HAL
open science

Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé : Caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier et évaluation environnementale

Julien Couvidat

To cite this version:

Julien Couvidat. Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé : Caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier et évaluation environnementale. Ingénierie de l'environnement. INSA de Lyon, 2015. Français. NNT : 2015ISAL0091 . tel-01368438

HAL Id: tel-01368438

https://theses.hal.science/tel-01368438v1

Submitted on 19 Sep 2016

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.

N° d'ordre 2015ISAL0091
Année 2015

Thèse

Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé : caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier et évaluation environnementale

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Formation doctorale
Science de l'Environnement Industriel et Urbain

École doctorale
École doctorale de Chimie de Lyon

Par
Julien COUVIDAT

Soutenance prévue le 13 octobre 2015 devant la Commission d'examen

Jury MM.

A. Laboudigue	Rapporteur	Mines ParisTech
Z. Lafhaj	Rapporteur	Ecole Centrale de Lille
C. Delolme	Examinateur	ENTPE
R. Gourdon	Examinateur	INSA de Lyon
C.M. Neculita	Membre invité	Université du Québec AT
M. Benzaazoua	Directeur de thèse	INSA de Lyon, Université du Québec AT
V. Chatain	Co-directeur de thèse	INSA de Lyon

Laboratoire de recherche : LGCIE-DEEP

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

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

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole 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
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium- UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : S. REVERCHON Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	M. Fabrice CORDEY Laboratoire de Géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode – Bureau 225 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.44.83.74 Sylvie.reverchon-pescheux@insa-lyon.fr fabrice.cordey@ univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** **http://www.ediss-lyon.fr** Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium – UCB Lyon 1 04 72 44 83 62 Insa : Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.11.90.13 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** **http://infomaths.univ-lyon1.fr** Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction 1er et. Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://mega.universite-lyon.fr** Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction 1er et. mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo*** **http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/** Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 isavonb@dbmail.com

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

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé par des métaux traces : caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier cimenté et étude de l'impact environnemental

Résumé

Le dragage de sédiments marins produit des millions de tonnes de déchets chaque année qu'il faut gérer durablement. Les deux sédiments étudiés, conservés dans des conditions anoxiques sous eau (sédiment brut), et oxiques soumis à l'altération naturelle (sédiment vieilli), présentent une contamination élevée en cuivre, plomb et zinc prépondérante surtout dans les fractions fines. Des phases réactives ont été identifiées telles que sulfures et matière organique, auxquelles le cuivre et le zinc sont en grande partie liés. Un dispositif expérimental innovant couplant un test de consommation d'oxygène à une colonne de lixiviation a été développé ; il a permis de mettre en évidence la réactivité des sulfures encore présent dans le sédiment vieilli malgré les conditions de stockage à l'air ambiant. La composante biologique a été étudiée également, à travers un test qualitatif mesurant l'impact des bactéries sulfo- et ferrooxydantes sur les paramètres pH et Eh des sédiments. Malgré l'importante concentration en carbonates conférant un pouvoir de neutralisation élevé, la communauté des bactéries neutrophiles sulfooxydantes a été capable d'abaisser le pH jusqu'à 4,5 – 5 unités.

Cette réactivité a été contrôlée en soumettant les sédiments à un traitement de stabilisation-solidification avec des liants hydrauliques. L'évaluation environnementale par des tests cinétiques en mini-cellules d'altération et des tests de lixiviation en monolithe a démontré la bonne stabilisation des éléments métalliques pour les deux sédiments. Leur valorisation en mortiers cimentés a donc été envisagée. L'étude de la résistance mécanique de la substitution du sable par les sédiments entiers a montré la mauvaise résistance mécanique. En revanche, après application d'un traitement d'enlèvement de la fraction fine contaminée, la résistance s'est montrée satisfaisante pour des applications non-structurantes et constitue ainsi une filière de traitement et de valorisation pertinente dans la gestion de sédiments.

Mots-Clés: sédiment de dragage marin – caractérisation minéralogique – sulfures – réactivité biogéochimique – valorisation – mortier cimenté – analyse environnementale

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Management of a dredged marine sediment contaminated by trace metal: biogeochemical reactivity assessment, valorization in cemented mortars and environmental assessment

Abstract

Millions of tons of sediments are dredged every year leading to a need for a sustainable management. Both studied sediments, stored in anoxic conditions under a layer of water (raw sediment), and in oxic conditions submitted to natural weathering (weathered sediment), showed high contamination of copper, lead and zinc, concentrated mainly in the finer fraction. Reactive phases such as sulfides and organic matter were observed, with which copper and zinc are partially linked. An innovative experimental set-up coupling an oxygen-consumption test with a column leaching test has been developed; this set-up highlighted the sulfides reactivity which is still occurring in the weathered sediment, despite years of natural aging. The biological component of this reactivity has been also studied, through a qualitative assessment of the impact of iron- and sulfur-oxidizing bacteria on pH and Eh of sediments. Although high amount of carbonates responsible for important neutralization potential were detected, bacterial community of neutrophilic sulfur-oxidizing bacteria has been able to lower the pH until 4.5 – 5 units.
This reactivity is controlled by submitting both sediments to a stabilization/solidification treatment with hydraulic binders. Environmental assessment with kinetic test in weathering cells and monolithic leaching test demonstrated that trace metals appear well stabilized for both sediments. Thus, their valorization in cemented mortars has been assessed. When total sediments were fully substituted to sand, they showed poor mechanical strength. However, when a sieving treatment for removing of the fine contaminated fraction was applied, the sediments mortars revealed good mechanical strength for use in non-structural applications. This research confirmed thus that the reuse of the coarser fraction of a marine sediment, raw or weathered, offered an efficient and interesting way of treatment and valorization.

Keywords: dredged marine sediment – mineralogical caracterization – sulfides – biogeochemical reactivity – valorization – cemented mortars – environmental assessment

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

«
Dieu pousse le joueur et le joueur la pièce.
Quel dieu derrière Dieu, débute cette trame
De poussière et de temps, de rêve et d'agonies ? »

(Jorge Luis Borgès, « L'Auteur », Echecs II)

«
N'est-il pas suffisant de contempler un jardin si magnifique sans avoir à croire en plus que des fées l'habitent ? »

(Douglas Adams, « Le guide du voyageur galactique »)

A ceux que nous aimons,

A la Raison,

Au Rêve.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Table des matières

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

TABLE DES MATIERES 3

INTRODUCTION GENERALE 11

CHAPITRE 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 21

1. Le dragage des sédiments 23
1.1 Typologie des sédiments 23
1.2 Problématique des sédiments de dragage 24
1.3 Réglementation sur le statut des sédiments de dragage 25
1.3.1 Classification 25
1.3.2 Gestion réglementaire 26

2. Genèse et constitution des sédiments marins 28
2.1 Formation des sédiments 28
2.2 Phase solide du sédiment 29
2.2.1 Phases minérales 29
2.2.2 Matière organique 31
2.3 Les interfaces du sédiment avec son milieu 32

3. Les différents contaminants des sédiments marins 32
3.1 Origines et dissémination 32
3.2 Deux grands types de polluants 33
3.2.1 La pollution organique 33
3.2.2 La pollution inorganique 34
3.3 La problématique des éléments traces métalliques 35

4. Mobilisation des éléments traces métalliques 36
4.1 Principaux mécanismes de fixation/rétention des contaminants métalliques 36
4.1.1 Adsorption de surface 37
4.1.2 Complexation 37
4.1.3 Précipitation et co-précipitation 38
4.2 Facteurs affectant la mobilité des éléments traces métalliques 38
4.2.1 Le pH 39
4.2.2 Le potentiel d'oxydoréduction 39
4.2.3 Force ionique et complexant 39

5. Influence de la réactivité biogéochimique dans la mobilité des ETM 40
5.1 Le cycle du soufre 40
5.1.1 Les espèces soufrées dans l'environnement 40
5.1.2 Formation de la pyrite 41
5.1.4 Cas de la pyrite framboïdale 43
5.1.4 Oxydation des sulfures 44
5.2 Généralités sur l'activité biologique 46
5.2.1 Effets sur la mobilisation des ETM 47
5.2.2 Effets sur l'immobilisation des ETM 48
5.3 Biogéochimie du soufre 49

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

5.3.1 Bactéries sulfato-réductrices (BSR) 49
5.3.2 Bactéries sulfo- et ferrooxydantes 50

6. Gestion des sédiments de dragage 51
6.1 Impact des modes de gestion traditionnels 51
6.1.1 Le rejet en milieu naturel 51
6.1.2 Evolution du sédiment hors de l'eau 52
6.1.3 Le stockage à terre 53
6.2 Filières de gestion 54
6.2.1 Intérêt d'un prétraitement 54
6.2.2 Traitement des sédiments contaminés 55
6.2.3 Filières de valorisation 56
6.3 Traitement aux liants hydrauliques 57
6.3.1 Propriétés des matrices liantes 57
6.3.2 Composition et réactivité du ciment Portland 58
6.3.4 Intérêt pour la valorisation en génie civil des sédiments traités 60

7. Bilan et orientation des travaux de recherche 61

8. Références 62

RESULTATS ET DISCUSSIONS 75

CHAPITRE 2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE 77

Contexte, objectifs et méthodes 79

Résumé 82

1. Introduction 83

2. Matériel et méthodes 84
2.1 Échantillonnage, conservation et traitement 84
2.2 Caractérisation des sédiments 84
2.2.1 Paramètres physico-chimiques 84
2.2.2 Minéralogie 86
2.2.3 Test de lixiviation en mini-cellule d'altération (MCA) 87

3. Résultats 87
3.1 Caractérisation physico-chimique 87
3.2 Caractérisation minéralogique 90
3.3 Tests de lixiviation en mini-cellules d'altération (MCA) 95

4. Discussion 97

5. Conclusion 99

6. Remerciements 100

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

7. Bibliographie **100**

A retenir **106**

CHAPITRE 3 EVALUATION DE LA REACTIVITE GEOCHIMIQUE **107**

Contexte, objectifs et méthodes **109**

A retenir **125**

CHAPITRE 4 EVALUATION DE LA REACTIVITE BIOGEOCHIMIQUE **127**

Contexte, objectifs et méthodes **129**

Abstract **131**

1. Introduction **131**

2. Materials and methods **134**
2.1 Sampling 134
2.2 Characterization of dredged sediments 134
2.2.1 Physicochemical parameters 134
2.2.2 Mineralogical analysis 135
2.2.3 Characterization with AVS-SEM procedure 136
2.2.4 Sulfate-reducing bacteria counts 136
2.2.5 Evaluation of the biogeochemical reactivity : qualitative assessment of aerobic iron- and sulfur-oxidizing bacteria activity 137

3. Results and discussion **138**
3.1 Physicochemical analysis 138
3.2 Results of XRD mineralogy 140
3.3 Characterization of sulfides with leaching AVS-SEM procedure 141
3.4 Assessment of anaerobic bacteria activity: SRB counts 142
3.5 Qualitative assessment of the biogeochemical reactivity of aerobic iron- and sulfur-oxidizing bacteria 143
3.5.1 Assessment of acidophilic iron-oxidizing (AIO) bacteria activity 143
3.5.2 Assessment of acidophilic sulfur-oxidizing (ASO) bacteria activity 145
3.5.3 Assessment of neutrophilic sulfur-oxidizing (NSO) bacteria activity 146
3.5.4 Evaluation of the activity of aerobic bacteria 148
3.6 General discussion of results 149

4. Conclusion **150**

5. Acknowledgements **150**

6. References **151**

A retenir **155**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

CHAPITRE 5 EVALUATION ENVIRONNEMENTALE D'UN TRAITEMENT AUX LIANTS HYDRAULIQUES 157

Contexte, objectifs et méthodes 159

Abstract 161

1. Introduction 162

2. Material and methods 164
2.1. Aggregates and hydraulic binders 164
2.2. Mortar preparation and conditioning 164
2.3. Sediment and mortar characterization 165
2.3.1. Aggregate and hydraulic binder characterization 165
2.3.2. Mortar characterization 166
2.4. Kinetic tests 167
2.4.1. Weathering cells 167
2.4.2. Monolith leaching test (MLT) 167

3. Results and discussion 168
3.1. Sediment and mortars ingredients characterization 168
3.2. Mortar samples characterization 170
3.2.1. Mortars microstructure investigation 170
3.2.2. Mineralogical characterization of mortars 171
3.3. Environmental behavior of the mortars 175
3.3.1. Evolution of porewater chemistry during mortars curing 175
3.3.2. Weathering cell tests 177
Fig. 9 Evolution of cumulative concentrations of copper (a) and lead (b) 181
3.3.3. Monolith leaching tests 181
3.3.4. Comparison of copper and lead releases 184

4. Conclusion 185

5. Acknowledgment 186

6. Conflicts of interest 186

7. References 186

A retenir 192

CHAPITRE 6 ETUDE DE LA VALORISATION EN MORTIERS CIMENTES 193

Contexte, objectifs et méthodes 195

Abstract 196

1. Introduction 198

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

2. Material & methods **199**
2.1 Aggregates and hydraulic binders 199
2.2 Granulometric chemistry study 200
2.3 Mortar preparation and conditioning 200
2.4 Sediment and mortar characterization 201
2.4.1 Aggregate and hydraulic binder characterization 201
2.4.2 Mortar characterization 202
2.4.3 Mechanical testing 203

3. Results **203**
3.1 Granulometric chemistry study of total sediments 203
3.2 Sediment and mortar components characteristics 204
3.3 Mechanical behavior of the mortars 206
3.3.1 Total sediment 208
3.3.2 Processed sediment 208
3.4 Mortar characterization 208
3.4.1 Microstructures 208
3.4.2 Mineralogical characterization 210
3.4.3 Thermal analysis 213
3.4.4 Porewater analysis 215

4. Discussion **215**

5. Conclusion **218**

6. Acknowledgments **218**

7. References **219**

CONCLUSION GENERALE – SYNTHESE ET PERSPECTIVES ... **225**

Synthèse **227**
Des sédiments contaminés potentiellement réactifs 227
Gestion par traitement et valorisation 235

Perspectives **242**

Références **245**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

L'Europe possède une des façades maritimes les plus développées au monde, avec ses 1 200 ports commerciaux en activité sur ses 70 000 kilomètres de côte. Ces infrastructures portuaires jouent un rôle économique essentiel concernant les transports de marchandises ; elles assurent 74 % des arrivages en provenance de l'extérieur de l'Union Européenne (EU), et 37 % du fret intra-communautaire[1]. Au cours des siècles, la croissance des échanges a développé, sur leur lieu-même, un tissu industriel important. Ainsi, les ports accueillent de nombreuses activités industrielles le plus souvent relatives aux matières premières et marchandises qui y transitent : raffineries, industries chimiques, sites de carénage des navires… Ce dynamisme économique génère de fortes activités de production, de transport et d'entretien. Ces activités sont à l'origine d'une importante dissémination de composés anthropiques potentiellement nocifs pour l'environnement et la santé humaine ; une telle contamination se dépose par la suite dans la couche superficielle des fonds marins portuaires. De ce fait, on considère que les sédiments à l'interface de la colonne d'eau constituent le réceptacle final des pollutions, puisqu'ils reçoivent à la fois les flux aériens et terrestres mais surtout fluviaux lorsque les ports se situent à l'embouchure d'un fleuve (Figure 1). Les types de polluants sont divers ; ils dépendent notamment du bassin-versant ainsi que des émissions locales. Les concentrations accumulées, du fait du rôle intégrateur des sédiments, peuvent alors atteindre des seuils préoccupants pour la vie marine, l'environnement local et les activités humaines proches que celles-ci soient de loisir ou professionnelles, telle la pêche ou l'élevage.

L'entretien régulier des ouvrages portuaires nécessite le dragage des sédiments naturellement accumulés afin de conserver le tirant d'eau, nécessaire au passage des embarcations. Ce processus engendre une grande quantité de déchets minéraux potentiellement contaminés. Jusqu'alors, ceux-ci étaient rejetés en mer. Or des conventions internationales ou régionales – telles que la C*onvention de Londres* (1975), la *Convention OSPAR* (2009)[2], ou des réglementations nationales comme le *Code l'Environnement* en France[3], ou encore des recommandations comme celles issues du *Grenelle de la mer* – conditionnent dorénavant les rejets en mer, selon ce qui pénalise le moins l'environnement. Ainsi, la gestion des sédiments de dragage à terre est devenue une obligation pour nombre d'installations portuaires. Rien qu'en France, ces

[1] « Ports maritimes européens à l'horizon 2030: les défis à venir », mémo de la CE du 23 mai 2013, http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-13-448_fr.htm
[2] "OSPAR guidelines for the management of dredged material", 2009
[3] Voir en particulier l'article R-214-1

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

dragages représentaient près de 18,6 millions de tonnes de sédiments marins (en poids sec) en 2010, et 33,56 millions de tonnes en 2009 (Le Guyader, 2013). Actuellement, la législation européenne ne fait que préciser le statut réglementaire de ces sédiments qui, une fois sortis du milieu marin, sont considérés comme des déchets[4]. Hormis ce cadre réglementaire limitant les rejets en mer, la réglementation actuelle souffre d'un vide juridique certain quant à la gestion des sédiments de dragage. De même, elle tend de plus en plus à favoriser une gestion intégrée et durable de ces sédiments.

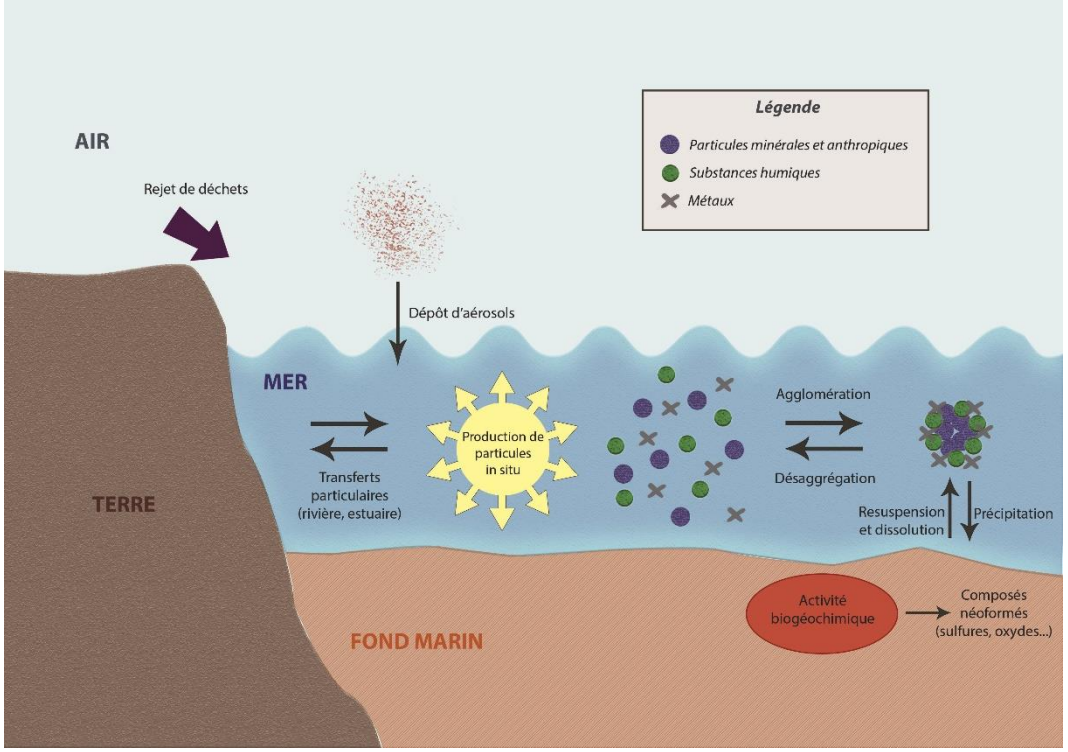


Figure 1 Dynamique des contaminants entre les différents réservoirs

La notion de développement durable, apparue dans les années 70 après le Club de Rome (Meadows et al., 1972), insiste sur la nécessité de réduire l'utilisation des ressources naturelles. D'autre part, depuis la seconde guerre mondiale, la réutilisation de ce qui constitue au sens commun des déchets, se développe, et ce, par nécessité économique ou pour pallier au manque de

[4] Directive-cadre 2008/98/CE

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

matières premières. Le développement durable consiste avant tout à limiter l'exploitation des ressources naturelles, et à réduire le stockage et la destruction de matières jusqu'alors considérées comme « déchets ultimes » – opérations ayant un coût économique et environnemental négatif.

Ainsi, la gestion hors d'eau de ces sédiments de dragage représente un enjeu environnemental et économique majeur. Caractériser ces sédiments s'avère essentiel afin d'appliquer une solution de gestion efficiente prenant en compte la diversité de nature et de concentration des contaminants accumulés. Jusqu'à maintenant, l'alternative au rejet en mer était le stockage à terre, si possible dans un centre de stockage surveillé lorsque le sédiment était contaminé et répondant à des critères établis par la réglementation[5]. Seulement, une telle installation s'avère fort coûteuse et réclame une surveillance sur le long terme. De plus, son coût augmente avec les distances d'acheminement des sédiments, dues à la raréfaction des espaces de dépôt et de stockage. Des solutions alternatives doivent alors être développées pour faire face au défi que représentent les sédiments pollués. Souvent mises en place de manière locale, des filières de réutilisation des sédiments, dépendantes de la qualité de ce dernier, existent, tels le remplissage de cavités, le rechargement de plages, la création ou restauration de zones humides, etc (Perrodin et al., 2014; Peterson et al., 2014; Xu et al., 2014). La réutilisation de tout ou partie des matrices sédimentaires est aussi encouragée, telle quelle ou après prétraitement/traitement, que ce soit en tant que matériau de couverture dans les ouvrages de traitement confinés, en tant que matière première secondaire remplaçant en partie l'argile dans la fabrication de briques, ou encore en tant que granulats dans le génie civil (Di Emidio et al.; Dubois et al., 2011; Samara et al., 2009).

Les initiatives de gestion inspirées d'une démarche de développement durable fleurissent donc ces dernières années[6]. La recherche et le développement de nouveaux usages de valorisation des déchets participent à un effort collectif nécessaire, celui de la réduction des volumes de déchets finaux. C'est de plus une solution qui ouvre la voie à des matériaux alternatifs qui permettent d'économiser des matières premières qui se raréfient, ou dont la facilité d'accès et l'abondance diminuent tandis qu'augmente leur coût économique et écologique. Cependant, la valorisation potentielle d'un déchet doit rencontrer un

[5] Admission réglementée par l'arrêté du 30/12/2002 relatif au stockage des déchets dangereux

[6] Quelques initiatives ont été publiées dans des grands quotidiens ces dernières années, montrant l'enjeu économique important que cela représente. Voir par exemple dans Ouest France Entreprises : « Manche. Des sédiments marins pour construire les routes » (30/05/2013) ou encore « A Golfe-Juan, les bactéries remplaceront le dragage » (19/02/2014)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

usage pour être économiquement favorable et durable. Elle doit aussi bien entendu être avantageuse au niveau environnemental.

La gestion de ces sédiments de dragage revêt donc une importance environnementale, mais aussi sociétale et économique. Les nouvelles réglementations et la sensibilisation des populations aux enjeux écologiques poussent les gestionnaires d'ouvrages potentiellement générateurs de déchets, à chercher des solutions innovantes. Le rejet en mer, pratique séculaire dans le domaine des sédiments de dragage, est voué à diminuer drastiquement. Des cas extrêmes, comme celui du rejet de sédiments de dragage dans la grande barrière de corail, mobilisent des organismes internationaux tel l'UNESCO. Ces cas poussent aussi des gouvernements, jusque-là complaisants, à agir pour protéger ces milieux déjà dégradés et toujours en danger[7]. De même, le stockage à terre non protégé, que ce soit dans l'attente d'un traitement ou d'une solution de valorisation, s'avère non seulement dangereux mais aussi mal perçu, à juste titre, par la population alentour.

Dans ce contexte, des filières alternatives doivent être développées. Or la complexité des sédiments représente un défi scientifique quant à leur incorporation dans des schémas de gestion. Majoritairement minéraux, les sédiments comportent aussi d'importantes quantités de matière organique plus ou moins mature, ainsi qu'une grande diversité de contaminants tant métalliques qu'organiques ou organométalliques, et également des phases minérales réactives telles, entre autres, les sulfures métalliques. Une riche activité microbiologique autochtone interagit de surcroît avec ces paramètres, et influe sur la spéciation des contaminants, sur leur biodisponibilité ou leur mobilité. Par conséquent, loin d'être un substrat inerte, ces sédiments de dragage possèdent une substantielle réactivité biogéochimique responsable de l'oxydation de la matière organique et/ou des sulfures. Ces réactions peuvent ensuite être à l'origine de la dispersion directe et/ou indirecte des contaminants présents vers le sol sous-jacent et les aquifères. De plus, la composition des sédiments conditionne l'efficacité de leur valorisation. Ainsi, la caractérisation d'un sédiment de dragage est un prérequis à tout établissement d'une méthodologie de gestion, et en particulier pour envisager une potentielle réutilisation.

C'est dans cette problématique que s'inscrit ce travail de thèse ; celui-ci propose une méthodologie de gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé, avec une formulation en mortier avec des liants hydrauliques. L'objectif est donc d'évaluer son potentiel de valorisation en génie civil, en

[7] Le monde, « La Grande Barrière de corail bientôt débarrassée des déchets de dragage », 24/01/2015.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

substitution du sable dans des mortiers cimentés. Pour atteindre cet objectif, une caractérisation approfondie multidisciplinaire (biogéochimique) du sédiment de dragage dans une filière de valorisation potentielle a ainsi été réalisée. Elle est présentée et développée dans les différents chapitres du présent manuscrit.

Un état de l'art synthétique a tout d'abord été réalisé concernant la problématique des sédiments de dragage contaminés, leur réactivité, et les principales filières de gestion. Il est présenté dans le premier chapitre, avec une attention particulière sur le cycle du soufre et son impact sur les contaminants métalliques.

La partie « Résultats et discussion » de la thèse est ensuite composée de cinq chapitres, incluant chacun un article scientifique. Cette partie s'ouvre avec le deuxième chapitre, qui comprend l'article concernant la caractérisation physico-chimique et minéralogique des deux sédiments étudiés. Sa contamination organique et inorganique a ainsi été appréhendée, tout comme la présence de phases potentiellement réactives, les sulfures métalliques en particulier.

Le troisième chapitre présente un outil innovant permettant de caractériser la réactivité de matériaux sulfurés (tels que les sédiments étudiés) en adaptant, en transposant et en couplant un pilote de consommation d'oxygène avec une colonne de lixiviation. Le pilote de consommation d'oxygène utilisé est à la base employé dans le domaine minier, et permet d'évaluer sur un critère physico-chimique simple le potentiel d'oxydation d'un matériau réactif. En lien avec le chapitre précédent, trois métaux traces ont été suivis : le cuivre, le plomb et le zinc.

Le quatrième chapitre apporte, lui, un éclairage sur la contribution microbiologique à la réactivité, et ce, via des tests qualitatifs qui permettent d'estimer l'impact de populations autochtones sulfo- et ferrooxydantes, sur la base de paramètres physico-chimiques de première importance : le pH et le potentiel d'oxydo-réduction. La présence de bactéries sulfato-réductrices a également été analysée.

Le cinquième chapitre est, pour sa part, consacré à l'évaluation environnementale d'un traitement aux liants hydrauliques. Deux tests cinétiques sont utilisés pour estimer l'efficacité du traitement, notamment sur les trois métaux traces suivis avec le pilote de réactivité. Le test en cellules humides est un essai agressif couramment utilisé dans le domaine des rejets miniers, tandis que le test de lixiviation sur monolithe permet d'apprécier les mécanismes et la cinétique de relargage des éléments.

Le sixième chapitre comporte une étude portant sur la faisabilité de la réutilisation de sédiments marins entiers et traités par tamisage (en tant que substituts totaux du sable dans des mortiers cimentés). Les performances mécaniques des mortiers ont été évaluées, ainsi que leur minéralogie.

Enfin, une discussion générale synthétisant les principaux résultats obtenus au cours de la thèse est présentée en conclusion de ce manuscrit. Elle

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

propose notamment une méthodologie de gestion intégrée des sédiments de dragage, ouvrant de nombreuses perspectives d'application dans ce domaine.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

Di Emidio G, Verastegui Flores D, Bezuijen A. Reuse of dredged sediments for hydraulic barriers: heavy metal adsorption and hydraulic conductivity improvement through polymers. Engineers Australia, pp. 423-430.

Dubois V, Zentar R, Abriak N-E, Grégoire P. Fine sediments as a granular source for civil engineering. European Journal of Environmental and Civil Engineering 2011; 15: 137-166.

Le Guyader C. Enquête "Dragage 2010" - Synthèse des données. In: CETMEF, editor. CETMEF, Margny Lès Compiègne, 2013, pp. 36.

Meadows DH, Meadows DL, Randers J, Behrens III WW. The Limits to Growth: New York: New American Library, 1972.

Perrodin Y, Donguy G, Emmanuel E, Winiarski T. Health risk assessment linked to filling coastal quarries with treated dredged seaport sediments. Science of the Total Environment 2014; 485: 387-395.

Peterson CH, Bishop MJ, D'Anna LM, Johnson GA. Multi-year persistence of beach habitat degradation from nourishment using coarse shelly sediments. Science of the Total Environment 2014; 487: 481-492.

Samara M, Lafhaj Z, Chapiseau C. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. Journal of Hazardous Materials 2009; 163: 701-710.

Xu K, Sanger D, Riekerk G, Crowe S, Van Dolah RF, Wren PA, et al. Seabed texture and composition changes offshore of Port Royal Sound, South Carolina before and after the dredging for beach nourishment. Estuarine, Coastal and Shelf Science 2014; 149: 57-67.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 1
Synthèse bibliographique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

1. Le dragage des sédiments

1.1 Typologie des sédiments

La définition couramment acceptée des sédiments est celle d'un dépôt de particules provenant de l'altération ou de la désagrégation de roches, et de la précipitation de matières en suspension en transit dans la colonne d'eau (Lesven, 2008; Ramaroson, 2008).

Le dragage de sédiment est une problématique récurrente des ouvrages en eau. Ces derniers, de par leur fonction ou leur nature, possèdent des zones de moindre turbulence ou les particules sédimentent naturellement. Pour les gestionnaires de zones aquatiques, ports ou fleuves par exemple, le dragage de ces sédiments accumulés naturellement constitue l'une des activités d'entretien les plus courantes. Indispensable pour assurer le fonctionnement des ouvrages concernés, le dragage consiste à dégager les couches superficielles du sol pour rétablir une profondeur suffisante et/ou la performance initiale de la fonction réalisée par ce dernier. Il peut également être réalisé pour enlever des sédiments considérés comme contaminés (Voir par exemple le rapport final du BRGM « Etat des lieux sur la pollution des fleuves par les PCB dans le monde - Actions des pouvoirs publics - Exemples de décontamination », BRGM/RP-55835-FR, 2007).

Selon leur origine, nous pouvons classer les sédiments de dragage en 3 grandes catégories :

- Les sédiments marins
- Les sédiments continentaux
- Les sédiments issus de l'assainissement pluvial, ou sous-produits de l'assainissement (SPAss)

En effet, de nombreux ouvrages nécessitent un entretien plus ou moins régulier pour maintenir leur bon fonctionnement. Les sédiments marins sont issus du dragage des ports et estuaires, tandis que les sédiments continentaux peuvent provenir du dragage de voies d'eau continentales de type fleuves ou canaux de navigation, ou d'ouvrages industriels comme les barrages hydroélectriques, dont leur fonction de rétention de l'eau les amène à accumuler de grandes quantités de sédiments. Les SPAss sont dragués depuis les ouvrages de gestion de l'assainissement pluvial comme les bassins de rétention ou d'infiltration en zones urbaines. Ainsi, la grande variété d'environnement provoquant l'accumulation de sédiments induit des différences dans les caractéristiques physico-chimiques, ou minéralogiques, de ces différents types

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

de sédiments. Dans cette synthèse bibliographique, nous nous focaliserons particulièrement sur le cas des sédiments de dragage marins.

1.2 Problématique des sédiments de dragage

Les ports, comme les fleuves, canaux ou bassins d'assainissement pluvial, sont des lieux privilégiés pour la sédimentation. Les ports situés en embouchure des fleuves notamment sont particulièrement concernés par cette problématique. Les opérations d'entretien indispensables entraînent en France ou de par le monde le dragage de millions de tonnes de sédiments chaque année. De fait, la gestion de ces boues de dragage devient une problématique importante des gestionnaires de ports, de voies navigables ou de bassins techniques, tant publics que privés. La production annuelle de la France seule est de ce fait déjà relativement importante en termes de volumes dragués, puisqu'on l'estime à environ 50 millions de m3 annuels (Rapport final du groupe 11 du Grenelle de la mer, « Sédiments de dragage », juin 2010). Plus précisément, le dragage de sédiments marins en France a constitué en 2009 une quantité annuelle moyenne de 18.6 millions de tonnes (en poids sec), et 33,56 millions de tonnes en 2008, dont 80% sont attribués aux 7 Grands Ports Maritime : Dunkerque, le Havre, Rouen, Nantes, la Rochelle, Bordeaux, Marseille) (Le Guyader, 2013; Raujouan, 2010). De tels volumes entraînent de fortes contraintes de gestion, soutenues par une évolution de la réglementation limitant les pratiques néfastes et favorisant des solutions qui pénalisent le moins l'environnement.

En ce qui concerne le dragage proprement dit, différentes techniques sont utilisées selon la nécessité de limiter la remise en suspension des particules dans la colonne d'eau. En général, les techniques les plus précises sont les moins économiques. On distingue particulièrement :

- dragage en eau : ne sert qu'à la remise en suspension des sédiments, non adaptées à la sortie d'eau ;
- dragage hydraulique : technique utilisant des pompes centrifuges, remise en suspension moyenne à élevée, bon rendement pour des quantités importantes et teneur en eau importante des produits excavés ;
- dragage mécanique : action d'un outil (pelle, godet…) pour prélever, remise en suspension faible à moyenne, teneur en eau peu modifiée, rendement faible ;
- dragage pneumatique : le sédiment est dragué à l'aide de pompes à air comprimé, remise en suspension faible, teneur en eau faible, rendement moyen ;
- d'autres systèmes plus spécifiques au dragage environnemental ont été développés, permettant de limiter la remise en suspension au maximum, au prix d'un rendement souvent réduit.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

1.3 Réglementation sur le statut des sédiments de dragage

1.3.1 Classification

Au niveau européen, la directive-cadre 2008/98/CE émise par l'Union européenne définit comme un déchet « toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire » (Art. 3-1). Selon cette directive, les sédiments sont donc considérés comme des déchets. Cette directive a été transposée dans le droit français avec l'ordonnance n° 2010-1579 du 17 décembre 2010, et intégrée dans le Code l'Environnement, qui regroupe pour la législation française les dispositions concernant le droit de l'environnement. On retrouve les principales dispositions de cette directive-cadre dans les articles L541-1 à L541-3.

Concernant la réglementation proprement dite, et l'évaluation de la dangerosité, le décret français n°2002-540 du 18 avril 2002 reprend la décision de la commission européenne (CE) du 3 mai 2000 (2000/532/EC) relatif à la classification des déchets et attribuant un code à chaque type de déchet en fonction de son origine. Ce texte, et la nomenclature qu'il fait des déchets, est repris quasiment à l'identique dans le Code de l'Environnement à l'annexe II de l'article R541-8. Les sédiments de dragage apparaissent aux rubriques 17 05 05* pour les « boues de dragage contenant des substances dangereuses » et 17 05 06 pour les « boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17 05 05 », dans des catégories dites « miroir ». L'astérisque correspond à une catégorie de déchet dangereux.

Afin de classer le déchet comme dangereux ou non, une liste de 15 critères de dangerosité (classification H15) est proposée dans l'annexe I de l'article 541-8 du Code l'Environnement. L'ensemble de ces critères ne s'appliquent pas forcément aux sédiments de dragage. Parmi ceux-ci, le point H14 relatif à l'écotoxicité, définit comme « substances et préparations qui présentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement », peut s'appliquer dans le cadre de la gestion des sédiments, de même que le point H15 pouvant concerner les produits de lixiviation qui auraient une des propriétés énumérées dans les 14 autres points. Cependant, en l'absence de seuils réglementaires ou de méthodes d'évaluation, la classification ne possède qu'une portée réglementaire limitée. De plus, il appartient au gestionnaire de déterminer si le déchet entre dans la catégorie « déchet dangereux », malgré ces vides réglementaires ; ce point est précisé dans la circulaire du 4 juillet 2008 relative à la procédure concernant la gestion des sédiments lors de travaux ou d'opérations impliquant des dragages ou curages maritimes et fluviaux. De fait, près de 80% des déchets dangereux sont classifiés selon ce critère H14, malgré l'absence de réglementation (Bazin et al., 2008).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

1.3.2 Gestion réglementaire

Le droit français a récemment intégré la problématique des sédiments et boues de dragage de façon préliminaire dans l'arsenal législatif à travers la promulgation de la loi, incitative mais non contraignante, dite « Grenelle de l'environnement I ». Dans l'article 46 (Titre III, chapitre II « Les déchets »), le texte précise que :

« Pour atteindre [les] objectifs [de réduction des déchets], outre la rénovation de certaines réglementations de protection de l'environnement dans le domaine des déchets, l'Etat mettra en œuvre un dispositif complet associant : […] g) Un cadre renforcé pour la gestion de proximité de déchets spécifiques : mâchefers, boues de station d'épuration et de coincinération, bois traités, sédiments de dragage et curage ; »

De plus, l'un des 18 comités opérationnels mis en place au sein du « Grenelle de la mer » avait pour thématique les « Sédiments de dragage ». Ce groupe de travail était formé principalement afin de réfléchir aux évolutions possibles de la gestion actuelle des sédiments de dragage marins (issus du dragage des ports par exemple), pour l'instant divisée en deux cas les plus courants : immersion des sédiments les moins contaminés, ou stockage à terre.

L'immersion en mer de déchets contaminés est l'objet de plusieurs conventions, ratifiées par certains états seulement, au regard de la zone d'application. La convention de Londres de 1972 réglemente la gestion en mer des sédiments contaminés (Convention pour la prévention de la pollution des mers résultant de l'immersion de déchets et autres matières : gestion des sédiments contaminés). Elle est ratifiée par 78 états, dont la France. Celle-ci a depuis lors été actualisée par la Convention de Londres de 1996 qui instaure le principe de liste inverse en ce qui concerne les immersions en mer : toutes substances non inscrites sur la liste sont interdites d'immersion. On retrouve sur cette liste les sédiments de dragage. A une échelle plus régionale, *La Convention de Paris pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est* (convention OSPAR) du 22 septembre 1992 fixe des lignes directrices visant à réduire et supprimer la pollution par immersion de substances. Elle précise que les « matériaux de dragage » font partis des substances autorisées, pour peu que ceux-ci répondent aux critères et procédures adoptées par les parties contractantes. Cette convention regroupe essentiellement des pays du Nord de l'Europe et est également ratifiée par la commission européenne. Enfin, la convention de Barcelone est une convention similaire à la convention OSPAR circonscrite à la zone Méditerranée. Elle suit en grande partie les mêmes lignes directrices que cette dernière, notamment en ce qui concerne les sédiments de dragage.

L'immersion des déchets est réglementée au niveau national par les articles 214-1 à 214-6 du Code de l'Environnement. Cette procédure nécessite une déclaration préalable, et une autorisation de la préfecture. L'autorisation est assujettie à l'arrêté du 09 aout 2006 qui fixe des seuils pour apprécier la qualité des eaux et sédiments et remplace l'arrêté du 14 juin 2000 qui était relatif de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

façon spécifique aux sédiments marins et estuariens. Ces seuils, définis à l'article 1, permettent d'évaluer l'impact du rejet sur le milieu récepteur à partir de données sur un certain nombre de contaminants (Tableau I-1 et I-2) :

Tableau I-1 Niveaux relatifs aux éléments traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

Éléments traces	Niveau N1	Niveau N2
Arsenic	25	50
Cadmium	1,2	2,4
Chrome	90	180
Cuivre	45	90
Mercure	0,4	0,8
Nickel	37	74
Plomb	100	200
Zinc	276	552

Tableau I-2 Niveaux relatifs aux composés traces (en mg/kg de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

	Niveau N1	Niveau N2
PCB totaux	0,5	1
PCB congénère 28	0,025	0,05
PCB congénère 52	0,025	0,05
PCB congénère 101	0,05	0,1
PCB congénère 118	0,025	0,05
PCB congénère 138	0,050	0,10
PCB congénère 153	0,050	0,10
PCB congénère 180	0,025	0,05
TBT	0,1	0,4

Les conditions d'utilisation de ces seuils sont définies dans la circulaire jointe à l'arrêté du 14 juin 2000 :

- si les teneurs des éléments en présence sont inférieures à la valeur seuil N1, l'impact est jugé neutre ou négligeable, et l'immersion du sédiment pourra être autorisée ;
- si les teneurs sont entre les seuils N1 et N2, une étude complémentaire peut s'avérer nécessaire pour estimer le potentiel d'atteinte, dépendamment du niveau et de la nature du dépassement, et du projet considéré ;
- au-delà du niveau N2, une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices notables laissent présager un impact potentiel négatif de l'opération.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Lorsque l'immersion n'est pas possible, la gestion à terre est nécessaire. En tant que déchet, cette gestion peut se faire dans une décharge selon la décision n° 2003/33/CE du 19/12/02 qui établit des critères et des procédures d'admission dans les décharges, et notamment des valeurs-seuils pour des essais de percolation et lixiviation qui permettent de classer les déchets en 3 catégories (inerte, non-dangereux et dangereux). Cependant, le stockage pose non seulement le problème de l'espace nécessaire au stockage, mais aussi celui qu'il est économiquement défavorable. Le déchet a besoin d'être déplacé, et actuellement les zones de stockage diminuent donc les temps de transports augmentent de même que le coût, il est stocké pour un temps long, et il demande une surveillance pour ne pas impacter l'environnement. Ainsi, cette solution est-elle de moins en moins envisagée.

2. Genèse et constitution des sédiments marins

2.1 Formation des sédiments

D'un point de vue géologique, on considère le sédiment comme un matériau issu de l'érosion des roches, transporté par un cours d'eau ou par les vents, qui s'accumule dans des bassins de sédimentation et qui à la suite d'une transformation diagénétique devient une roche sédimentaire (Schneider, 2001). Les particules qui le composent peuvent provenir de 4 sources différentes :

- une source terrigène, c'est-à-dire dont les particules proviennent de l'érosion des surfaces émergées, et qui peuvent être transportées par ruissellement, par voie aérienne, ou dans les eaux fluviales ;
- une source endogène, soit des particules issues du milieu où s'effectue la sédimentation, c'est notamment le cas des débris organiques ou inorganiques de la faune et de la flore autochtone ;
- les particules issues de la néoformation, par altération, transfert ou précipitation dans le bassin de sédimentation, ou à l'intérieur du sédiment ;
- une source anthropique, qui concerne les rejets industriels, urbains, ou agricoles, riches en matière organique, en micropolluants, en métaux et en matière en suspension. Les activités portuaires notamment peuvent être également une importante source de contamination.

Ainsi, la composition d'un sédiment est complexe et dépend en grande partie d'une part du bassin versant, des contributions indigènes et de l'hydrodynamisme local, pouvant brasser ou ramener des particules d'un bassin proche.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2 Phase solide du sédiment

Les sédiments sont composés des 3 phases physiques : une phase solide minérale et organique, une phase liquide composée des eaux interstitielles et une phase gazeuse. Les principaux constituants de la phase solide responsables des formations superficielles peuvent être tant minéraux qu'organiques. Les minéraux primaires sont le fruit de la désagrégation des matériaux originels : silicates, carbonates, argiles notamment. Les minéraux secondaires, ou minéraux néoformés, sont le fruit de solutions à l'équilibre ou légèrement sursaturées (Jamagne and Eimberck, 2008) : argiles néoformés, oxyhydroxydes de Fer, sels de redistribution (carbonates, sulfates, chlorures…), complexes organo-argileux, ou sulfures par exemple. On trouve également de la matière organique (MO) constituée de débris de plantes ou d'animaux, sous des formes plus ou moins décomposées. Il faut également tenir compte des matériaux anthropiques que l'on peut retrouver également en quantités variables dans les couches sédimentaires marines superficielles : polymères, verres, objets métalliques, tissus, etc…

2.2.1 Phases minérales

Parmi les minéraux que l'on retrouve majoritairement dans les sédiments, on notera le quartz, le feldspath, les carbonates et les argiles (Deconinck and Chamley, 2011). Les phases les plus réactives, à même d'influencer la mobilité des contaminants inorganiques, sont les argiles, les carbonates, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse et les sulfures.

En pédologie, les argiles sont une classe de particules dont le diamètre n'excède pas 2 µm. en minéralogie, ce terme désigne spécifiquement une classe de minéraux composés de silicates d'aluminium hydratés appartenant à la famille des phyllosilicates. Cette appellation provient de leur structure cristalline organisée en feuillets. Construites par l'assemblage alternatif de couches tétraédriques $[SiO_4]^{4-}$ et de couches octaédriques $[Al(OH)_6]^{3-}$ reliées entre elles, ces empilements crées des feuillets espacés de quelques Angströms où peuvent se loger divers cations par complexation de surface du fait de la présence de charge négative sur les feuillets (Figure I-1). La distinction entre ces diverses argiles se fait notamment sur l'arrangement et le nombre de ces couches (Chamley, 2013). Ce type de structure en couches successives leur confère des propriétés particulières, et notamment une grande surface spécifique (variable suivant les types d'argiles) offrant une importante interface d'échanges avec les polluants (Marot, 1997). Les phyllosilicates peuvent ainsi piéger des cations métalliques, ou les relarguer suivant les conditions environnantes.

Les carbonates sont couramment retrouvés dans les sédiments. Ceux-ci jouent un rôle important dans les processus de sorption/désorption qui ont lieu au sein des sédiments du fait que leur équilibre de dissolution contrôle partiellement le pH à travers un effet tampon de l'acidité/basicité. De plus, les phases carbonatées sont susceptibles de fixer directement un certain nombre d'ions métalliques en précipitant sous forme de carbonates ou

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

d'hydroxycarbonates (Blanchard, 2000; Lions, 2004; Loustau Cazalet, 2012; Ramaroson, 2008). Les principaux carbonates rencontrés sont la Calcite $CaCO_3$ et la Dolomite $CaMg(CO_3)_2$, ainsi que l'aragonite, un polymorphe de la calcite produit par les organismes marins (huîtres, moules, coquillages…).

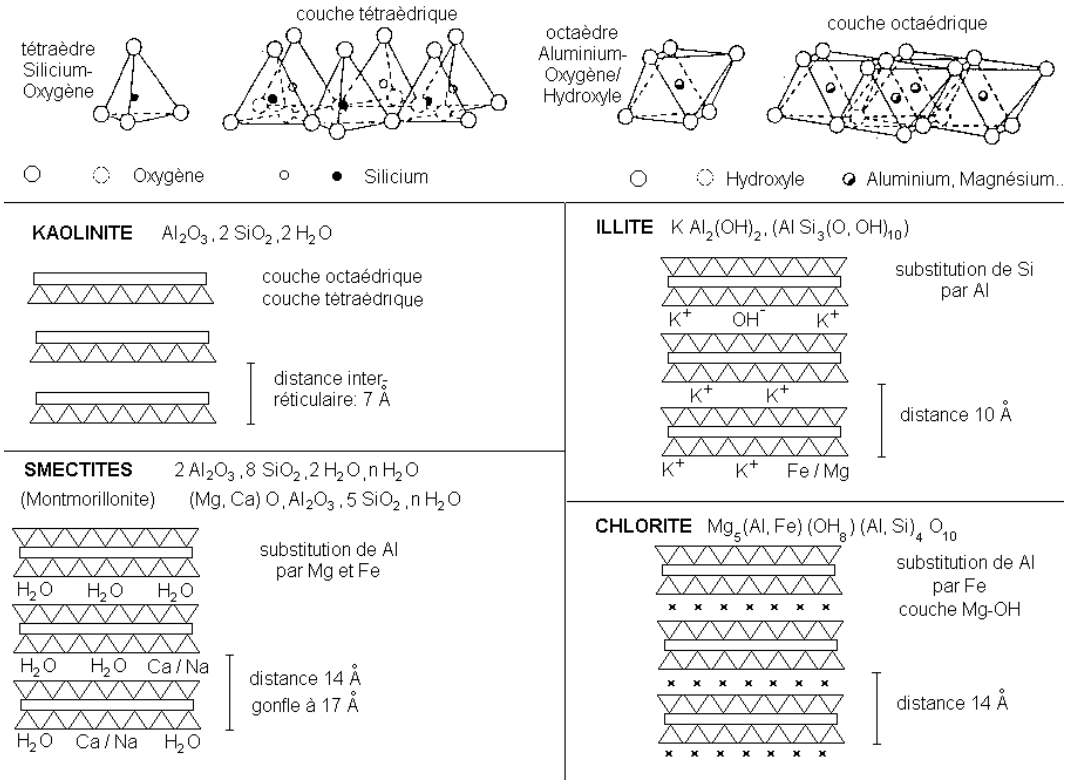


Figure I-1 Représentation des différentes structures rencontrées dans les argiles (Lions, 2004)

De manière générale, les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes sont fortement présents dans la lithosphère (Calvet, 2003). Principalement formés de fer, d'aluminium ou de manganèse, ils abondent dans la fraction inférieure à 2 µm. La présence de groupement de surface –OH leur confère des propriétés acido-basiques impliquées dans des mécanismes d'adsorption de cations métalliques (Hamieh, 1997; Lions, 2004). Cette propriété fait des oxyhydroxydes l'un des éléments minéraux principaux contrôlant la mobilité des contaminants inorganiques (Alloway, 2012; Stephens et al., 2001).

Les sulfures constituent l'une des principales phases réactives des sédiments marins. Ils sont essentiellement insolubles, et formés par réduction en milieu anaérobie des ions sulfates. Ainsi, de par la grande affinité des sulfures avec certains ETM (Fe, Zn, Pb…) (Isaure, 2001; Tack et al., 1996), la précipitation/oxydation des sulfures est l'une des clés du contrôle de la mobilité des polluants métalliques (Loustau Cazalet, 2012).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2 Matière organique

La matière organique (MO) désigne les composés hydrocarbonés naturels ou anthropiques autres que les organismes vivants (Filella, 2009). La MO peut avoir une origine tant autochtone, produite par les organismes vivants ou en décomposition, ou allochtone, provenant des apports fluviaux, des eaux de ruissellement ou des rejets anthropiques (Pernet-Coudrier, 2010). Ubiquiste, elle présente une très grande variété de compositions chimiques due aux nombreuses combinaisons naturelles et aléatoires, de taille ou de forme physique (Figure I-2). On distingue couramment la matière organique particulaire de la matière organique dissoute par filtration à 0.45 µm (Azam and Malfatti, 2007; Filella, 2009). Une phase colloïdale fait l'interface entre les deux, et réunit des acides humiques, des complexes organométalliques, des complexes organo-minéraux (complexes argilo-humiques par exemple), ainsi que des bactéries et des virus (Scribe and Irace, 1997).

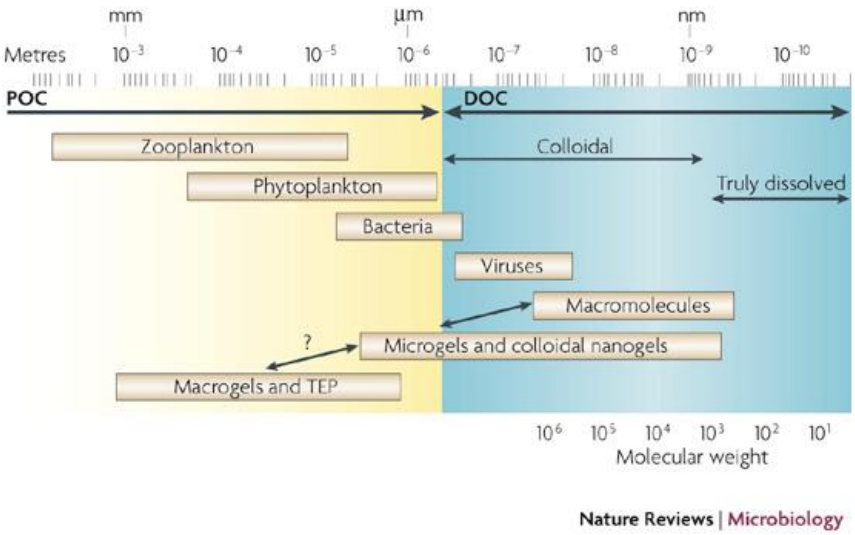


Figure I-2 La gamme de tailles de la matière organique et les interactions microbiennes dans les océans (Azam and Malfatti, 2007)

La MO provient en grande partie du transfert des débris animaux et végétaux depuis la colonne qui s'accumulent dans les sédiments anaérobies du fait de l'activité microbienne oxydante réduite en présence d'O_2 (Caille et al., 2003). Une grande majorité de cette MO est présente sous forme de substances humiques, qui sont définies comme des molécules organiques associées à des particules minérales ou agglomérées entre elles (Baldock et al., 2004). Ainsi cette matière, constituée de polymères organiques comportant une grande densité de groupements acides de type acides carboxyliques ou phénoliques seraient agrégées non pas en macropolymères mais sous la forme de supramolécules maintenues par des liaisons hydrogènes et par des forces hydrophobiques (Sutton and Sposito, 2005). Les substances humiques sont composées des humines, insolubles en milieu acide et alcalin, les acides

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

humiques, solubles en milieu alcalin et les acides fulviques, solubles à la fois en milieu acide et alcalin (Durand, 2003). La présence de sites à la fois hydrophiles et hydrophobes rend possible à la fois l'adsorption de substances organiques et d'ions métalliques dans les phases aqueuse et particulaire.

Cette grande complexité rend difficile une étude des composés individuels de la MO, hormis quelques substances persistantes ou à la dégradation lente comme des polluants organiques anthropiques. Ainsi, on analyse couramment la MO par des groupes de composés partageant des caractéristiques communes (Filella, 2009).

2.3 Les interfaces du sédiment avec son milieu

L'étude d'un sédiment marin est rendu complexe par la présence de nombreuses phases en interactions, tant minérales qu'organiques, liquides ou gazeuses. Ainsi, la caractérisation d'un sédiment de dragage doit porter non seulement sur la partie minéralogique, mais aussi sur la MO, car dans une étude de réactivité, celle-ci a son importance. Le siège principal des réactions est la porosité inter- et intra-particulaire. Sous l'eau, ces pores et interstices sont majoritairement remplis d'eau, à divers degrés de saturation en composés dissous. A partir d'une profondeur de quelques centimètres, les réactions biogéochimiques qui interviennent se font dans des conditions principalement suboxiques ou anoxiques. En revanche, hors de l'eau, la saturation du sédiment va diminuer. La phase gaz va ainsi prendre une place importante dans les porosités. Jusque-là, seules les réactions de fermentation, productrice de méthane CH_4, ou de réduction intense formant du dihydrogène H_2, pouvait former des bulles de gaz importantes. A l'air libre, les porosités vont être en contact avec le dioxygène de l'air, principal oxydant en milieu aérobie.

Ces interfaces entre les constituants du sédiment et l'environnement, à travers les phases aqueuses et gazeuses, permet les échanges avec la colonne d'eau dans le milieu marin, et avec l'atmosphère après le dragage. Il est ainsi nécessaire de prendre en compte non seulement l'ensemble des aspects constituant le sédiment, minéraux et MO, mais aussi l'évolution des interfaces avec l'environnement lié à la sortie d'eau.

3. Les différents contaminants des sédiments marins

3.1 Origines et dissémination

Les polluants, de même que les particules composant les sédiments, peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. L'émission de polluants naturels

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

peut se faire par la décomposition des cadavres d'animaux favorisant la dispersion de bactéries et de virus, ou par l'érosion de sols riches en métaux ou métalloïdes toxiques comme l'arsenic (Campredon, 2013; Smedley and Kinniburgh, 2002). La plus importante source de pollution est cependant anthropique. Elle provient de l'industrie, des transports maritimes, aériens et terrestres, des rejets urbains et agricoles, ou encore des décharges sauvages de déchets solides ou liquides (Tableau I-3). Ces émissions ont augmenté avec l'imperméabilisation des surfaces, qui favorisent le ruissellement des eaux de pluie jusqu'aux fleuves et cours d'eau en lessivant les particules déposés par l'activité humaine. La nature et la concentration des composés accumulés dans les sédiments de dragage sont particulièrement influencées par les activités en amont des fleuves, par les industries portuaires, et par le transport maritime.

Tableau I-3 Principaux polluants émis selon les différentes sources responsables de la contamination des sédiments marins

Origines	Principaux polluants			
	Organiques	ETM	Autres inorganiques	Solides
Industrie	HC, MP	Cu, Cr, Pb, Cd, Zn		
Transport maritime	HC, huiles	Cd, Cr, Pb, Zn, Sn, Cu		
Transport terrestre	HC, huiles, goudron	Cd, Cu, Pb, Ti, Al, Cr, Zn		
Rejets urbains	MP	Cu, Pb, Zn	PO_4^{2-}	Plastiques
Rejets agricoles	Pesticides et herbicides	Cu, As	PO_4^{2-}, NO_3^{2-}	
Autres rejets	Bactéries, virus			Plastiques, métalliques

HC : hydrocarbures
MP : micropolluants

3.2 Deux grands types de polluants

3.2.1 La pollution organique

La pollution organique est majoritairement constituée d'une contribution anthropique. La principale contribution naturelle concerne les organismes de type bactérie ou virus. Même si des molécules issues de la décomposition d'organismes morts peuvent avoir un caractère dangereux, ou nocif pour l'environnement, leur quantité extrêmement faible dilue de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

beaucoup leur effet potentiel. La MO synthétique en revanche est plus préoccupante. Celle-ci regroupe de nombreuses substances, considérées comme des micropolluants : hydrocarbures et huiles, pesticides, herbicides et fongicides provenant de l'agriculture et de l'entretien des espaces verts, substances médicamenteuses rejetées dans les systèmes d'assainissement, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et polychlorodibenzo-dioxines et -furanes (PCDD/F) issus de la combustion (usine d'incinération d'ordures ménagères, transport routier, centrale thermique), ou encore perturbateurs endocriniens tels que bisphénol A ou B (BPA ou BPB) (Figure I-3). Cette liste tend à s'allonger avec l'introduction sur le marché de nouvelles substances, et de nouvelles pratiques industrielles, créant de nouveaux sous-produits potentiellement rejetés dans la biosphère.

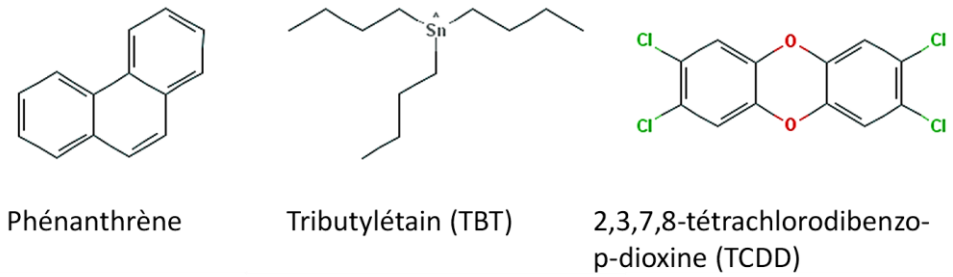


Figure I-3 Structure moléculaire du phénanthrène, un congénère des HAP, du tributylétain (TBT), un organostannique, et du 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) un congénère des PCDD

Dans le milieu marin, et en particulier dans les sédiments, on retrouve couramment des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques polycycliques (HAP), mais aussi des polychlorobiphényles (PCB) et des composés organométalliques de type organoétain (TBT entre autres et ses produits de dégradation) (Casado-Martínez et al., 2009; Díez et al., 2002; Eek et al., 2008; Michel and Averty, 1999).

3.2.2 La pollution inorganique

Parmi les polluants inorganiques, les nutriments posent un problème environnemental d'importance depuis des années qui est celui de l'eutrophisation des eaux douces et marines. En effet, le relargage dans l'environnement de substances nutritives pour les plantes amène le développement des algues, et la diminution du taux en oxygène dissous dans les eaux environnantes, menant à la création par la suite de zones mortes. Ce sont principalement les matières azotées et phosphatées NO_3^{2-}, NH_4^+ ou PO_3^{2-} qui sont responsables de ce phénomène de dystrophisation. D'un point de vue écotoxicologique cependant, ces substances ne sont pas dangereuses

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

immédiatement pour l'environnement et ne feront pas l'objet d'un suivi dans cette étude.

Les éléments traces métalliques (ETM), souvent appelés également métaux traces, sont naturellement présents dans les fonds géochimiques. Ils forment la famille de polluants inorganiques la plus large et la plus préoccupante. On peut noter que près de 90% des ETM dans les milieux aquatiques sont liés aux phases particulaires type matière en suspension ou sédiments (Calmano et al., 1993). On les retrouve plus particulièrement concentrés dans la fraction fine des sédiments, comprenant généralement les particules inférieures à 63 µm, du fait de leur grande surface spécifique (Cauwenberg et al., 1998; Eggleton and Thomas, 2004; Isaure, 2001). Cette notion d'Éléments Traces Métalliques, qui ne possède pas de définition unanime et acceptée par tous, couvre le plus couramment les éléments métalliques du bloc 'd', en particulier ceux de la 4éme période, et inclus même des métalloïdes potentiellement toxiques comme l'Arsenic. Les éléments les plus fréquemment analysés sont le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium, le mercure, l'arsenic ou le chrome, et proviennent souvent d'apports anthropiques (Brown and Peake, 2006; Grousset et al., 1995; Sörme and Lagerkvist, 2002). Cependant, certains métaux rares de plus en plus présents comme les Eléments du Groupe des Platinoïdes (EGP), du fait notamment de l'essor des pots catalytiques dans les véhicules à moteur, peu étudiés jusqu'ici, commencent à être analysés en particulier dans les SPAss (Ruban, 2011).

3.3 La problématique des éléments traces métalliques

La problématique des ETM vient du fait qu'ils ne sont pas biodégradables d'une part, par rapport à des pollutions organiques, et que d'autre part ils provoquent des phénomènes de bioaccumulation le long des chaînes trophiques (Rainbow, 2002; Rainbow, 2007). Si certains éléments métalliques sont indispensables au fonctionnement des organismes vivants à l'état de traces, tels le Cu, le Zn, le Co ou le Fe par exemple qui forment des oligo-éléments, leur présence à des concentrations supérieures et leur accumulation dans l'environnement peut présenter des effets toxiques pour ces mêmes organismes, ou pour les habitants de la biocénose locale de manière générale. D'autres éléments en revanche ne sont pas nécessaires et peuvent produire des effets toxiques, comme le mercure par exemple. Des ETM tels que le Cu, le Cr, le Cd, le Pb, le Hg, le Zn ou l'As sont reconnus comme fortement toxiques pour l'homme ou l'environnement (Briat and Lebrun, 1999; Dayan and Paine, 2001; Luckey and Venugopal, 1978; Singh, 2005). Leur toxicité dépend de leurs caractéristiques physico-chimiques, de leur concentration, de leur spéciation, et de la sensibilité des organismes-cibles. En particulier, la spéciation joue un rôle-clé dans la toxicité car elle modifie la biodisponibilité vis-à-vis des organismes-cibles (Förstner et al., 1981; Jones and Turki, 1997; Jonnalagadda and Rao, 1993). On retrouve particulièrement en grandes concentrations dans les sédiments marins le cuivre, le plomb et le zinc (Caplat et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

al., 2005; Casado-Martínez et al., 2009; Chatain et al., 2013b; Guevara-Riba et al., 2004; Lions et al., 2007; Mamindy-Pajany et al., 2012). Ces trois éléments sont ceux dont la mobilité potentielle sera suivie tout au long de cette thèse.

Le cuivre Cu est un métal de transition peu abondant sur terre. C'est un des rares métaux présents à l'état natif dans l'environnement (Alloway, 2012). On le rencontre plus couramment dans des minéraux sulfurés tels que la chalcocite CuS_2 ou la chalcopyrite $CuFeS_2$, mais aussi sous forme d'oxydes (cuprite Cu_2O ou ténorite CuO) et de minéraux hydroxycarbonatés (malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ et azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$). Il se retrouve dans les fractions soluble et échangeable, associé principalement à la MO par complexation, aux (oxy)hydroxydes de Fe, de Mn, et d'Al par adsorption de surface, ainsi que complexé ou adsorbé par les complexes argilo-humiques (Alloway, 2012).

Le plomb Pb est un métal dense qui n'existe pas à l'état natif dans l'environnement. On le retrouve couramment associé avec le soufre sous forme de sulfure de plomb (galène PbS) ou de sulfate de plomb (anglésite $PbSO_4$), avec des carbonates (cérusite $PbCO_3$) ou lié à des oxyhydroxydes (Callender, 2003). Dans le milieu marin, le plomb est associé majoritairement aux carbonates, tandis qu'il forme des hydroxydes complexes à des pH plus élevés (Loustau Cazalet, 2012).

Le zinc est un métal ductile qui peut être rencontré à l'état natif dans l'environnement, mais que l'on retrouve plus couramment sous forme d'oxyde (zincite ZnO), de carbonate (smithsonite $ZnCO_3$), de sulfure (blende/sphalérite ZnS), ainsi que de silicate (willémite Zn_2SiO_4) ou d'oxyde mixte de zinc et de fer (franklinite $ZnFeO_4$) (Callender, 2003). De même que le cuivre, le zinc peut être retenu via des échanges ioniques avec les argiles, ou former des complexes avec la MO, même si son affinité pour la MO est moins forte que celle du cuivre (Ashley, 1996). En milieu basique, il précipite sous forme d'hydroxydes, tandis qu'en milieu acide il forme préférentiellement des composés de sulfates de zinc (Callender, 2003).

4. Mobilisation des éléments traces métalliques

4.1 Principaux mécanismes de fixation/rétention des contaminants métalliques

Les principaux mécanismes modifiant les liaisons des ETM dans les sédiments sont l'adsorption (et la désorption), la complexation, et la précipitation (et co-précipitation) (Calmano et al., 1993). Ces phénomènes ont lieu à l'interface solide-liquide (Fig. I-4).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

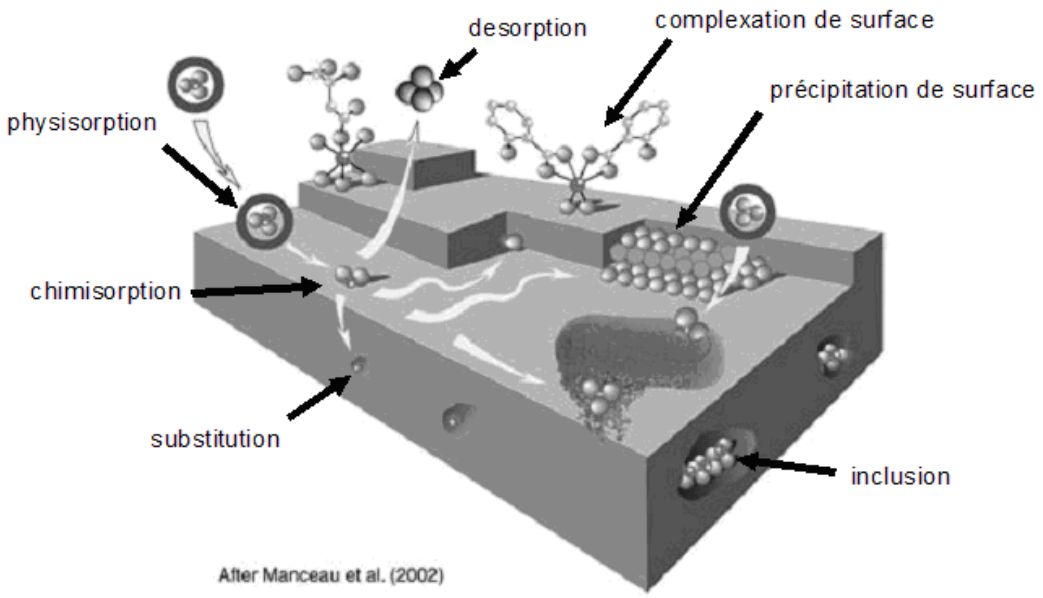


Figure I-4 Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (Manceau et al., 2002)

4.1.1 Adsorption de surface

L'adsorption est un phénomène de surface où les espèces ioniques s'accumulent à l'interface de la surface solide et la phase liquide (Sposito, 1984). L'efficacité de ce phénomène dépend des propriétés de la surface solide (porosité, surface spécifique), mais aussi de la réactivité des sites de fixation. Deux types d'adsorption sont distingués selon l'énergie des liaisons mises en jeu, l'adsorption physique, et l'adsorption chimique. La première fait intervenir des interactions électrostatiques, ce qui autorise la substitution d'espèces ioniques à la surface d'adsorption pourvu que l'électroneutralité soit conservée (Lions, 2004; Sigg et al., 2006). Elle est non-spécifique et dépend de la force ionique du milieu. La seconde, l'adsorption chimique, fait intervenir des liaisons chimiques ou des liaisons hydrogènes. Elle est spécifique, car seuls des éléments à la configuration électronique « adaptée » pourront être adsorbés. La MO et les (oxy)hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium possèdent de nombreux groupements réactionnels amphotères (amine $-NH_2$, acide carboxylique -COOH, alcool -OH, etc.) susceptibles de fournir des surfaces d'adsorption aux ETM (Lions, 2004). Les argiles sont également des espèces minérales dont la surface spécifique et l'arrangement moléculaire favorise l'adsorption des ETM (Hubbard, 2002).

4.1.2 Complexation

Le phénomène de complexation intervient usuellement entre un cation métallique central relié par des liaisons de coordination à des ligands (atomes,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

molécules ou ions) (Shriver et al., 2001). Un complexe est un édifice polyatomique entre l'atome central qui est un acide de Lewis, qui accepte les électrons de la liaison, et l'atome du ligand qui est la base de Lewis, qui fournit les électrons de la liaison. Un certain nombre d'espèces chimiques peuvent constituer des ligands. Pour les plus courants, on retrouve l'eau H_2O, les hydroxyles OH^-, les carbonates CO_3^{2-}, les chlorures Cl^- et les sulfates SO_4^{2-}. Les particules formant les sédiments possèdent également des groupements formant des bases de Lewis susceptibles de former des complexes avec les ions métalliques, comme les groupes alcools –OH, amines $–NH_2$, thiol –SH, ou des ligands organiques des substances humiques (Caudron, 2004; Sigg et al., 2006).

4.1.3 Précipitation et co-précipitation

La précipitation, et la co-précipitation, sont des phénomènes où des espèces chimiques passent de l'état dissous à l'état solide. La précipitation intervient en théorie lorsque la solution est à saturation. Ce phénomène est prépondérant dans l'immobilisation des ETM en milieu marin. Il mène notamment à la création des sulfures métalliques, des carbonates, ou des oxydes métalliques. Dans le cas de la co-précipitation, celle-ci intervient lorsqu'un élément précipite conjointement avec d'autres éléments (Alloway, 2012). Par exemple, le zinc peut se substituer à l'aluminium lors de la précipitation des aluminosilicates, tandis que le plomb peut substituer le potassium dans les feldspaths. Cette réaction dépend en grande partie de la taille et de la valence de l'élément substituant, qui doivent être comparables à ceux de l'élément à substituer (Delmas-Gadras et al., 2000).

Dans les sédiments sous eau, à l'état anoxique, il semblerait que la formation des sulfures métalliques contrôle préférentiellement la mobilité des ETM, tandis qu'une fois sorti de l'eau, et exposés à des conditions oxiques, ce soit les (oxy)hydroxydes de fer et de manganèse et la MO qui jouent ce rôle (Eggleton and Thomas, 2004; Morse and Luther Iii, 1999; Piou et al., 2009).

4.2 Facteurs affectant la mobilité des éléments traces métalliques

La mobilité pour les ETM est l'un des principaux problèmes rencontré avec ces polluants. En effet, pour l'évaluation de l'impact environnemental d'un sédiment, le terme de mobilité s'oppose à celui d'immobilisation des métaux et enveloppe le potentiel d'un ETM à être remobilisé en fonction du changement des conditions environnementales ainsi que les processus et mécanismes gouvernant cette remobilisation. La mobilité des ETM est reliée à leur spéciation (Tack and Verloo, 1995). Les mécanismes influençant la spéciation sont dépendants des paramètres physico-chimiques du milieu, principalement le pH, le potentiel redox, la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, ou encore la présence de complexant dans le milieu (Alloway, 1997; Dechesne, 2002).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.1 Le pH

Des paramètres tels que le potentiel d'oxydoréduction Eh et le pH vont modifier la forme sous laquelle les métaux existent en solution et influencer de la même manière leur solubilité (Cappuyns and Swennen, 2005; Tack et al., 1996). Ainsi, la plupart du temps, une augmentation du pH va entraîner la précipitation des ETM sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques insolubles (Serpaud et al., 1994; Tessier et al., 1990). A contrario, la diminution du pH va s'accompagner de la dissolution des phases de type oxyhydroxydes et modifier les équilibres d'adsorption. Les variations de pH ont également une influence sur l'interaction entre les ETM et la MO. Les fonctions de type acides carboxyliques des substances humiques sont sensibles aux hausses de pH, dont les bases conjuguées sont autant de sites disponibles pour la fixation des ETM. Le pH est principalement contrôlé par les activités biologiques, le pouvoir tampon du système, ou les ions échangeables.

4.2.2 Le potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction est gouverné par l'ensemble des équilibres redox du milieu. Il est souvent exprimé par le Eh, la différence de potentiel en mV entre une électrode de Pt et une électrode standard dont le potentiel est connu (type électrode standard à hydrogène ESH). En conditions réductrices, les métaux sorbés sur des phases de type oxydes de Fe/Mn sont susceptibles d'être remis en solution par réduction des phases porteuses. De même, lors du passage à des conditions oxydantes, les sulfures métalliques vont être oxydés (Schippers and Jørgensen, 2002). Les sulfures métalliques peuvent également être oxydés en conditions anoxiques par le biais de NO_3^-, Fe^{3+} ou MnO_2 comme accepteurs d'électrons potentiels, et plus particulièrement FeS (Schippers and Jørgensen, 2002).

4.2.3 Force ionique et complexant

La force ionique est un des principaux facteurs qui influence l'activité des ions en solution. Elle dépend des ions présents dans le milieu liquide, anions et cations. Ainsi, des complexants solubles vont également faciliter la remise en solution d'éléments métalliques. Ils vont entrer en compétition avec les groupements fonctionnels des sites de surface des solides pour complexer les métaux et les stabiliser en solution. Ces ligands peuvent être inorganiques (Cl^-, SO_4^{2-}, etc.), organiques (phénolates, carboxylates, etc.) ou anthropiques. Notamment, la présence de chlorures dans les sédiments marins est une spécificité importante de ces matériaux, capable d'intervenir dans la mobilisation des ETM. Par exemple, le Cd forme des complexes stables avec un certain nombre de ligands inorganiques et notamment avec les chlorures pour former des chloro-complexes qui facilite sa remise en solution (Mayer et al., 2008; Paalman et al., 1994), de même que le Zinc (Bäckström et al., 2004).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Après dragage, le processus de remobilisation des polluants métalliques dans les sédiments passe par la percolation des eaux météoriques. Cette lixiviation naturelle est susceptible de remettre en solution une partie des ETM les plus disponibles et/ou entraîner des phases colloïdales ou solides sur lesquelles sont sorbés les ETM (Caille et al., 2003; Cappuyns and Swennen, 2005). La matière organique dissoute par exemple, est couramment associée avec la mobilité des éléments inorganiques (Gardner et al., 2007). Les paramètres physico-chimiques du milieu et de la solution lixiviante va influencer la remobilisation des ETM. La force ionique, à travers les variations de salinité de la solution lixiviante, est par exemple un paramètre qui a été relevé comme important lors de tests en colonne ouverte (Ruban, 2011). Les éléments peuvent alors adopter des comportements opposés suivant qu'ils passent en solution dans le lixiviat lors de l'augmentation de la force ionique de la solution ou qu'ils se fixent sur les phases solides. Dans le cas où la concentration de l'élément en solution diminue lors de l'introduction de la solution à force ionique élevée puis ré-augmente lors de l'introduction de la solution à faible force ionique, le phénomène mis en avant est celui du transfert particulaire. Un comportement inverse traduit plutôt une tendance à un comportement d'échange ionique. De plus, les éléments, et les phases solides les accueillant, peuvent être sensibles aux durées d'arrêt de l'écoulement (Stop-Flow). La différence est ici faite entre des arrêts courts (<3 jours) et longs (>3 jours). Ceci peut mettre en jeu soit des mécanismes de cinétique de dissolution des phases porteuses, des phénomènes de temps de diffusion des colloïdes au sein des agrégats, voire à la mise en place d'une activité bactérienne lors des arrêts d'écoulement les plus longs. La ségrégation des ETM entre phases particulaire, colloïdale et dissoute peut être observée par l'analyse des échantillons soumis à différentes filtrations (Ruban, 2011).

5. Influence de la réactivité biogéochimique dans la mobilité des ETM

5.1 Le cycle du soufre

5.1.1 Les espèces soufrées dans l'environnement

Le cycle du soufre possède une chimie complexe, avec des degrés d'oxydation s'étalant de –II à +VI. La forme la plus oxydée (+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 (-II) dépend du pH à l'état dissous: H_2S en milieu très acide, HS^- en milieu neutre, et S^{2-} en milieu

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

très basique. La forme HS^- est prédominante en milieu marin. De plus, le soufre élémentaire peut former avec les sulfures des polysulfures (S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}…). Les sulfures sont essentiellement insolubles, et formés par réduction en milieu anaérobie des ions sulfates. Ainsi, de par la grande affinité des sulfures avec certains ETM (Fe, Zn, Pb…) (Isaure, 2001; Tack et al., 1996), la précipitation/oxydation des sulfures est l'une des clés du contrôle de la mobilité des polluants métalliques (Loustau Cazalet, 2012).

Des espèces solides formées par le soufre, la plus couramment rencontrée est le disulfure de fer FeS_2. Celui-ci peut exister sous 3 formes : la pyrite qui cristallise dans le système cubique, la marcasite qui est le polymorphe orthorhombique de la pyrite, et la pyrite framboïdale faiblement cristallisée. La pyrite cubique et la marcasite sont des formes dites automorphes (ou « euhedral » en anglais), c'est-à-dire formant un cristal parfait ou présentant au moins des faces planes. Ubiquiste, la pyrite est parfois rencontrée en association avec le Cuivre comme dans le cas de la chalcopyrite ($CuFeS_2$), ou avec d'autres ETM tels que le Nickel (pentlandite $NiFeS_2$), l'antimoine (Berthierite $FeSb_2S_4$) ou encore le métalloïde arsenic (arsénopyrite $AsFeS_2$). D'autres sulfures sont également rencontrés dans les milieux sous-marins, comme le monosulfure de fer amorphe FeS, son analogue cristallisé la mackinawite, ou encore la greigite Fe_3S_4 (analogue soufré de la magnétite Fe_3O_4).

Dans les environnements marins modernes tant oxiques qu'anoxiques, la pyrite est rencontrée le plus souvent sous sa forme framboïdale, bien qu'on l'observe également sous sa forme automorphe (Lowson, 1982; Raiswell and Berner, 1985; Wilkin and Barnes, 1997a; Wilkin and Barnes, 1997b). Le terme 'framboïdale' vient du français et désigne des minéraux de pyrite dont la morphologie rappelle la framboise, sous la forme d'un agrégat sphérique ou quasi-sphérique de 5 à 25µm formé de microcristaux de pyrites de tailles similaires d'environ 1 à 5µm. La richesse des environnements dans lesquels on retrouve des framboïdes, sédiments marins, zones hydrothermales, sédiments continentaux et fluviaux, amène à imaginer une suite de procédés robustes en lieu et place de conditions de formation précises. Notamment, si l'activité bactérienne semble pouvoir jouer un rôle à travers la formation d'H_2S, elle ne semble pas influencer directement la morphologie (Berner, 1969; Kříbek, 1975; Sweeney and Kaplan, 1973). De plus, la pyrite framboïdale est considérée comme étant la forme la plus réactive (Pierret et al., 2000).

5.1.2 Formation de la pyrite

Actuellement, la formation de la pyrite est le centre d'un débat dans la littérature géochimique. Certains problèmes soulevés dans la littérature vis-à-vis de la formation de la pyrite sont ainsi issus de la confusion entre des phénomènes cinétiques et thermodynamiques (Rickard and Luther, 2007b). De manière générale, la pyrite se forme en conditions suboxiques/anoxiques et réductrices, et implique un dérivé soufré de type sulfure d'hydrogène et un dérivé ferreux, ion fer (II) en solution ou phase réactive. Il semblerait que la phase majoritairement réactive pour le Fer impliquée dans la formation de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

mackinawite en milieu marin, un précurseur de la pyrite, soit les oxyhydroxydes de fer, de type nanoparticules de Goethite (Berner, 1970; Rickard and Luther, 2007b; Rickard, 1975; Schoonen and Barnes, 1991a; Schoonen and Barnes, 1991b). L'anoxie présente dans les sédiments favorise l'activité des organismes anaérobies, tels que les bactéries sulfato-réductrices par exemple (abrégé en SRB pour l'anglais *Sulfate-reducing bacteria*). Ces microorganismes sont responsables de la réduction des sulfates dans les couches anoxiques des sédiments, qu'ils utilisent comme accepteurs d'électrons finaux dans le cadre de leur métabolisme respiratoire (Jorgensen, 1977). Le donneur d'électrons est couramment la MO (Pierret et al., 2000). Les sulfures produits peuvent se retrouver sous forme d'ion hydrogénosulfure HS^- ou de sulfure d'hydrogène H_2S. La plupart des sulfures produits est piégée par précipitation avec des ions métalliques (M^{2+}) sous forme de sulfures métalliques (Jorgensen, 1977; Utgikar et al., 2001) (Équation 1) :

$$M^{2+} + S^{2-} \rightarrow MS \downarrow \qquad \text{Éq. 1}$$

L'ETM le plus disponible est souvent le fer, qui forme des monosulfures de fer tels que la Mackinawite FeS, ou de la Greigite Fe_3S_4 , tous deux des précurseurs bien identifiés de la pyrite FeS_2 (Berner, 1970; Rickard and Luther, 2007b; Rickard, 1975; Schoonen and Barnes, 1991a; Schoonen and Barnes, 1991b).

Concernant la formation de la pyrite, les paramètres limitant la précipitation sont (1) la concentration en sulfates, (2) la concentration et la réactivité de la matière organique, (3) la concentration et la réactivité des minéraux de fer, (4) et la disponibilité et le type des agents oxydants (Wilkin and Barnes, 1997b). Deux mécanismes généraux de formation de la pyrite sont souvent considérés dans les environnements à basse température, d'une part un mécanisme de nucléation-croissance de FeS_2 directement depuis la solution, et d'autre part la conversion d'un précurseur de monosulfure de fer (Wilkin and Barnes, 1997b).

Le mécanisme de nucléation-croissance depuis la solution est couramment appelé la « voie polysulfures » (Rickard, 1975). La dissolution d'un monosulfure de fer va mettre en solution des ions Fe^{II} et hydrogénosulfure HS^-, qui vont réagir avec un polysulfure dissous S_x^{2-}, puis précipiter à nouveau et amorcer la réaction de nucléation de la pyrite, selon l'équation :

$$Fe^{2+} + HS^- + S_x^{2-} \rightarrow FeS_2 + S_{x-1}^{2-} + H^+ \qquad \text{Éq. 2}$$

La connaissance de ce mécanisme a depuis été affinée. Celui-ci est supposé passer par la formation d'un complexe bisulfure-fer ($FeHS^+$) et polysulfure qui se dissocie pour amorcer la nucléation de la pyrite (Équation 3) (Luther Iii, 1991) :

$$Fe(HS)S_x^- \rightarrow FeS_2 + S_{x-1}^{2-} + H^+ \qquad \text{Éq. 3}$$

Ce mécanisme produit des sulfures dont la morphologie inclut particulièrement des grains monodispersés automorphes micrométriques et peu développés, ainsi que des particules sphérulitiques (Luther Iii, 1991; Rickard,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

1975; Wang and Morse, 1996; Wilkin and Barnes, 1996). Il est réputé favoriser la formation de la pyrite à partir des sulfures acides-volatiles (ou acid-volatile sulfides, AVS, en anglais) (Billon et al., 2001).

En absence d'une espèce de soufre zéro-valent, sous la forme de polysulfures ou de soufre orthorhombique, la formation de la pyrite se ferait par conversion d'un précurseur de monosulfure de Fer, comme la Mackinawite FeS par exemple. D'ailleurs, la morphologie framboïdale serait liée à la conversion rapide du monosulfure de fer en pyrite (Wilkin and Barnes, 1996), celui-ci étant transformé en pyrite de manière quasiment concomitante à sa formation. C'est la raison pour laquelle les analyses notent souvent des taux de monosulfure de fer assez faibles dans les sédiments (Wilkin and Barnes, 1997a).

5.1.3 Cas de la pyrite framboïdale

Le modèle théorique expliquant la formation des pyrites framboïdales (Figure I-5) est un schéma d'agrégation colloïdale (Wilkin and Barnes, 1997a). Quatre étapes successives responsables de la formation de ces agrégats ont été déterminées : la nucléation de la Mackinawite, sa conversion en greigite, l'agrégation des microcristaux sous forme de framboïdes puis la conversion en pyrite framboïdale.

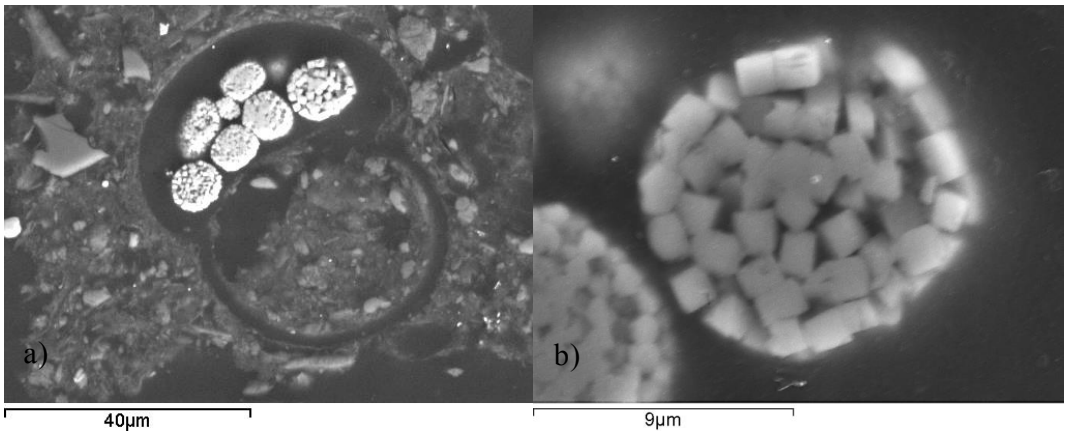


Figure I-5 Photographies au microscope électronique de pyrite framboïdale dans un agrégat argilo-humique (a), et détail d'un assemblage (b)

A basse température, la formation de la pyrite framboïdale passe par la conversion successive en différents minéraux sulfurés thermodynamiquement instables, plutôt que par nucléation directe de pyrite en solution (Berner, 1970; Schoonen and Barnes, 1991a; Schoonen and Barnes, 1991b; Sweeney and Kaplan, 1973). La première étape est la nucléation de monocristaux de monosulfure de fer FeS, la mackinawite, à partir de la réaction entre l'ion de fer ferreux et une espèce de sulfure dissoute (Rickard, 1995; Rickard and Luther, 2007b). Il convient de noter que la précipitation de monosulfure de fer ne semble pouvoir intervenir que dans le cas de solutions supersaturées en regard de la mackinawite dite amorphe. C'est ainsi que les pyrites framboïdales sont

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

souvent associées spatialement avec la MO car la condition de supersaturation est obtenue par la production de sulfures à travers l'activité bactérienne (Wilkin and Barnes, 1997a). La formation de la greigite depuis la mackinawite (Berner, 1967) semble se faire dans des conditions de réduction douces, c'est-à-dire que la présence d'un oxydant faible paraît nécessaire, sans que pour le moment les espèces en cause dans cette réaction soient précisément déterminées. Il semblerait que le soufre élémentaire ou des sulfures aux degrés d'oxydation intermédiaires puissent jouer ce rôle (Wilkin and Barnes, 1997a). De plus, l'activité microbiologique est susceptible d'intervenir également au niveau de la formation de la greigite (Rickard and Luther, 2007b). Lorsque ces microcristaux de greigite sont formés, leur agrégation est supposée se faire par le biais de l'interaction magnétique (Wilkin and Barnes, 1997a). Le superparamagnétisme des particules de greigite pour des tailles <0.03 - 0.05µm explique pourquoi 0.1µm semble la taille minimale des microcristaux dans les framboïdes. La pyritisation des agrégats de greigite intervient en dernier. Cela s'explique par le fait que par rapport à la pyrite, la greigite est thermodynamiquement instable (Berner, 1967).

Il faut cependant noter que ce modèle est actuellement controversé, la greigite n'apparaissant pas forcément comme un intermédiaire nécessaire (Butler and Rickard, 2000; Schoonen, 2004).

5.1.4 Oxydation des sulfures

L'oxydation des sulfures est un phénomène complexe à la fois biologique et chimique faisant intervenir de nombreuses étapes d'oxydo-réductions et d'équilibres solide-liquide, ainsi que plusieurs produits et intermédiaires de réaction (Mustin et al., 1992). Il apparaît que la pyrite framboïdale est plus réactive que les formes automorphes de la pyrite, mais moins que la marcasite (Lowson, 1982). L'un des premiers modèles décrit une suite de réactions chimiques, et a été proposé dans le cadre du drainage minier acide (DMA) (Figure I-6) (Singer and Stumm, 1970) :

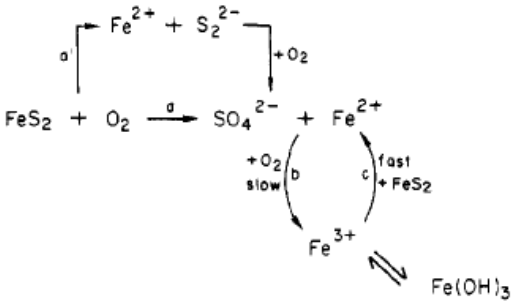


Figure I-6 Oxydation de la pyrite par suite de réactions chimiques (Singer and Stumm, 1970)

Ce schéma réactionnel simple décrit l'oxydation de la pyrite par l'oxygène moléculaire (a, a'), qui a pour produits d'oxydation un ion sulfate et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

un ion fer ferreux. Le Fe^{2+} est oxydé à son tour par l'oxygène dans une étape cinétiquement limitante (b), puis l'ion fer ferrique Fe^{3+} va participer à l'oxydation de la pyrite dans une étape à la cinétique rapide (c). Aujourd'hui, deux chemins réactionnels plus complexes de l'oxydation des sulfures sont mis en avant : le mécanisme thiosulfate, et le mécanisme des polysulfures (Schippers, 2004). Le mécanisme mis en jeu dépend du type de sulfures, et de sa capacité à être attaqué par des protons ; par exemple, FeS_2 n'est pas attaqué directement par des protons et suivrait un mécanisme d'oxydation passant par des intermédiaires de type thiosulfates, tandis que la chalcopyrite $CuFeS_2$ est sensible à l'acidité et son oxydation passerait par une voie polysulfures. Cependant, par soucis de simplification, une équation générique globale formulée avec l'oxygène moléculaire est couramment utilisée, bien que le fer ferrique soit considéré comme l'oxydant principal de la pyrite, même dans les environnements à pH neutre (Équation 4) (Lowson, 1982; Moses and Herman, 1991).

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \qquad \text{Eq. 4}$$

Le fer ferreux peut ensuite être oxydé en fer ferrique, bien qu'à des pH proches de la neutralité cette espèce soit relativement insoluble et forme des précipités $Fe(OH)_3$ (Nordstrom and Southam, 1997). L'oxydation des sulfures produits en particulier une grande quantité de protons H^+, qui sont ensuite libérés dans le milieu. Cette réaction est ainsi responsable de l'acidification du milieu environnant lorsque les sulfures sont présents en grande quantité, ou que la réaction est favorisée, comme dans le cas extrême du drainage minier acide (DMA) (Blowes et al., 2003; Edwards et al., 2000). Lorsque l'environnement est riche en carbonates, ceux-ci en se dissolvant peuvent neutraliser les produits de l'oxydation, comme par exemple la calcite (Équation 4) (Benzaazoua et al., 2004) :

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+} \qquad \text{Eq. 5}$$

L'oxydation des sulfures dans le cas d'un matériau en solution carbonatée a une cinétique dépendant linéairement de la surface des sulfures (Nicholson et al., 1988). L'étape limitante est la réaction de décomposition de surface. Ainsi, il apparaît que dans les environnements neutres, la précipitation de surface de produits tels que les oxydes de fer limite la cinétique de la réaction de décomposition de la pyrite (V. Nicholson et al., 1990). Dans des solutions dont la gamme de pH est étendue (valeurs comprises entre 2 et 9), la cinétique d'oxydation est faiblement dépendante du pH de départ de la solution (Moses et al., 1987).

Plus exactement, l'oxydation de la pyrite a lieu entre d'une part la surface du minéral, et d'autre part l'accepteur d'électron O_2. La réaction directe entre les deux paraît théoriquement peu probable, car la pyrite est diamagnétique et O_2 paramagnétique (Moses et al., 1987). Ainsi, l'ion Fe^{3+} jouerait le rôle de navette électronique entre les deux, et serait l'oxydant direct dans les deux milieux aérobies et anaérobies (Jorgensen and Nelson, 2004). Les sulfates seraient les produits finaux de l'oxydation des sulfures, avec les oxydes de fer qui viennent recouvrir la surface des grains de pyrite (Jorgensen and Nelson,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

2004). L'oxyhydroxyde de fer produit par l'oxydation des sulfures n'est pas une phase minérale pure, mais un mélange de phases de stœchiométrie variable (goethite, ferrihydrite, jarosite, schwertmannite) (Nordstrom and Southam, 1997).

5.2 Généralités sur l'activité biologique

Dans le milieu naturel, les différents composants en présence réagissent dans le sédiment comme dans un réacteur biogéochimique. Les transformations font intervenir le cycle du carbone, du soufre, de l'azote et des métaux, en faisant contribuer des processus biologiques (activité bactérienne par exemple) et des équilibres chimiques de la solution (dissolution, précipitation, complexation, etc.) (Zhou, 2009). Les interactions physico-chimiques ne sont pas les seules à influencer la mobilité des ETM, bien que ce soient les principaux paramètres étudiés dans le domaine des sédiments marins. L'activité biologique joue également un rôle important dans la mobilité des ETM au sein de ces matrices sédimentaires (Adriano et al., 2004; Calmano et al., 1993; Gadd, 2004; Neto, 2007). Un certain nombre de bactéries notamment réalisent leur métabolisme énergétique à partir de l'oxydation de la MO ou de produits minéraux (Haouari et al., 2006). Cela favorise la réduction d'un certain nombre d'espèces chimiques comme les nitrates, les oxydes de manganèse et de fer, ou les sulfates, selon un ordre précis déterminé par les différences de potentiel d'oxydo-réduction (Figure I-7). Les nombreuses réactions mises en jeu par cette activité microbiologique peuvent conduire à la solubilisation ou l'immobilisation des ETM. Elles ont lieu soit directement par contact entre le métal et le micro-organisme, soit de façon indirecte par des métabolites émis dans le milieu qui vont modifier la fixation du métal ou sa spéciation (Neto, 2007). Finalement, l'ensemble de ces réactions va influencer le pH ou le potentiel redox du milieu en libérant des métabolites qui vont activement modifier les paramètres environnants du sédiment ; les caractéristiques géochimiques du sédiment vont avoir une influence sur les activités microbiennes, et inversement (Dassonville and Renault, 2002).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

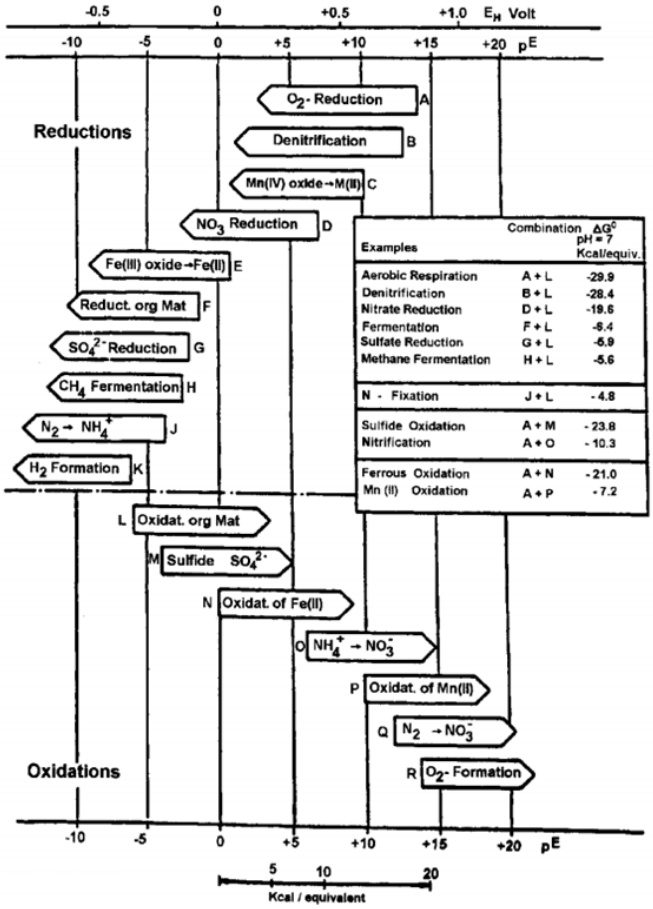


Figure I-7 Séquence des réactions d'oxydo-réductions impliquant des processus bactériens (Stumm and Morgan, 1981)

5.2.1 Effets sur la mobilisation des ETM

On peut décrire 4 mécanismes principaux de solubilisation ou de mobilisation des ETM (Neto, 2007) : la lixiviation hétérotrophe, la lixiviation autotrophe, biométhylation, et transformations d'oxydoréductions.

La **lixiviation hétérotrophe** est produite par l'émission dans le milieu de composés acides ou complexants qui vont conduire à la dissolution de phases carbonatées, sulfurées, phosphatées ou oxydées et la remobilisation du métal associé qui pourra être solubilisé par complexation avec des ligands solubles produits par les bactéries (acides carboxyliques, acides phénoliques, acides aminés, citrates et oxalates, ions ammonium, …) (Gadd, 2004; Isaure, 2001). La plupart des **lixiviations autotrophes** sont produites par des bactéries chimiotrophes qui vont utiliser des phases porteuses d'ETM pour réaliser leur métabolisme énergétique. C'est le cas des bactéries sulfooxydantes par exemple.

La **méthylation** a lieu principalement pour l'As et le Hg, autant en conditions aérobies qu'anaérobies. Le mécanisme de méthylation met en jeu une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

succession de réaction de réduction et de transfert de groupements méthyles réalisés par des enzymes principalement depuis la S-adenosylméthionine. Les groupements sulfurés de type thiols jouent dans cette réaction un rôle important, puisqu'ils servent couramment de groupements réducteurs (Bentley and Chasteen, 2002). Les formes d'As(V) sont susceptibles d'être retenus par les oxydes de fer ou de manganèse, et ont tendance à s'adsorber sur des phases colloïdales (Sadiq, 1997).

Enfin, les microorganismes sont également susceptibles d'agir sur la mobilité des ETM par le biais de **réactions d'oxydo-réductions** (Gadd, 2004). Ainsi, des bactéries sont capables de réduire les oxydes de Fe et de Mn, de manière directe par contact entre l'organisme et le minéral, aussi bien que de manière indirecte par le biais de métabolites relâchés dans le milieu. Cette réaction conduit à la solubilisation du Fe et du Mn, qui augmente avec la réduction de leur degré d'oxydation contrairement à d'autres métaux tels que l'U ou le Cr (Gadd, 2004); la remobilisation des ETM associée aux phases d'oxy-hydroxydes de Fe et de Mn se fait de manière concomitante.

5.2.2 Effets sur l'immobilisation des ETM

On peut dénombrer 4 grands types de réactions qui ont pour effet l'immobilisation des ETM : la biosorption, la liaison aux biomolécules, la précipitation par sulfato-réduction et la précipitation par phosphatase (Neto, 2007).

La **biosorption** est un phénomène de sorption qui a lieu sur une substance biologique. Elle peut être réalisée notamment sur les parois cellulaires, par exemple. L'accumulation intracellulaire en est une variation également (Gadd, 2004).

La **liaison aux biomolécules** peut-être spécifique (mécanisme de protection) ou non-spécifique. Les liaisons non-spécifiques peuvent être réalisées par le biais d'acides organiques ou de macromolécules, des polysaccharides par exemple ; les liaisons spécifiques par des protéines de faible poids moléculaire telles que les métallothionéines, qui sont une réponse des organismes face à la toxicité des métaux (Briat and Lebrun, 1999; Gadd, 2004).

L'action des bactéries sulfato-réductrices provoque la **précipitation** des métaux sous forme de **sulfures métalliques** insoluble, processus important lors de la diagénèse (Calmano et al., 1993). Le mécanisme intervient dans le processus de dégradation de la MO à travers l'oxydation des composés organiques (pyruvate, acétate, lactate) avec la réduction concomitante des sulfates en sulfures (Haouari et al., 2006).

La **précipitation** des cations métalliques peut également se faire sous la forme de phosphates insolubles : la **phosphatase** va catalyser la libération d'ions phosphate depuis une molécule organique, et permettre la précipitation des ETM.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

5.3 Biogéochimie du soufre

Les populations bactériennes autochtones sont des organismes indispensables au cycle biogéochimique du soufre. Ils régissent un grand nombre de réactions, entre la réduction des sulfates et l'oxydation des sulfures (Figure I-8). Par exemple, concernant l'oxydation des sulfures, leur contribution dépend des conditions géochimiques de l'environnement, avec lequel elles interagissent : type de sulfure métallique, disponibilité de l'oxygène moléculaire ou d'autres oxydants, ou encore le pH (Schippers, 2004).

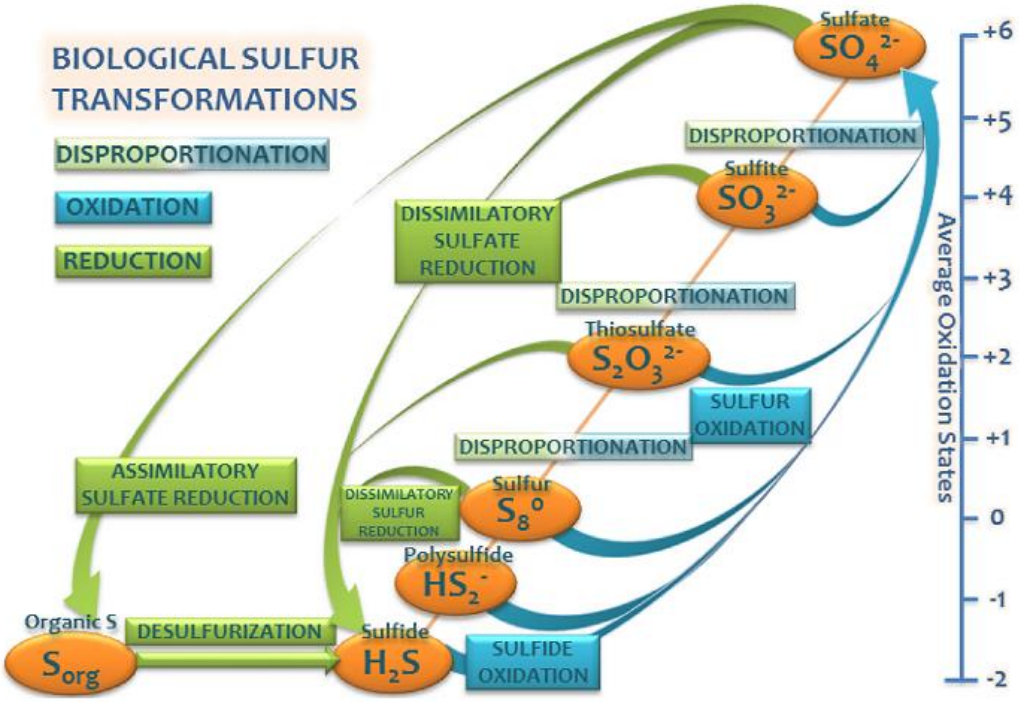


Figure I-8 Transformations biologiques du soufre (Sánchez-Andrea et al., 2014)

5.3.1 Bactéries sulfato-réductrices (BSR)

Les BSR sont des organismes anaérobies qui interviennent de manière importante dans le cycle du soufre. En effet, en-dessous de 150°C la réduction abiotique des sulfates est cinétiquement extrêmement longue, même à l'échelle des temps géologique. En revanche, la respiration microbienne utilisant les sulfates comme accepteurs d'électrons est un phénomène important du fait de la plus grande solubilité dans l'eau des sulfates par rapport au dioxygène, en faisant l'accepteur d'électrons le plus abondant (Rickard and Luther, 2007a). La réduction des sulfates via la respiration microbienne est le plus important processus de minéralisation de la matière organique dans les sédiments marins (Bottrell and Newton, 2006). Bien qu'anaérobies stricts, les BSR peuvent survivre temporairement dans des environnements oxiques grâce à différents mécanismes de défense (Dolla et al., 2006; Minz et al., 1999)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

5.3.2 Bactéries sulfo- et ferrooxydantes

Un certain nombre de microorganismes chimiolithoautotrophe peuvent être responsables de l'oxydation (directe ou indirecte) des sulfures, en particulier à travers une action catalytique de cette réaction (Blowes et al., 2003; Lowson, 1982; Schippers, 2004). Ceux-ci utilisent des composés chimiques organiques ou non comme source d'énergie, et des éléments inorganiques comme source d'électrons.

A des pH acides, la catalyse bactérienne responsable de l'oxydation des sulfures est bien documentée, en particulier dans le cas du drainage minier acide (DMA) (Johnson, 1998). *Acidithiobacillus ferrooxydans* et *Leptospirillum ferrooxydans* sont des bactéries ferrooxydantes acidophiles qui se développent à des pH inférieurs à 4. Elles sont impliquées dans l'oxydation du Fe^{2+} et de la pyrite (Sand et al., 1995). Leur action catalytique a lieu par la régénération du Fe^{3+} depuis le Fe^{2+} en milieu acide (Eq. 6), maintenant le processus cyclique d'oxydation de la pyrite qui donne naissance au DMA (Eq. 7) (Mustin et al., 1992; Nordstrom and Southam, 1997).

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad \text{Eq. 6}$$

$$FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \qquad \text{Eq. 7}$$

De plus, *A. ferrooxydans* peut également oxyder le soufre élémentaire, et d'autres composés du soufre à des états intermédiaires. Ces composés servent de substrat exclusif aux bactéries acidophiles sulfooxydantes telles que *A. thiooxidans* (McGuire et al., 2001; Schippers, 2004). En effet, *A. thiooxidans* est capable de dégrader des produits intermédiaires de la réaction d'oxydation des sulfures comme le tétrathionate, mais pas directement la pyrite.

Dans le cas des sédiments marins, la présence de carbonates rend le milieu souvent tamponné à des pH neutres. D'autres microorganismes sont susceptibles de croître à ces pH supérieurs ; c'est le cas des bactéries modérément acidophiles ou neutrophiles sulfooxydantes telles que *Thiobacillus thioparus*, *T. intermedius* or *Thiomonas intermedia* (Leduc et al., 2002). Elles se développent de façon optimale à des pH compris entre 4,5 et 8,0. Ces microorganismes métabolisent principalement des composés de soufre oxydés à des états intermédiaires, mais pas la pyrite (Arkesteyn, 1980). En oxydant ces composés, ils ne catalysent pas directement l'oxydation des sulfures, mais ils produisent de l'acidité (Schippers, 2004). Cette acidité lorsqu'elle descend en-dessous de 5,0 peut favoriser la croissance de populations acidophiles responsables de la catalyse de l'oxydation des sulfures (Nordstrom and Southam, 1997).

Ainsi, les bactéries sont capables d'entrainer des conditions qui peuvent favoriser la remise en solution des ETM, que ce soit par une action directe sur les phases sulfurées, ou par l'oxydation de produits secondaires entrainant une augmentation de l'acidité du milieu. En particulier, cette réactivité augmente

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

lors de la sortie de l'eau des sédiments de dragage du fait de la disponibilité accrue en oxygène.

6. Gestion des sédiments de dragage

6.1 Impact des modes de gestion traditionnels

6.1.1 Le rejet en milieu naturel

Le dragage étant une nécessité, les gestionnaires de structures portuaires en charge des opérations de dragage doivent envisager un schéma de gestion adapté aux sédiments retirés des fonds marins. Cette gestion dépend en partie de l'état de contamination des sédiments de dragage (Figure I-9). Lorsque les taux en ETM, HAP, PCB ou molécules organo-stanniques sont en-dessous des seuils réglementaires, le rejet en mer (aussi appelé clapage) peut être envisagé.

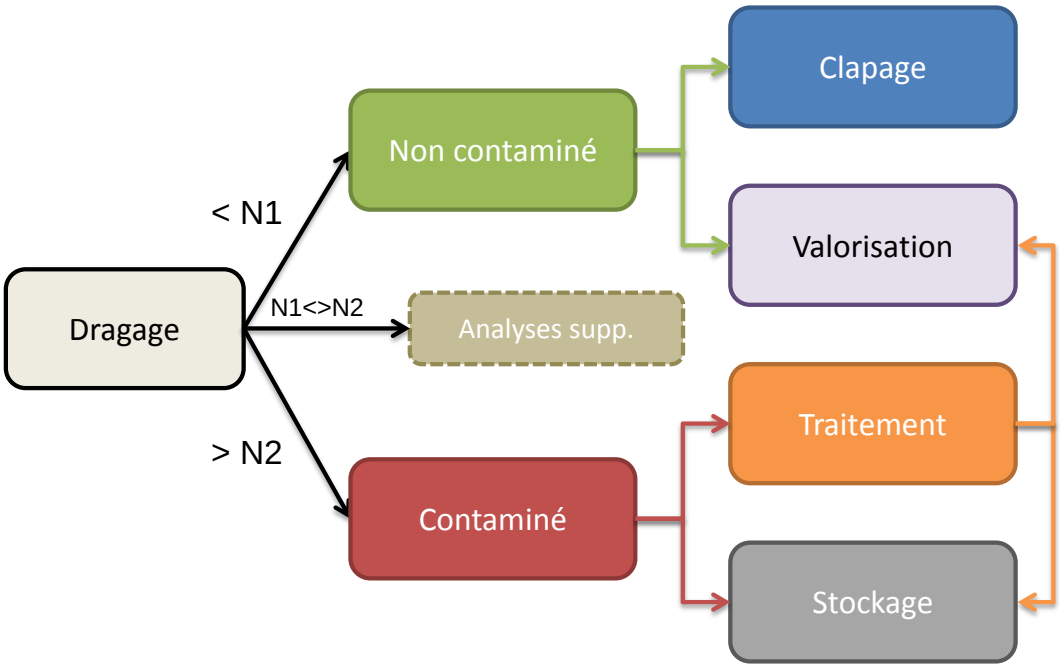


Figure I-9 Schéma de gestion d'un sédiment de dragage selon les seuils fixés par la réglementation sur le rejet en mer de l'arrêté du 09 aout 2006.

Le rejet dans le milieu naturel, en aval ou en mer, est une technique utilisée depuis longtemps dans le cas de dragage de sédiments marins ou fluviaux. Dans ce cas, les sédiments sont immédiatement rejetés respectivement à la mer ; en un endroit où l'on considère qu'ils n'altéreront pas le biota marin

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

local (type fosse) et dans le lit du fleuve en aval pour que ces derniers suivent le devenir naturel des particules emportées par le courant. En général, le principal effet d'un rejet dans le milieu naturel est d'augmenter la turbidité de la colonne d'eau par la remise en suspension des particules. Ceci a un impact sur la vie aquatique locale, que ce soit sur la production primaire du phytoplancton, la performance de la prédation ou la croissance et la survie des organismes benthiques (Essink, 1999). Cela peut également favoriser la mobilité d'éléments métalliques par oxydation ou dissolution de phases porteuses, à court ou plus long terme (Caetano et al., 2003).

Lorsque le rejet dans le milieu naturel n'est pas souhaitable, ou lorsque les sédiments sont considérés comme contaminés, ceux-ci doivent alors être sortis de l'eau pour être traités et/ou stockés.

6.1.2 Evolution du sédiment hors de l'eau

Lors de la sortie des sédiments hors de l'eau, plusieurs modifications importantes interviennent. Le premier effet est la désaturation en eau des sédiments, à la fois par évaporation et par écoulement gravitaire. Ce qui a pour conséquence d'entrainer une partie des ions en solutions, ainsi que des particules, avec l'écoulement tandis qu'une autre partie va précipiter sous forme de sels. Les chlorures par exemple sont des ions très solubles qui vont facilement être lixiviés. Ils seront aussi retrouver précipités sous la forme d'halite NaCl.

L'autre effet concomitant suivant la diminution du degré de saturation est l'aération de la matrice. Du fait de la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau, le sédiment non perturbé peut être considéré comme majoritairement anoxique, hormis les premiers centimètres suboxiques qui forment la transition d'avec la colonne d'eau (Scholz and Neumann, 2007). Lors du dragage, le sédiment se désature en eau et l'air atmosphérique prend la place de l'eau dans les espaces interstitielles et dans les pores des minéraux. L'oxygène devient alors prédominant, et ce changement va augmenter le potentiel redox du sédiment (Eggleton and Thomas, 2004). La modification de l'équilibre va donc promouvoir l'oxydation des phases réduites, comme les sulfures, aidée par le regain d'activité des bactéries aérobies strictes ou tolérantes, comme les bactéries sulfooxydantes ou ferrooxydantes, catalysant l'oxydation des sulfures ou consommant ses produits de dégradation (Janssen et al., 1995; Lowson, 1982). Les métaux associés sont ainsi remis en solution (Calmano et al., 1993; Stephens et al., 2001; Tack et al., 1996). A cette oxydation fait suite une acidification du milieu (Caille et al., 2003; Cappuyns and Swennen, 2005; Eggleton and Thomas, 2004; Tack et al., 1996), qui peut-être modérée par la présence de carbonates jouant le rôle de tampon-pH (Caille et al., 2003; Tack et al., 1996). La dissolution des carbonates comme la calcite et la dolomite libère dans la solution des ions carbonates, Ca et Mg.

Une partie de la MO va également pouvoir être oxydée par les bactéries, qui l'utilisent usuellement comme un accepteur d'électrons pour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

réaliser leur métabolisme. Cela va mobiliser les métaux qui pouvaient être complexés (Calmano et al., 1993; Stephens et al., 2001; Tack et al., 1996). De plus, les composés issus de la dégradation de la MO sont plus solubles que les composés de départ, donc plus mobiles : ainsi, la complexation d'éléments métalliques va favoriser la remise en solution (Neto, 2007).

Le Fe et le Mn ont des comportements différents des autres ETM lors du passage à des conditions oxydantes. En effet, lors de la remise en solution de ces éléments, le Fe va en partie précipiter sous forme d'oxydes et/ou hydroxydes ferrique (Caille et al., 2003; Calmano et al., 1993; Cappuyns and Swennen, 2005; Eggleton and Thomas, 2004) et le Mn sous forme d'oxydes (Eggleton and Thomas, 2004). Ces phases sont connues pour permettre la sorption d'ETM. Ainsi, lors d'un dragage ou d'une remise en suspension de sédiments dans la colonne d'eau, certains auteurs notent une faible remobilisation des ETM qui sont immédiatement ré-immobilisés par adsorption sur ces oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Calmano et al., 1993; Eggleton and Thomas, 2004; Neto, 2007). Les ETM sont de ce fait redistribués au cours du séchage depuis les phases les moins mobiles vers les plus mobiles (Stephens et al., 2001).

6.1.3 Le stockage à terre

Le stockage à terre est utilisé dans le cas où les sédiments ne peuvent pas être remis en immersion. Plusieurs raisons peuvent intervenir, d'ordre réglementaire comme le dépassement des valeurs seuils, environnementales comme le risque de perturbation des milieux récepteurs, économique dans le cas où le rejet dans le milieu naturel nécessite du transport, ou pratique si les sédiments sont voués à un usage ultérieur et que le stockage doit être fait à terre temporairement.

Le type de dépôt à terre dépend de l'usage envisagé des sédiments. Si les sédiments sont voués au stockage, des sites de stockage de déchets non-contaminés ou contaminés existent mais ont un coût à long terme non-négligeable. En revanche, le stockage temporaire dans une zone non-confinée peut intervenir si les sédiments doivent suivre ultérieurement une filière de traitement ou de valorisation. Dans ce cas, dépendamment de la qualité des sédiments, le relargage de polluants dans les eaux de lixiviation peut amener à des contaminations du sol ou des zones aquatiques environnantes. L'usage des sites de stockage de déchets ne devrait se faire que dans des cas où une solution alternative est inenvisageable.

Le stockage des sédiments va entraîner un changement important des conditions environnementales pouvant favoriser la remise en solution des métaux qu'ils contiennent (Salomons et al., 1987). Les sédiments « aérés et séchés » et « aérés et mélangés » semblent être ceux qui subissent les changements les plus importants, particulièrement en terme de solubilisation du Cd, Cu, Pb et Zn, comparativement à des sédiments « inondés » et « aérés et inondés » (Tack et al., 1996). Ceux-ci montrent également une solubilisation plus faible du Fe et du Mn, du fait de la formation d'oxy-hydroxydes. Le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

sédiment atteint des conditions oxydantes après 3 mois d'aération, et les ETM sont immobilisés par des processus différents de ceux qui ont lieu dans les sédiments anoxiques et qui immobilisent moins fortement ces métaux, probablement la MO ou les oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Neto, 2007).

La capacité de neutralisation des sédiments semble également un paramètre qui régit la mobilité des métaux dans les sédiments déposés à terre (Cappuyns and Swennen, 2005). Dans les sédiments peu tamponnés, le Zn et le Cd voient leur solubilité augmentée avec la diminution du pH (Prokop et al., 2003). De plus, ces éléments semblent voir leur mobilité contrôlée en partie par les particules fines et la MO dissoute. Des étapes de lixiviations successives sont donc susceptibles de les mobiliser. La redistribution des métaux, en particulier des phases sulfures à des phases plus disponibles (labiles ou acide-solubles), a été observé après l'aération et le séchage du sédiment (Claff et al., 2010). Il est établi que le vieillissement à terre des sédiments n'apporte pas forcément un processus de stabilisation des ETM (voir conclusion de (Lions et al., 2007).

6.2 Filières de gestion

6.2.1 Intérêt d'un prétraitement

Lorsqu'un sédiment est contaminé, un traitement est envisagé, que ce soit à des fins de valorisation ou pour le stocker dans des conditions respectant la réglementation en cours. Dans un premier temps, on applique le plus souvent un prétraitement, une étape préliminaire dont l'objectif principal est la préparation du sédiment en vue de son traitement ultérieur, notamment en visant à réduire le volume de sédiments à traiter pour en réduire le coût et en améliorer l'efficacité (Mulligan et al., 2001a). On peut distinguer deux grandes catégories de prétraitement : la séparation physique et les procédés de déshydratation.

La séparation physique consiste à nettoyer le sédiment à traiter des débris qu'il peut contenir, de réduire le volume à traiter en récupérant les fractions valorisables, ou de fractionner le sédiment pour traiter différemment chaque fraction. On peut citer comme techniques le criblage ou tamisage, l'utilisation de vis, les bassins de séparation, ou encore les séparations magnétiques, électrostatique ou électrodynamique.

La nécessité d'un prétraitement par déshydratation se rencontre surtout dans le cas des sédiments dragués par le biais d'une drague mécanique. Afin de faciliter le transport des sédiments, et de réduire les besoins énergétiques du traitement proprement dit, il peut être intéressant de procéder à la déshydratation du matériau. Les techniques les plus courantes sont le pressoir, le bassin de décantation, la centrifugation, l'évaporation, ou les filtre bande et filtre presse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

6.2.2 Traitement des sédiments contaminés

La problématique des sédiments contaminés, par rapport à celle des sols contaminés, est beaucoup plus complexe, ou en tout cas diffère de la problématique liée à ces derniers (Mulligan et al., 2001a). En effet, contrairement à ces derniers, les sédiments représentent des réservoirs de pollutions diffuses, mobiles et instables, dont les sources peuvent être difficilement identifiables avec précision (Ramaroson, 2008). Ainsi, les solutions de gestion de ces sédiments impactés par des pollutions restent aujourd'hui relativement limitées. Afin de pouvoir gérer ces sédiments de manière optimale, c'est-à-dire en évitant la remobilisation et/ou la dispersion des éléments responsables de la toxicité du sédiment, il peut être utile d'effectuer un traitement afin de réduire et/ou stabiliser la charge polluante. En général, le schéma de gestion global va essayer de permettre la valorisation des matériaux sédimentaires, et à défaut optera pour une solution de stockage la plus optimisée possible. Il existe un certain nombre de traitements différents, regroupés sous des catégories générales, et on peut notamment citer les techniques de traitement physique, chimique, thermique, biologique ou les procédés de stabilisation/solidification.

Le traitement physique est défini comme toute opération dont le but est de concentrer les polluants dans une fraction la plus réduite possible à travers l'exploitation de propriétés physiques des constituants du sédiment (densité, taille des particules, propriétés magnétiques …), pour en retirer une fraction majoritaire la moins polluée possible en vue de son éventuelle valorisation (Ruban, 2011). Le procédé d'attrition par exemple consiste à éliminer en voie humide les couches qui encroutent parfois les particules de sédiments par frottement autogène (frottement des particules entre elles) (Figure I-10). Il a un impact là où un procédé classique d'hydrocyclonage pour enlever la fraction fine n'a qu'un impact limité. Les fines générées par cette technique ont été observées comme beaucoup plus contaminées que les fines issues d'une simple séparation granulométrique.

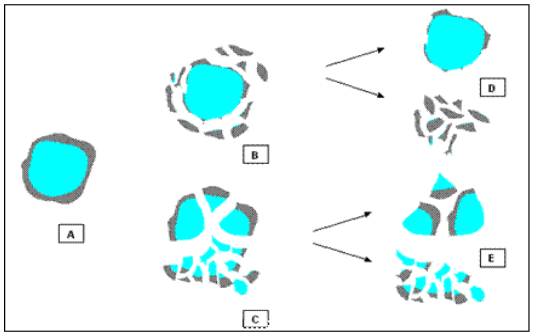


Figure I-10 Schéma du procédé d'attrition (Ruban, 2011)

Les traitements thermiques permettent tout aussi bien d'extraire les contaminants, avec la thermo-désorption (Kopinke and Remmler, 1995; Smith et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

al., 2001), que de détruire les contaminants organiques et de volatiliser les ETM, avec la pyrolyse ou l'incinération (Rausa et al., 1999), ou de détruire les contaminants organiques et de fixer les ETM non volatiles dans la matrice par procédé de vitrification (Rulkens, 2005). Certains procédés mixtes ont été mis au point, tel que le procédé Novosol® qui combine un traitement chimique de type phosphatation, qui vise à réduire la mobilité des ETM dans la matrice, et un traitement thermique de type calcination, qui a pour but de détruire la MO et d'effectuer un frittage thermique améliorant les propriétés mécaniques du matériau à des fins de valorisation (Kribi, 2005; Ramaroson, 2008). Ce procédé a été appliqué avec succès aux sédiments de dragage contaminés (Agostini et al., 2007; Zoubeir et al., 2007). Il s'avère que ce type de procédé permet une stabilisation effective des ETM, avec néanmoins quelques réserves notamment vis-à-vis du Cr et de l'As (Kribi, 2005). Durant la calcination, la vaporisation d'ETM apparaît faible. L'application de tests de lixiviation et de tests d'extractions séquentielles montrent un renforcement de la stabilisation des ETM dans les sédiments étudiés (Ramaroson, 2008).

Les traitements biologiques favorisent la dégradation des polluants par l'action des micro-organismes, et notamment la dégradation des polluants organiques de type hydrocarbures, HAP, ou composés organostanniques (Johnsen et al., 2005; Juhasz and Naidu, 2000). C'est la stimulation du procédé naturel qui permet son efficacité. En revanche, ces techniques peuvent permettre une dispersion des ETM et de COD dans l'environnement, et contaminer les sols et nappes phréatiques. En revanche, ces traitements peuvent représenter une étape de prétraitement pour un sédiment contaminé aux hydrocarbures (Ruban, 2011).

Le traitement chimique consiste à extraire et/ou stabiliser les polluants dans la matrice sédimentaire par l'utilisation d'adjuvants, provoquant le changement d'état des contaminants. Il peut s'agir d'extraction, que ce soit par lixiviation, par complexation, par solvant, ou par échange cationique (Mulligan et al., 2001b), ou alors de traitement diminuant la mobilité des polluants tels que la phosphatation (Crannell et al., 2000). Le traitement par stabilisation-solidification aux liants hydrauliques en est un autre exemple (Cullinane Jr. et al., 1986). Il combine la fixation chimique des contaminants, à la solidification qui réduit le potentiel de lixiviabilité en réduisant la surface de contact et la perméabilité des déchets.

6.2.3 Filières de valorisation

Aujourd'hui, la réglementation et les recommandations internationales promeuvent l'utilisation d'autres filières que le rejet dans le milieu naturel, particulièrement les initiatives de réutilisation et de valorisation.

La formation de buttes paysagères était une solution longtemps utilisée, car facile de mise en œuvre, et qui pouvait avoir un intérêt lors de travaux d'aménagement. Cependant, il a été montré que les sédiments fins ne sont pas adaptés à cet usage (Ruban, 2011). La compacité du sol induite par la finesse des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

sédiments risque d'asphyxier les racines des végétaux les plus fragiles ou les moins adaptées. A cela s'ajoute aussi la toxicité associée à une richesse en ETM.

Parmi les initiatives ayant abouties, il y a par exemple la valorisation des sédiments marins pour la production de ciment Portland (Dalton et al., 2004). Au stade pilote, les auteurs utilisent jusqu'à 12 % de sédiments pour la production du clinker. Dans la même veine, les sédiments peuvent être incorporés dans le procédé de fabrication de briques (Cappuyns et al., 2015; Hamer and Karius, 2002; Samara et al., 2009; Xu et al., 2014). Le développement de ces filières apportent des débouchés intéressants aux sédiments contaminés, et sont dans une démarche de développement durable puisque des déchets remplacent des matières premières naturelles. Mais ces filières dépendent fortement du tissu industriel local, et ne peuvent pas être adaptées près de n'importe quel lieu de dragage.

En ce qui concerne la valorisation en technique routière, telle que l'utilisation en sous-couches, remblai ou couches de forme, celle-ci a été étudiée avec intérêt en ce qui concerne les sédiments de dragage marins (Dubois, 2006; Pinto et al., 2011). Afin que des matériaux puissent être valorisés en tant que remblai ou en couche de forme, ils doivent satisfaire à plusieurs critères de sélection. Ces critères permettent ensuite d'appliquer une classification qui détermine leurs applications possibles : remblais de surface, routier, de tranchée, couches de forme… Seulement, les sédiments contaminés les plus fins nécessitent le plus souvent un traitement préalable tel qu'un procédé de stabilisation-solidification (Wang et al., 2012).

Le traitement aux liants hydrauliques est une autre filière, qui permet de mutualiser à la fois le traitement et d'envisager une valorisation dans le génie civil.

6.3 Traitement aux liants hydrauliques

6.3.1 Propriétés des matrices liantes

Les liants hydrauliques sont des poudres fines, constituées de sels minéraux anhydres réactifs, qui se transforment en présence d'eau en un matériau compact, et qui gardent après durcissement leur résistance et leur stabilité, même sous l'eau. L'ajout de liants à un matériau tel que les sédiments de dragage va leur donner une cohésion permanente ainsi qu'une meilleure performance mécanique.

Plusieurs types de liants hydrauliques existent, comme les laitiers de haut-fourneau, les cendres volantes, les chaux hydrauliques, ou les ciments (Fantozzi-Merle, 2003). Le ciment Portland classique est le plus utilisé dans le secteur du BTP en France, et c'est le liant de prédilection pour les traitements de stabilisation-solidification. L'addition de laitier de haut fourneau donne au

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

mélange la capacité de résister aux milieux de mise en œuvre les plus agressifs (Rajasekaran, 2005). En effet, la présence de certains composants inorganiques dans les sédiments de dragage, tels que les sulfates, les chlorures ou les sulfures, peuvent diminuer les propriétés géotechniques des matériaux formulés (Chinchón et al., 1995). Les formulations doivent ainsi être adaptées en fonction de l'usage qui sera envisagé, en évaluant les contraintes techniques nécessaires. La matière organique peut aussi être un facteur altérant la résistance mécanique (Chen and Wang, 2006; Harvey et al., 2010). Des adjuvants tels que chlorures, sulfates et amine organique, peuvent être utilisés pour améliorer la prise précoce du mortier.

De plus, la formulation avec un liant hydraulique est reconnue comme un procédé de traitement limitant efficacement la mobilité des contaminants métalliques (Chen et al., 2009; Malviya and Chaudhary, 2006; Paria and Yuet, 2006). Cette immobilisation se fait à la fois à travers la formation de liaisons chimiques avec les composés inorganiques, l'encapsulation dans les précipités, et en réduisant la porosité globale permettant les phénomènes de lixiviation. Le Cu, Pb et le Zn peuvent se substituer au Ca dans les C-S-H, ou être piégés dans la structure cristalline des C-S-H (Benard, 2003; Deschamps et al., 2006). La formation d'hydroxydes peut également favoriser l'immobilisation du Pb et du Zn (Brault, 2001; Halim et al., 2005; Sanchez, 1996).

6.3.2 Composition et réactivité du ciment Portland

Le clinker, est le composant principal du ciment Portland. Il est obtenu par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire et d'argile. Sa composition typique est de 67 % de CaO (abrégé C dans la notation sténographique de l'industrie cimentaire), 22 % de SiO_2 (S), 5 % d'Al_2O_3 (A), 3 % de Fe_2O_3 (F), et 3 % d'autres composants. Il contient en principe 4 phases minérales majeures : l'alite (50-70 %, C_3S), la belite (15-30 %, C_2S), l'aluminite (5-10 %, C_3A) et la ferrite (5-15 %, C_4AF) (Taylor, 1997). Bien que les 4 phases réalisent des fonctions différentes dans le produit final, l'alite et la belite sont les phases minérales les plus importantes et les plus abondantes puisqu'elles contribuent significativement à la résistance mécanique. En plus du clinker, le ciment portland contient également entre 3 et 5 % de gypse afin de réguler la prise du ciment, et éviter une hydratation trop brutale entrainant une fausse prise. Cinq types principaux de ciments existent, nommés selon leur composition (Tableau I-4).

Tableau I-4 Dénomination des ciments selon la désignation européenne

Notation	Type de ciment	Clinker (%)
CEM I	Ciment Portland	95-100
CEM II	Ciment Portland composé	65-94
CEM III	Ciment de haut-fourneau	5-64
CEM IV	Ciment pouzzolanique	45-89
CEM V	Ciment au laitier et aux cendres	20-64

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

A cette notation s'ajoute la précision de la teneur en clinker indiquée par une lettre (A, B ou C), des constituants autres que le clinker (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), pour la classe de résistance à 28 jours (32.5, 42.5 et 52.5) et au jeune âge (noté R si plus élevée que la classe correspondante, sinon N), ainsi que les propriétés particulières comme les ciments pour travaux à la mer (noté PM) ou pour les travaux à haute teneur en sulfates (ES).

Le processus de cimentation découle en grande partie de l'hydratation des C_2S et C_3S. Dans un ciment Portland moderne classique, environ les deux tiers de l'hydratation sont achevées au bout de 28 jours. L'hydratation du ciment met en jeu un nombre important de réactions, amorcées durant la première phase appelée phase de gâchage, et qui se décomposent en 5 périodes (Glasser, 1997; Taylor, 1997) :

- Durant la **période de gâchage**, qui dure une quinzaine de minutes, les réactions qui ont lieu sont fortement exothermiques et alcalinisent fortement le milieu (pH ≈ 13). Il y a formation des premiers produits de l'hydratation, les silicates de calcium hydratés (appelés C-S-H) et l'ettringite. Les C-S-H, phase minérale amorphe de composition variable, sont fortement impliqués dans les mécanismes de fixation durant la solidification et principalement responsables du développement de la résistance mécanique (Paria and Yuet, 2006)
- Ensuite vient la **période dormante** qui dure entre 2 et 6h, durant laquelle peu de réactions ont lieu. La formation des C-S-H et de l'ettringite se poursuit.
- Durant la période qui suit, la **période de prise**, la formation des C-S-H continue, tandis que la saturation de l'eau en chaux conduit à la formation de cristaux de portlandite $Ca(OH)_2$ hexagonaux en feuillets dans les pores. Un nouveau dégagement de chaleur intervient de nouveau, plus important que durant la période de gâchage. L'hydratation des C_2S et C_3S se poursuit, menant à la formation d'un gel continu entre les grains.
- La **période de durcissement** dure plusieurs mois. L'hydratation des grains anhydres se poursuit, tandis que la réaction des C_3A et C_4AF avec le gypse mène à la formation d'ettringite qui précipite sous forme d'aiguilles dans les cavités. L'ettringite peut ensuite se dissoudre partiellement, et former des monosulfoaluminates de calcium hydratés par réaction soit avec les C_3A et C_4AF, soit avec leurs produits d'hydratation.
- Enfin, la **période de ralentissement** est caractérisée par une diminution voire un arrêt des réactions d'hydratation, dû à l'épaisseur de la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

couche d'hydrates formée en surface des grains de ciment. En règle générale, une matrice de ciment est considérée comme chimiquement stable au bout de 6 mois, bien que l'hydratation des C_2S et C_4AF puisse continuer sur plusieurs années.

En ce qui concerne le laitier de haut-fourneau, c'est un sous-produit issu de la fabrication de l'acier. Sa composition varie fortement entre les différentes installations industrielles, mais de manière générale, il comporte : 30 à 50 % de CaO, 27 à 42 % de SiO_2, 5 à 33 % d'Al_2O_3 et 0 à 21 % de MgO (Taylor, 1997).

6.3.4 Intérêt pour la valorisation en génie civil des sédiments traités

Le traitement de déchets solides granulaires, et particulièrement de sédiments de dragage contaminés, par l'ajout de liants hydrauliques a été particulièrement utilisé dans le cadre du procédé de stabilisation/solidification (Chatain et al., 2013a; Paria and Yuet, 2006; Rekik and Boutouil, 2009; Shi, 2004; Sparrevik et al., 2009; Zentar et al., 2012). Un guide méthodologique a également été édité par l'USEPA en 1986 afin de résumer l'ensemble des connaissances techniques acquises sur le sujet afin d'en améliorer l'usage (Cullinane Jr. et al., 1986). Au-delà du traitement, l'intérêt apporté par l'ajout de liants hydrauliques est l'utilisation potentielle dans un schéma de valorisation du sédiment, afin de limiter le stockage de déchets.

Le génie civil est un domaine fortement demandeur en granulats pour la formulation des mortiers et béton, tandis que le dragage de milieux aquatiques naturels ou anthropiques est nécessaire et pourvoyeur de matériaux granulaires souvent inutilisés voire couteux à entreposer de façon sécurisée. Ainsi, l'utilisation de sédiments de dragage pour remplacer totalement ou en partie le sable dans la formulation d'un mortier peut permettre d'économiser les ressources naturelles et de valoriser un déchet dans le cadre de certaines applications du génie civil, qui ne nécessitent pas de contraintes techniques trop importantes. La formulation avec des liants hydrauliques peut être réalisé sur un sédiment ayant subi un traitement préalable, comme le procédé NOVOSOL® (Rozière et al., 2015). Mais celui-ci demande une infrastructure adapté, et ajoute un coût supplémentaire. La formulation des sédiments peut également être réalisée en substitution totale du sable servant à la fabrication du mortier (Ben Allal et al., 2011; Yan et al., 2014), ou partielle dans un procédé de co-valorisation avec d'autres déchets (Wang et al., 2015).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

7. Bilan et orientation des travaux de recherche

La réactivité des sédiments de dragage est un sujet complexe. De nombreuses transformations interviennent une fois les sédiments sortis de l'eau ; celles-ci peuvent altérer les phases minérales et organiques, ainsi que la répartition des contaminants inorganiques. Cette réactivité est le fruit à la fois d'effets physico-chimiques, mais aussi biologiques, qui sont dans une relation d'interdépendance. La modification des paramètres physico-chimiques est susceptible de favoriser ou d'inhiber la croissance et le développement de microorganismes, qui à leur tour vont modifier le milieu et ses paramètres en réalisant leur métabolisme. De ce fait, les contaminants peuvent être remis en solution lors d'épisodes de lixiviation, et risquent de contaminer le milieu environnant. Ainsi, la gestion d'un sédiment de dragage nécessite de prendre en compte ces nombreux paramètres pour assurer le choix d'une filière adaptée. En l'occurrence, le traitement aux liants hydrauliques semble offrir la garantie de l'efficacité concernant l'immobilisation des contaminants inorganiques. Ce traitement permet en outre d'envisager une valorisation dans un domaine tel que le génie civil, en mortiers non-structurants. Cet objectif de valorisation est aujourd'hui au cœur des problématiques de développement durable, car il autorise la réduction du volume des déchets stockés et l'économie de matières premières. En outre, le bénéfice de la réutilisation vient amortir le coût économique de gestion depuis le dragage jusqu'à l'usage final.

L'étude des matrices sédimentaires est un préalable à toute gestion. Il est nécessaire de déterminer le degré de contamination de la matrice, ainsi que la répartition de cette contamination. Sur ce point, il ne peut être fait l'économie d'une caractérisation approfondie tant d'un point de vue physico-chimique que minéralogique. Mais le relargage de ces contaminants est gouverné par un certain nombre de réactions géochimiques et biologiques plus ou moins bien définies. Cette réactivité est le point-clé dans la mobilité des contaminants inorganiques, et peu d'outils permettent de la caractériser finement. Nous proposons ainsi d'adapter des outils développés pour les rejets miniers afin de palier à ce manque. Dans un premier temps, la réactivité géochimique sera étudiée à partir du couplage d'une colonne de lixiviation et d'un test de consommation d'oxygène. Dans un second temps, l'impact de l'activité bactérienne sur les paramètres physico-chimiques sera évalué à l'aide de tests qualitatifs en conditions oxiques. Cette réactivité sera contrôlée par la mise en place d'un traitement aux liants hydrauliques, dont l'objectif final sera l'évaluation d'un procédé de valorisation en mortiers cimentés non structurants pour le génie civil. L'efficacité du traitement devra être validée par une évaluation environnementale.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

8. Références

Adriano DC, Wenzel WW, Vangronsveld J, Bolan NS. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. Geoderma 2004; 122: 121-142.

Agostini F, Skoczylas F, Lafhaj Z. About a possible valorisation in cementitious materials of polluted sediments after treatment. Cement and Concrete Composites 2007; 29: 270-278.

Alloway BJ. The mobilisation of trace elements in soils. Les Colloques de l'INRA 1997: 133-145.

Alloway BJ. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability: Springer Netherlands, 2012.

Arkesteyn GJMW. Pyrite oxidation in acid sulphate soils: The role of miroorganisms. Plant and Soil 1980; 54: 119-134.

Ashley JTF. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids. Chemosphere 1996; 33: 2175-2187.

Azam F, Malfatti F. Microbial structuring of marine ecosystems. Nature Reviews Microbiology 2007; 5: 782-791.

Baldock JA, Masiello CA, Gélinas Y, Hedges JI. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. Marine Chemistry 2004; 92: 39-64.

Bazin C, Méhu J, Girod MC. Suivi des travaux européens pour la caractérisation et la classification des déchets par le critère H14 (écotoxicité). Etude RE.CO.R.D. n°06-0134/1A, Villeurbanne, France, 2008.

Ben Allal L, Ammari M, Frar I, Azmani A, Clastres P, Jullien S. Stabilization of contaminated canal sediments. European Journal of Environmental and Civil Engineering 2011; 15: 293-302.

Benard A. Le plomb et le chrome dans les ciments: spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. 2003.

Bentley R, Chasteen TG. Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth. Microbiology and Molecular Biology Reviews 2002; 66: 250-271.

Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais AM, Archambault M. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology 2004; 46: 1086-1101.

Berner RA. thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. American Journal of Science 1967; 265: 773-785.

Berner RA. The synthesis of framboidal pyrite. Economic Geology 1969; 64: 383-384.

Berner RA. Sedimentary pyrite formation. American Journal of Science 1970; 268: 1-23.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Billon G, Ouddane B, Boughriet A. Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. Talanta 2001; 53: 971-981.

Blanchard C. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués: haracterization of the potential mobilization of inorganic pollutants in polluted soils, 2000.

Blowes DW, Ptacek CJ, Jambor JL, Weisener CG. 9.05 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In: Holland HD, Turekian KK, editors. Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, 2003, pp. 149-204.

Bottrell SH, Newton RJ. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. Earth-Science Reviews 2006; 75: 59-83.

Brault S. Modélisation du comportement à la lixiviation à long terme de déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques. 2001.

Briat J-F, Lebrun M. Plant responses to metal toxicity. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series III - Sciences de la Vie 1999; 322: 43-54.

Brown JN, Peake BM. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. Science of The Total Environment 2006; 359: 145-155.

Butler IB, Rickard D. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. Geochimica et Cosmochimica Acta 2000; 64: 2665-2672.

Bäckström M, Karlsson S, Bäckman L, Folkeson L, Lind B. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. Water Research 2004; 38: 720-732.

Caetano M, Madureira M-J, Vale C. Metal Remobilisation during Resuspension of Anoxic Contaminated Sediment: Short-Term Laboratory Study. Water, Air, and Soil Pollution 2003; 143: 23-40.

Caille N, Tiffreau C, Leyval C, Morel JL. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. Science of The Total Environment 2003; 301: 239-250.

Callender E. Heavy metals in the environment-historical trends. Treatise on geochemistry 2003; 9: 67-105.

Calmano W, Hong J, Förstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Technische Universität Hamburg-Harburg, 1993.

Calvet R. Le sol: propriétés et fonctions: Editions France Agricole, 2003.

Campredon B. Mécanismes et transferts de l'arsenic dans une confluence du Var et étude d'une méthode de remédiation dans les eaux potables. 2013.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Caplat C, Texier H, Barillier D, Lelievre C. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. Marine Pollution Bulletin 2005; 50: 504-511.

Cappuyns V, Deweirt V, Rousseau S. Dredged sediments as a resource for brick production: Possibilities and barriers from a consumers' perspective. Waste Management 2015; 38: 372-380.

Cappuyns V, Swennen R. Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. Applied Geochemistry 2005; 20: 1169-1179.

Casado-Martínez MC, Forja JM, DelValls TA. A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports. Journal of Hazardous Materials 2009; 163: 1353-1359.

Caudron A. Étude par spectroscopies moléculaires de la complexation de l'aluminium (III) par l'acide caféique: compétition avec les substances humiques, 2004.

Cauwenberg P, Verdonckt F, Maes A. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. Science of The Total Environment 1998; 209: 113-119.

Chamley H. Clay Sedimentology: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

Chatain V, Benzaazoua M, Loustau Cazalet M, Bouzahzah H, Delolme C, Gautier M, et al. Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. Environmental Science and Pollution Research 2013a: 1-9.

Chatain V, Blanc D, Borschneck D, Delolme C. Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. Environmental Science and Pollution Research 2013b: 1-9.

Chen H, Wang Q. The behaviour of organic matter in the process of soft soil stabilization using cement. Bulletin of Engineering Geology and the Environment 2006; 65: 445-448.

Chen Q, Tyrer M, Hills CD, Yang X, Carey P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. Waste Management 2009; 29: 390-403.

Chinchón JS, Ayora C, Aguado A, Guirado F. Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability. Cement and Concrete Research 1995; 25: 1264-1272.

Claff SR, Burton ED, Sullivan LA, Bush RT. Effect of sample pretreatment on the fractionation of Fe, Cr, Ni, Cu, Mn, and Zn in acid sulfate soil materials. Geoderma 2010; 159: 156-164.

Crannell BS, Eighmy TT, Krzanowski JE, Eusden Jr JD, Shaw EL, Francis CA. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. Waste Management 2000; 20: 135-148.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cullinane Jr. MJ, Jones LW, Malone PG, Spooner PA, Bliss TM. Handbook for stabilization/solidification of hazardous waste. In: USEPA, editor. EPA/540/S2-86/001. EPA/540/S2-86/001. USEPA, Cincinnati, 1986.

Dalton JL, Gardner KH, Seager TP, Weimer ML, Spear JC, Magee BJ. Properties of Portland cement made from contaminated sediments. Resources, conservation and recycling 2004; 41: 227-241.

Dassonville F, Renault P. Interactions between microbial processes and geochemical transformations under anaerobic conditions: a review. Agronomie 2002; 22: 51-68.

Dayan AD, Paine AJ. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. Human & Experimental Toxicology 2001; 20: 439-451.

Dechesne M. Connaissance et modélisation du fonctionnement des bassins d'infiltration d'eaux de ruissellement urbain pour l'évaluation des performances techniques et environnementales sur le long terme. INSA de Lyon. INSA de Lyon, Villeurbanne, 2002, pp. 277.

Deconinck JF, Chamley H. Bases de sédimentologie - 3ème édition: Dunod, 2011.

Delmas-Gadras C, Astruc M, Legret M, Université de Pau et des Pays de lA. Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. [s.n.], Pau, 2000.

Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T, Mbonimpa M. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement 2006; 7.

Díez S, Ábalos M, Bayona JM. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. Water Research 2002; 36: 905-918.

Dolla A, Fournier M, Dermoun Z. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. Journal of Biotechnology 2006; 126: 87-100.

Dubois V. Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins: valorisation en technique routière. ENSM de Douai. ENSM de Douai, Douai, 2006.

Durand C. Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Université de Poitiers. Université de Poitiers, Poitiers, 2003, pp. 268.

Edwards KJ, Bond PL, Druschel GK, McGuire MM, Hamers RJ, Banfield JF. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. Chemical Geology 2000; 169: 383-397.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Eek E, Cornelissen G, Kibsgaard A, Breedveld GD. Diffusion of PAH and PCB from contaminated sediments with and without mineral capping; measurement and modelling. Chemosphere 2008; 71: 1629-1638.

Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. Environment International 2004; 30: 973-980.

Essink K. Ecological effects of dumping of dredged sediments; options for management. Journal of Coastal Conservation 1999; 5: 69-80.

Fantozzi-Merle C. Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles: propriétés structurales et de transfert. 2003.

Filella M. Freshwaters: which NOM matters? Environmental Chemistry Letters 2009; 7: 21-35.

Förstner U, Calmano W, Conradt K, Jaksch H, Schimkus C, Schoer J. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction. Universitätsbibliothek der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Hamburg-Harburg, 1981.

Gadd GM. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. Geoderma 2004; 122: 109-119.

Gardner KH, Tsiatsios CJ, Melton J, Seager TP. Leaching behavior of estuarine sediments and cement-stabilized sediments in upland management environments. Waste management 2007; 27: 1648-1654.

Glasser FP. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. Journal of Hazardous Materials 1997; 52: 151-170.

Grousset FE, Quetel CR, Thomas B, Donard OFX, Lambert CE, Guillard F, et al. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. Marine Chemistry 1995; 48: 291-310.

Guevara-Riba A, Sahuquillo A, Rubio R, Rauret G. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. Science of The Total Environment 2004; 321: 241-255.

Halim CE, Short SA, Scott JA, Amal R, Low G. Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. Journal of hazardous materials 2005; 125: 45-61.

Hamer K, Karius V. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. Waste Management 2002; 22: 521-530.

Hamieh T. Etude des propriétés acido-basiques et énergie interfaciale des oxydes et hydroxydes métalliques. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy 1997; 325: 353-362.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Haouari O, Fardeau M-L, Casalot L, Tholozan J-L, Hamdi M, Ollivier B. Isolation of sulfate-reducing bacteria from Tunisian marine sediments and description of Desulfovibrio bizertensis sp. nov. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 2006; 56: 2909-2913.

Harvey OR, Harris JP, Herbert BE, Stiffler EA, Haney SP. Natural organic matter and the formation of calcium-silicate-hydrates in lime-stabilized smectites: A thermal analysis study. Thermochimica Acta 2010; 505: 106-113.

Hubbard AT. Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Taylor & Francis, 2002.

Isaure M-P. Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution le long du profil pédologique. Université Joseph Fourier - Grenoble I. Université Joseph Fourier - Grenoble I, Grenoble, 2001, pp. 358.

Jamagne M, Eimberck M. Pédogenèse et paléopédogenèses. In: Ellipse E, editor. Les formations superficielles. Dewolf, Y.

Bourrié, G., Paris, 2008, pp. 798

Janssen AJH, Sleyster R, van der Kaa C, Jochemsen A, Bontsema J, Lettinga G. Biological sulphide oxidation in a fed-batch reactor. Biotechnology and Bioengineering 1995; 47: 327-333.

Johnsen AR, Wick LY, Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. Environmental Pollution 2005; 133: 71-84.

Johnson DB. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. FEMS Microbiology Ecology 1998; 27: 307-317.

Jones B, Turki A. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England. Marine Pollution Bulletin 1997; 34: 768-779.

Jonnalagadda SB, Rao PVVP. Toxicity, bioavailability and metal speciation. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology 1993; 106: 585-595.

Jorgensen BB. Sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark). Limnol. Oceanogr. 1977; 22: 814-832.

Jorgensen BB, Nelson DC. Sulfide oxidation in marine sediments: Geochemistry meets microbiology. In: Amend JP, Edwards KJ, Lyons TW, editors. Sulfur Biogeochemistry: Past and Present. Geological Society of America, 2004, Boulder, 2004.

Juhasz AL, Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. International Biodeterioration & Biodegradation 2000; 45: 57-88.

Kopinke F-D, Remmler M. Reactions of hydrocarbons during thermodesorption from sediments. Thermochimica Acta 1995; 263: 123-139.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Kribi S. Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. INSA de Lyon. INSA de Lyon, Villeurbanne, 2005, pp. 223.

Křibek B. The origin of framboidal pyrite as a surface effect of sulphur grains. Mineralium Deposita 1975; 10: 389-396.

Le Guyader C. Enquête "Dragage 2010" - Synthèse des données. In: CETMEF, editor. CETMEF, Margny Lès Compiègne, 2013, pp. 36.

Leduc D, Leduc LG, Ferroni GD. Quantification of bacterial populations indigenous to acidic drainage streams. Water, air, and soil pollution 2002; 135: 1-21.

Lesven L. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment: un compartiment clé de l'environnement aquatique. 2008.

Lions J. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude in situ et modélisations. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

Lions J, van der Lee J, Guérin V, Bataillard P, Laboudigue A. Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: Experiments and modelling. Journal of Soils and Sediments 2007; 7: 207-215.

Loustau Cazalet M. Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques - Evalutation de la mobilité potentielle des polluants organiques. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, 2012.

Lowson RT. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chemical Reviews 1982; 82: 461-497.

Luckey TD, Venugopal B. Metal Toxicity in Mammals: Chemical toxicity of metals and metalloids: Plenum Press, 1978.

Luther Iii GW. Pyrite synthesis via polysulfide compounds. Geochimica et Cosmochimica Acta 1991; 55: 2839-2849.

Malviya R, Chaudhary R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. Journal of Hazardous Materials 2006; 137: 267-276.

Mamindy-Pajany Y, Geret F, Roméo M, Hurel C, Marmier N. Ex situ remediation of contaminated sediments using mineral additives: Assessment of pollutant bioavailability with the Microtox solid phase test. Chemosphere 2012; 86: 1112-1116.

Manceau A, Marcus MA, Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 2002; 49: 341-428.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Marot F. Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Université du Havre. Université du Havre, Le Havre, 1997, pp. 330.

Mayer T, Rochfort Q, Borgmann U, Snodgrass W. Geochemistry and toxicity of sediment porewater in a salt-impacted urban stormwater detention pond. Environmental Pollution 2008; 156: 143-151.

McGuire MM, Edwards KJ, Banfield JF, Hamers RJ. Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta 2001; 65: 1243-1258.

Michel P, Averty B. Contamination of French Coastal Waters by Organotin Compounds: 1997 Update. Marine Pollution Bulletin 1999; 38: 268-275.

Minz D, Flax JL, Green SJ, Muyzer G, Cohen Y, Wagner M, et al. Diversity of Sulfate-Reducing Bacteria in Oxic and Anoxic Regions of a Microbial Mat Characterized by Comparative Analysis of Dissimilatory Sulfite Reductase Genes. Applied and Environmental Microbiology 1999; 65: 4666-4671.

Morse JW, Luther Iii GW. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 1999; 63: 3373-3378.

Moses CO, Herman JS. Pyrite oxidation at circumneutral pH. Geochimica et Cosmochimica Acta 1991; 55: 471-482.

Moses CO, Kirk Nordstrom D, Herman JS, Mills AL. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. Geochimica et Cosmochimica Acta 1987; 51: 1561-1571.

Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. Journal of Hazardous Materials 2001a; 85: 145-163.

Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. Engineering Geology 2001b; 60: 193-207.

Mustin C, Berthelin J, Marion P, de Donato P. Corrosion and Electrochemical Oxidation of a Pyrite by Thiobacillus ferrooxidans. Applied and Environmental Microbiology 1992; 58: 1175-1182.

Neto M. Scénarios de gestion de boues de dragage de cours d'eau : Rôle des bactéries dans la mobilité des polluants métalliques. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, 2007, pp. 312.

Nicholson RV, Gillham RW, Reardon EJ. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. Geochimica et Cosmochimica Acta 1988; 52: 1077-1085.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Nordstrom DK, Southam G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. Reviews in mineralogy 1997; 35: 361-390.

Paalman MAA, Weijden CH, Loch JPG. Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions; competition and complexation with major sea-water ions. Water, Air, & Soil Pollution 1994; 73: 49-60.

Paria S, Yuet PK. Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. Environmental Reviews 2006; 14: 217-255.

Pernet-Coudrier B. Influence de la matiere organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux: cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Citeseer, 2010.

Pierret M-C, Blanc G, Clauer N. Sur l'origine de la pyrite framboïdale dans les sédiments de la fosse Suakin (mer Rouge). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science 2000; 330: 31-38.

Pinto PX, Al-Abed SR, Barth E, Loftspring C, Voit J, Clark P, et al. Environmental impact of the use of contaminated sediments as partial replacement of the aggregate used in road construction. Journal of Hazardous Materials 2011; 189: 546-555.

Piou S, Bataillard P, Laboudigue A, Férard J-F, Masfaraud J-F. Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. Environmental Research 2009; 109: 712-720.

Prokop Z, Vangheluwe ML, Van Sprang PA, Janssen CR, Holoubek I. Mobility and toxicity of metals in sandy sediments deposited on land. Ecotoxicology and Environmental Safety 2003; 54: 65-73.

Rainbow PS. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? Environmental Pollution 2002; 120: 497-507.

Rainbow PS. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. Environment International 2007; 33: 576-582.

Raiswell R, Berner RA. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. American Journal of Science 1985; 285: 710-724.

Rajasekaran G. Sulphate attack and ettringite formation in the lime and cement stabilized marine clays. Ocean Engineering 2005; 32: 1133-1159.

Ramaroson J. Calcination des sédiments de dragage contaminés. Etudes des propriétés physico-chimiques. Université de Lyon. INSA de Lyon, Lyon, 2008, pp. 182.

Raujouan P. Enquête "Dragage 2008" - Analyse des données. In: CETMEF, editor. CETMEF, Compiegne, 2010, pp. 34.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Rausa R, Mascolo G, Bassetti A. Thermal treatment of sediments as a function of temperature and reacting atmosphere. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1999; 52: 115-135.

Rekik B, Boutouil M. Geotechnical properties of dredged marine sediments treated at high water/cement ratio. Geo-Marine Letters 2009; 29: 171-179.

Rickard D. Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms. Geochimica et Cosmochimica Acta 1995; 59: 4367-4379.

Rickard D, Luther GW. Chemistry of Iron Sulfides. Chemical Reviews 2007a; 107: 514-562.

Rickard D, Luther GW, III. Chemistry of Iron Sulfides. ChemInform 2007b; 38: no-no.

Rickard DT. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. American Journal of Science 1975; 275: 636-652.

Rozière E, Samara M, Loukili A, Damidot D. Valorisation of sediments in self-consolidating concrete: Mix-design and microstructure. Construction and Building Materials 2015; 81: 1-10.

Ruban V. Les sédiments de l'assinissement pluvial routier et urbain : caractérisation, risques pour l'environnement, traitement et valorisation. LCPC, 2011.

Rulkens W. Introduction to the Treatment of Polluted Sediments. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 2005; 4: 213-221.

Sadiq M. Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. Water, Air, & Soil Pollution 1997; 93: 117-136.

Salomons W, Rooij NM, Kerdijk H, Bril J. Sediments as a source for contaminants? Hydrobiologia 1987; 149: 13-30.

Samara M, Lafhaj Z, Chapiseau C. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. Journal of Hazardous Materials 2009; 163: 701-710.

Sanchez F. Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles: application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques. 1996.

Sand W, Gerke T, Hallmann R, Schippers A. Sulfur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism — a critical evaluation of bacterial leaching. Applied Microbiology and Biotechnology 1995; 43: 961-966.

Schippers A. Biogeochemistry of metal sulfide oxidation in mining environments, sediments and soils. In: Amend JP, Edwards KJ, Lyons TW, editors. Sulfur Biogeochemistry: Past and Present. Geological Society of America, 2004, Boulder, 2004.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Schippers A, Jørgensen BB. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 2002; 66: 85-92.

Schneider G. Boues de curage des cours d'eau. Le courrier de l'environnement de l'INRA 2001; 43: 146-147.

Scholz F, Neumann T. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. Marine Chemistry 2007; 107: 516-532.

Schoonen MAA. Mechanisms of sedimentary pyrite formation. Geological Society of America Special Papers 2004; 379: 117-134.

Schoonen MAA, Barnes HL. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS2 below 100°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 1991a; 55: 1495-1504.

Schoonen MAA, Barnes HL. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 1991b; 55: 1505-1514.

Scribe P, Irace S. Analyse de la matière organique des milieux aquatiques: prétraitement des échantillons. 1997.

Serpaud B, Al-Shukry R, Casteignau M, Matejka G. 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 1994; 7: 343-365.

Shi C. Hydraulic cement systems for stabilization/solidification. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. Editado por RD Spence y C. Shi 2004: 49-77.

Shriver DF, Atkins PW, Pousse A. Chimie inorganique: De Boeck Supérieur, 2001.

Sigg L, Behra P, Stumm W. Chimie des milieux aquatiques: Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement: Dunod, 2006.

Singer PC, Stumm W. Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. Science 1970; 167: 1121-1123.

Singh VP. Metal Toxicity and Tolerance in Plants and Animals: Sarup & sons, 2005.

Smedley P, Kinniburgh D. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied geochemistry 2002; 17: 517-568.

Smith MT, Berruti F, Mehrotra AK. Thermal Desorption Treatment of Contaminated Soils in a Novel Batch Thermal Reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research 2001; 40: 5421-5430.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Sparrevik M, Eek E, Skirstad Grini R. The importance of sulphide binding for leaching of heavy metals from contaminated Norwegian marine sediments treated by stabilization/solidification. Environmental Technology 2009; 30: 831-840.

Sposito G. The surface chemistry of soils: Oxford University Press, 1984.

Stephens SR, Alloway BJ, Parker A, Carter JE, Hodson ME. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. Environmental Pollution 2001; 114: 407-413.

Stumm W, Morgan JJ. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters: John Wiley, 1981.

Sutton R, Sposito G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. Environmental Science & Technology 2005; 39: 9009-9015.

Sweeney RE, Kaplan IR. Pyrite Framboid Formation; Laboratory Synthesis and Marine Sediments. Economic Geology 1973; 68: 618-634.

Sánchez-Andrea I, Sanz JL, Bijmans MFM, Stams AJM. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. Journal of Hazardous Materials 2014; 269: 98-109.

Sörme L, Lagerkvist R. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. Science of The Total Environment 2002; 298: 131-145.

Tack FM, Callewaert OWJJ, Verloo MG. Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. Environmental Pollution 1996; 91: 199-208.

Tack FMG, Verloo MG. Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 1995; 59: 225-238.

Taylor HFW. Cement Chemistry: Thomas Telford, 1997.

Tessier A, Campbell PGC, Carignan R. Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural 1990; 2: 69-73.

Utgikar VP, Chen B-Y, Chaudhary N, Tabak HH, Haines JR, Govind R. Acute toxicity of heavy metals to acetate-utilizing mixed cultures of sulfate-reducing bacteria: EC100 and EC50. Environmental Toxicology and Chemistry 2001; 20: 2662-2669.

V. Nicholson R, Gillham RW, Reardon EJ. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. Geochimica et Cosmochimica Acta 1990; 54: 395-402.

Wang DX, Abriak NE, Zentar R, Xu W. Solidification/stabilization of dredged marine sediments for road construction. Environmental technology 2012; 33: 95-101.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Wang L, Tsang DCW, Poon C-S. Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification. Chemosphere 2015; 122: 257-264.

Wang Q, Morse JW. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. Marine Chemistry 1996; 52: 99-121.

Wilkin RT, Barnes HL. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. Geochimica et Cosmochimica Acta 1996; 60: 4167-4179.

Wilkin RT, Barnes HL. Formation processes of framboidal pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta 1997a; 61: 323-339.

Wilkin RT, Barnes HL. Pyrite formation in an anoxic estuarine basin. American Journal of Science 1997b; 297: 620-650.

Xu Y, Yan C, Xu B, Ruan X, Wei Z. The use of urban river sediments as a primary raw material in the production of highly insulating brick. Ceramics International 2014; 40: 8833-8840.

Yan DYS, Tang IY, Lo IMC. Development of controlled low-strength material derived from beneficial reuse of bottom ash and sediment for green construction. Construction and Building Materials 2014; 64: 201-207.

Zentar R, Wang D, Abriak NE, Benzerzour M, Chen W. Utilization of siliceous–aluminous fly ash and cement for solidification of marine sediments. Construction and Building Materials 2012; 35: 856-863.

Zhou Y. 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, 2009.

Zoubeir L, Adeline S, Laurent CS, Yoann C, Truc HT, Benoît LG, et al. The use of the Novosol process for the treatment of polluted marine sediment. Journal of Hazardous Materials 2007; 148: 606-612.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Résultats et discussions

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 2
Caractérisation physico-chimique et minéralogique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

La première étape dans tout schéma de gestion d'un sédiment de dragage marin est de le caractériser, afin d'évaluer son degré de contamination ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques. Cette étape préalable permet d'envisager la réactivité potentielle du sédiment, ainsi qu'une future filière de traitement et/ou de valorisation.

Le sédiment étudié dans cette thèse provient d'un port du sud de la France, et il a été stocké selon deux modes de conservation différents ; en baril sous une couche d'eau afin de conserver son état anoxique, et à l'extérieur soumis aux aléas climatiques dans un état oxique. Les modes d'occurrence des contaminants sont évalués, ainsi que l'effet du vieillissement à l'air libre.

Les résultats obtenus font l'objet de l'article 1, actuellement en français à des fins de communication interne au laboratoire, dont le titre est « Caractérisation des modes d'occurrence des contaminants dans un sédiment de dragage marin du sud de la France, et évaluation de l'effet du vieillissement à l'air libre ». Cet article sera traduit en anglais et soumis avant la soutenance au journal *Environmental Science and Pollution Research* (Springer).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Article en version française soumis pour communication interne au sein du laboratoire - Soumission à venir (avant soutenance) en version anglaise au journal : *Environmental Science and Pollution Research (Springer)*

Caractérisation des modes d'occurrence des contaminants dans un sédiment de dragage marin du sud de la France, et évaluation de l'effet du vieillissement à l'air libre

Julien Couvidat[1], Vincent Chatain[1,*], Mostafa Benzaazoua[1,2], Hassan Bouzahzah[2]

[1] Université de Lyon, INSA Lyon, LGCIE – DEEP (Déchets Eau Environnement Pollutions), EA4126, 69621 Villeurbanne Cedex, France

[2] UQAT-Polytechnique, IRME (Institut de Recherche en Mines et Environnement (IRME), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, J9X 5E4 Canada

[*] Phone: +33 (0)4 72 43 81 90 - Fax: +33 (0)4 72 43 87 17 – E-mail: Vincent.Chatain@insa-lyon.fr

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Résumé

Plusieurs millions de tonnes de sédiments sont dragués chaque année dans les principaux ports français. Contaminés à des degrés divers, leur gestion est aujourd'hui plus strictement encadrée. Leur nature très réactive à la sortie de l'eau impose d'anticiper leur comportement géochimique pour éviter de disperser dans les sols alentours des lixiviats contaminés. A cet effet, la caractérisation approfondie des modes d'occurrence des contaminants dans les matrices sédimentaires peut permettre d'envisager un traitement adapté, voire une valorisation de tout ou partie des matériaux. Cela passe par l'évaluation des principaux paramètres physico-chimiques, mais aussi par une analyse minéralogique poussée. Ainsi, ces sédiments sont considérés comme hautement contaminés par des métaux, notamment le cuivre (1445 et 835 mg/kg, respectivement dans le sédiment brut et vieilli), le plomb (760 et 1260 mg/kg, respectivement), le zinc (2085 et 2550 mg/kg, respectivement), ainsi que par des contaminants organiques (HAP, PCB) et organo-métalliques (organo-étains). La présence importante de sulfures a également été observée à la fois dans le sédiment brut conservé sous eau (3.4 %MS de pyrite, et présence de différents sulfures de cuivre), et dans le sédiment bioremédié et vieilli à l'air libre (2 %MS de pyrite), et en particulier de pyrites framboïdales présentes dans les deux matériaux. La présence de ces espèces minérales réactives dans le sédiment vieilli s'explique en particulier par le dépôt d'une couche protectrice composée des produits de l'oxydation des sulfures, de sulfates et d'oxydes de fer, empêchant l'oxygène de diffuser jusqu'à la surface des sulfures. D'autre part, la présence d'agrégats riche en alumino-silicates et enveloppant les minéraux peut également expliquer la persistance des sulfures à l'oxydation dans le sédiment vieilli. La matière organique étant un des constituants principaux des sédiments (5.8 et 6.3 %MS de COT, respectivement dans le brut et le vieilli), les agrégats sont probablement en partie constitués de matières humiques réfractaires et stabilisées. Il apparaît ainsi que le vieillissement et le traitement par bioremédiation a engendré un abattement important des HAP et des organoétains, mais pas des PCB. L'évolution de la structure granulométrique et de la répartition des contaminants métalliques permet d'envisager un traitement par tamisage, et une éventuelle valorisation des sédiments de dragage dans le génie civil.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

1. Introduction

La gestion des sédiments de dragage est une opération nécessaire pour l'administration des ports et des voies navigables. Ces opérations concernaient près de 18,6 millions de tonnes de sédiment (en poids sec) en France métropolitaine et outre-mer en 2010, 33,56 millions de tonnes en 2009, et 23,2 millions de tonnes en 2008 (Le Guyader, 2011; Le Guyader, 2013). Selon la législation européenne, une fois que les sédiments sont extraits de leur environnement naturel, ils sont considérés comme des déchets et nécessitent d'être gérés en conséquence selon les législations en vigueur (European Council, 2002; French Official Journal, 2007).

Les sédiments marins sont principalement composés d'espèces minérales (quartz, silicates, carbonates, oxyhydroxydes de fer et de manganèse, sulfures,…) et de matière organique. De même qu'ils s'accumulent par le dépôt des matières solides et colloïdales, les sédiments marins constituent aussi le réservoir final de nombreux contaminants issus d'activités industrielles et portuaires, d'effluents urbains, d'activités nautiques ou déposés sous forme d'aérosol. De cette manière, ils agissent comme des intégrateurs et des amplificateurs des concentrations de contaminants (DelValls et al., 1998). Les polluant inorganiques, tels que le cuivre, le zinc, le plomb, le chrome, le mercure, l'arsenic, sont particulièrement préoccupants du fait de leur ubiquité dans l'environnement et de leur persistance. Un grand nombre de polluants organiques est également retrouvé, accumulé dans les sédiments marins, tels que : les PCB, les HAP, les résidus médicamenteux ou les perturbateurs endocriniens, ainsi que les composés organométalliques comme les organoétains principalement issus des peintures antisalissures protégeant les bateaux de la fixation des organismes aquatiques (*antifouling*). Ces composés, fréquemment rencontrés à des concentrations variables dans les sédiments marins de dragage, sont considérés comme dangereux pour l'environnement comme pour la santé humaine (Caplat et al., 2005; Casado-Martínez et al., 2009; Chatain et al., 2013a; Díez et al., 2002; Eek et al., 2008; Jones and Turki, 1997; Lions et al., 2010; Mamindy-Pajany et al., 2012; Ribecco et al., 2011; Staniszewska et al., 2011).

Pour mettre en place un schéma durable de gestion d'un sédiment de dragage, il est nécessaire d'en avoir une connaissance fine. En particulier, connaitre le niveau de contamination ne suffit pas, il est essentiel de déterminer comment les contaminants sont répartis dans la matrice sédimentaire. De plus, les sédiments de dragage sont réputés pour être des matériaux particulièrement réactifs du fait du changement brutal des conditions environnantes à la suite du dragage. En particulier, lorsque la saturation en eau diminue fortement, le potentiel d'oxydoréduction augmente de façon importante grâce à une disponibilité accrue de l'oxygène moléculaire. Les vents et les précipitations induisent également des cycles de lixiviation-séchage favorisant la formation de phases minérales susceptibles de contrôler la mobilité d'éléments métalliques (Tack et al., 2006). Suite à ces changements, les métaux peuvent être relargués

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

dans les eaux de lixiviation et contaminer les sols si les effluents ne sont pas contrôlés (Caille et al., 2003; Chatain et al., 2013b; Stephens et al., 2001).

Dans ce contexte, le principal objectif de cette étude est d'évaluer les modes d'occurrence des contaminants dans un sédiment de dragage contaminé et conservé dans deux modes d'oxydation différentes, sous eau et stocké à l'air libre. La comparaison entre les deux échantillons selon les deux modes de conservation doit fournir également des informations sur l'évolution géochimique qui intervient suite au dragage des sédiments et leur exposition à l'atmosphère. De cette caractérisation approfondie, des solutions de gestion adaptées pourront être proposées et évaluées.

2. Matériel et méthodes

2.1 Échantillonnage, conservation et traitement

Les deux sédiments de la présente étude proviennent du même point d'échantillonnage, dans un site portuaire contaminé par des activités industrielles du sud de la France. Ils ont été collectés par dragage du lit marin avec une pelle mécanique. Le sédiment brut est immédiatement placé dans des fûts opaques de 50 L stockés dans une chambre froide au noir à 4°C. Les sédiments sont conservés, noyés, sous une couche de 10 cm d'épaisseur d'eau de mer pour préserver les conditions anoxiques. Une partie de ces sédiments a été tamisée à 20 mm et soumise à un prétraitement de 5 mois durant lesquels elle a été régulièrement aérée et arrosée d'eau, puis entreposée pendant 5 ans à l'extérieur sans protection particulière. Ce sédiment est appelé 'vieilli'. Le stockage sous eau permet de conserver au maximum les paramètres physico-chimiques régnant dans l'environnement avant le dragage, tandis que l'entreposage à l'air libre soumis aux aléas climatiques permet de simuler une altération naturelle lors de conditions de stockage longue durée sans couverture. Des échantillons homogénéisés par quartage pour le sédiment vieilli, et par prélèvement moyen pour le sédiment brut, sont prélevés et stockés dans des flacons en PEHD de taille adaptée remplis au maximum de sédiments et placés au noir à 4°C.

2.2 Caractérisation des sédiments

2.2.1 Paramètres physico-chimiques

Plusieurs paramètres physico-chimiques sont évalués sur les deux sédiments bruts et vieillis. Les mesures de pH, de la conductivité et du potentiel redox ont été réalisés sur les eaux de pore après extraction à l'eau déionisée

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

utilisant un ratio solide sur liquide de 1:2. Ces mesures ont été réalisées par un multi-mètre portable (VWR SympHony SB90M5) équipé d'une électrode pH Ag/AgCl (Fischer AccupHast 13-620-114) et d'une électrode Eh Ag/AgCl (Cole Palmer EW-05990-55). La conductivité a été mesurée selon la méthode standard 4110 (American Public Health Association, 2005). La teneur en eau a été déterminée par méthode gravimétrique selon la norme NF EN 12880 (X 33-035). La matière organique a été analysée d'une part par perte au feu à 550°C, ainsi que par détermination du contenu en carbone organique total (COT) par combustion au four à 680°C selon le standard NF ISO 10694. Le gaz porteur est ensuite analysé par un dispositif d'analyse de gaz infra-rouge non-dispersif. Le contenu en HAP est représenté par la somme des 16 congénères les plus courants (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene), analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après une extraction hexane/acétone selon la méthode XPX 33-012. Le contenu en PCB est représenté par la somme de 7 congénères réglementaires (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, et 180) selon la même méthode que pour les HAP. De plus, 3 des principaux organo-étains (Monobutylétain, Dibutylétain et Tributylétain) ont également été analysés par spectrométrie de masse à basse résolution.

La fraction la plus réactive des espèces réduites de soufre a été caractérisée selon la méthode des sulfures acides-volatiles (AVS). Cette fraction considérée comme « opérationnellement définie » réunit principalement des ions sulfures (S^{2-}, HS^- or H_2S, dépendant du pH), des ions fer-sulfures $Fe(SH)^+$, des polysulfures (S_n^{2-}), des agrégats de type FeS, de la mackinawite (supposée être le constituant minéral majeur des AVS) ou de la greigite (Rickard and Morse, 2005). Le principe de la méthode d'analyse des AVS consiste à libérer du H_2S issu des sulfures par acidification du milieu, pour le piéger dans une solution tampon anti-oxydante (Brouwer and Murphy, 1994). La solution tampon est préparée avec du NaOH 2M pour piéger le H_2S sous forme d'ions S^{2-}, par de l'acide ascorbique 0.1M pour éviter l'oxydation des ions formés, et par de l'EDTA 0.1M pour complexer les métaux capable de catalyser l'oxydation des ions S^{2-}. Pour cette analyse, 5 g de sédiments ont été placés dans une fiole de 500 mL contenant 50 mL de HCl 1N (Leonard et al., 1996). Dans la fiole, un petit bécher contenant 10 mL de solution tampon est fixé pour recueillir les gaz. La suspension au fond de la fiole est agitée pendant 60 mn, puis les sulfures dissous dans la solution tampon sont analysés par spectrophotométrie (HACH DR-890 Colorimeter) avec la méthode du bleu de méthylène (procédure équivalent à l'USEPA 376.2 ou la méthode standard 4500-S2- D pour les eaux usées).

Le contenu total en éléments chimiques dans les différentes fractions granulométrique est réalisée selon une méthode adaptée de la norme XP P 94-041, par tamisage humide des sédiments dans 10 tamis de tailles croissantes (25 µm, 40 µm, 63 µm, 80 µm, 140 µm, 200 µm, 500 µm, 1 mm, 2 mm, 5 mm). Six

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

fractions (0-25µm, 25-80 µm, 80-200 µm, 200-1000 µm, 1-2 mm, >2 mm) sont choisies pour une analyse en éléments totaux, réalisée par le SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux, CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy), avec une méthode par analyse spectroscopique de masse au plasma couplé par induction (ICP-MS) (Carignan et al., 2001).

La masse volumique des deux sédiments a été déterminée par un pycnomètre à Hélium (Micromeritics Accupyc 1330). L'analyse du soufre total a été réalisée par un four à induction (ELTRA CS-2000). Le contenu en sulfates a été déterminé par une extraction à l'HCL (40%) (Sobek et al. 1978) suivie d'une analyse par couplage plasma induit par haute fréquence à un spectromètre optique (ICP-OES). Cette extraction à l'HCl donne une fraction du soufre constituée majoritairement de sulfates, ainsi que de sulfures amorphes. En calculant la différence d'avec le soufre total, on obtient une estimation de la fraction non-extractible à l'HCl, constituée de sulfures bien cristallisés. La composition chimique des sédiments a été déterminée par ICP-OES (Perkin Elmer Optima 3100 RL), après une digestion acide (HNO3/Br2/HF/HCl). La distribution granulométrique a été réalisée par un granulomètre au Laser (Malvern Mastersizer 2000G) après tamisage à 1 mm. Enfin, le potentiel de neutralisation (PN) est calculé selon la méthode de Paktunc (Paktunc, 1999a; Paktunc, 1999b) à partir des analyses minéralogiques aux rayons X, et le potentiel de génération d'acidité (PA) est calculé à partir de l'estimation du contenu en sulfures par la méthode de Sobek (1978) modifiée par Lawrence et Wang (1997) (Lawrence and Wang, 1997; Sobek et al., 1978).

2.2.2 Minéralogie

La minéralogie des sédiments a été déterminée par diffraction aux Rayons X (DRX, Bruker AXS D8 advance), sur un appareil équipé d'une anticathode de cuivre, scannant selon un angle de diffraction (2θ) allant de 5° à 70°, avec un pas 2θ de 0.02° et un temps de comptage de 4s (par pas). Le logiciel DiffracPlus EVA software (v.9.0 rel.2003) a été utilisé pour identifier les espèces minérales et le logiciel TOPAS (v. 2.1) implémentant la méthode Rietveld a servi à quantifier les espèces minérales identifiées (Young, 1993). La précision de cette méthode est de l'ordre de ± 0,5 à 1% massique (Bouzahzah et al., 2008; Raudsepp and Pani, 2003). L'identification minéralogique a été complétée par des observations en microscopie optique (par réflexion) et électronique après le montage des sédiments en section polie dans une résine Epoxy. La composition chimique des minéraux (stœchiométrie) a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, Hitachi S-3500N) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, Silicon Drift Detector X-Max 20 mm², Oxford) piloté par le logiciel INCA (450 Energy). Les conditions d'analyses étaient de 20 keV pour la tension d'accélération des électrons, une intensité du courant d'environ 100 µA et une distance de travail de 15 mm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.3 Test de lixiviation en mini-cellule d'altération (MCA)

L'intérêt du test de lixiviation en MCA réside dans l'évaluation de la réactivité d'un échantillon en accélérant les processus d'altération (Benzaazoua et al., 2004; Coussy et al., 2012; Othmani et al., 2013; Plante et al., 2015). Le test consiste à placer l'échantillon (67 g) sur un filtre dans un Büchner et de le soumettre à deux rinçages par semaine avec 50 ml d'eau déionisée. Le contact de l'eau de rinçage avec l'échantillon dure environ 3 à 4 heures avant sa récupération. Après chaque rinçage, l'échantillon est laissé à l'air libre (2 à 3 jours). Le pH, le Eh et la conductivité des lixiviats sont mesurés immédiatement après leur récupération. Une partie des lixiviats est filtrée puis acidifiée pour analyser les éléments chimiques dissouts par ICP-OES et qui représentent les produits de réactivité de l'échantillon soumis à l'essai de lixiviation.

3. Résultats

3.1 Caractérisation physico-chimique

Les valeurs des principaux paramètres physico-chimiques mesurées des deux sédiments bruts et vieillis sont présentées dans le Tableau 1. Les deux sédiments proviennent du même point d'échantillonnage, et cela se traduit par des caractéristiques communes pour certains paramètres, notamment la masse volumique de 2,5 g/cm^3 qui est proche de celle du quartz (2,65 g/cm^3) ou des carbonates (2,6 -2,8 g/cm^3) et un pH naturel de 7,3 unités pour les deux sédiments. Cependant, le traitement par bioremédiation et le mode de conservation aboutissant au sédiment vieilli, ont conduit à d'importantes différences physico-chimiques. En premier lieu, la conductivité électrique de l'eau extraite des pores est de 25 mS/cm pour les sédiments bruts et elle diminue à 5 mS/cm pour les sédiments vieillis, probablement du fait de la lixiviation naturelle lors de l'entreposage à l'air libre. L'aération a induit un état beaucoup plus oxydant dans le sédiment vieilli qui se traduit par un POR plus élevé (572 mV/ESH pour le vieilli contre 331 pour le brut), et un changement de spéciation des éléments, notamment celle du soufre. Le contenu en soufre total varie peu, autour de 2 %MS. La fraction non extractible à l'HCl, composée principalement des sulfures cristallisés, diminue sensiblement entre le brut et le vieilli de 1,6 à 1,0 %MS, tandis que la fraction HCl-extractible, représentant les sulfures les plus amorphes et la quasi-totalité des sulfates minéraux, augmente de 0,3 à 1,0 %MS. De manière similaire, le PA est plus élevé pour le sédiment brut (50 kg $CaCO_3$/t) que pour le sédiment vieilli (32.2 kg $CaCO_3$/t). Le PN est quant à lui près de 7 à 10 fois supérieur au PA dans les deux sédiments marins ; la différence de PN entre les deux sédiments est probablement due à la carbonatation. La quantité de sulfures composant la classe des AVS, principalement des sulfures amorphes, polysulfures ou clusters, diminue de $4{,}3\times10^{-3}$ g(S)/kg dans le brut à $9{,}4\times10^{-5}$ g(S)/kg dans le vieilli. Les deux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

sédiments sont riches en matière organique, avec près de 6 %MS de COT. En revanche, une diminution importante de la perte au feu est observée (12,5 et 7,9 %MS, pour le brut et le vieilli respectivement), ainsi que de la quantité de HAP (62 et 22 mg/kg en moyenne, pour le brut et le vieilli respectivement) et d'organoétains (65,5 contre 5,9 mg/kg, pour le brut et le vieilli respectivement). L'analyse chimique des deux sédiments met également en lumière leur contamination élevée par les métaux traces, particulièrement par le cuivre (1445 et 835 mg/kg), le plomb (760 et 1260 mg/kg) et le zinc (2085 et 2550 mg/kg), respectivement pour le brut et le vieilli. Les concentrations de ces 3 métaux dépassent les seuils N2 fixés par l'arrêté du 09 aout 2006 sur l'immersion des déchets en mer, qui sont de 90 mg/kg MS pour le Cu, 200 mg/kg MS pour le Pb et 552 mg/kg MS pour le zinc. Les formes chimiques, et en particulier les phases minérales porteuses de ces métaux, seront discutées avec les résultats minéralogiques.

Tableau 1 Principaux paramètres physico-chimiques des sédiments bruts et vieillis

	Paramètres	**Unités**	**Brut**	**Vieilli**
Eaux de pore	pH	-	7,36	7,3
	POR	mV/SHE	331	571,9
	Conductivité	mS/cm	25,01	4,96
Propriétés physiques	Masse volumique	g/cm^3	2.5	2.55
	Contenu en eau	wt.%	47.4	23.3
	Perte au feu	wt.%	12,5	7,9
	D_{90}	µm	152,73	80,02
	< 20 µm	wt.%	44,34	48,74
Analyses chimiques	COT	wt.%	5.82	6.27
	∑ HAP	mg/kg	62.18<x<62.4	21.93<x<22.35
	∑ PCB	mg/kg	0.96<x<0.97	1.07<x<1.21
	∑ organoétains	mg/kg	65,46	5,909
	Soufre	wt.%	1.89	2.02
	Soufre HCl-extractible	wt.%	0.29	1.04
	Autres formes de soufre	wt.%	1.61	0.98
	AVS	g(S)/kg	$4,3\times10^{-3}$	$9,4\times10^{-5}$
	Sulfates solubles	mg/kg	5999	5515
	PN	kg(CaCO3)/t	384	536
	PA	kg(CaCO3)/t	50	31,25
	Fer	wt.%	3.72	3.38
	Cuivre	mg/kg	1445	835
	Plomb	mg/kg	760	1260
	Zinc	mg/kg	2085	2550

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

La granulométrie des deux sédiments est très fine, avec près de 45 à 50 % v/v des particules ayant un diamètre inférieur à 20 µm (Fig. 1). En effet, la D_{50} du sédiment brut est de 22 µm, et celle du vieilli de 19 µm. La fraction supérieure à 100 µm diminue dans le vieilli tandis que les fractions les plus fines augmentent. Cela se traduit entre autres par une diminution substantielle du D_{90} entre le brut et le vieilli, qui passe de 153 à 80 µm.

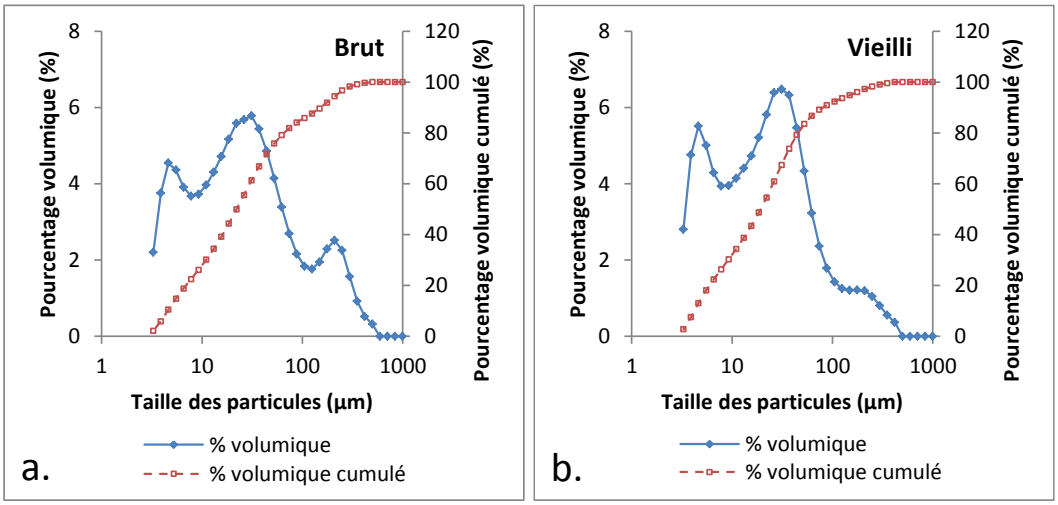


Fig. 1 Courbes granulométriques d'analyse au diffractomètre laser du sédiment brut (a) et du sédiment vieilli (b)

Une analyse granulochimique a été réalisée afin d'analyser la répartition des métaux dans les différentes fractions granulométriques (tableau 2). Le tamisage montre que les deux sédiments sont composés majoritairement de particules fines dont la fraction < 25 µm représente respectivement 53 % et 48 % en masse des sédiments brut et vieilli. La fraction fine du sédiment est reconnue comme étant de nature à concentrer les polluants métalliques, du fait de la grande surface spécifique intrinsèque aux substances qui la composent, comme les argiles (Eggleton and Thomas, 2004; Isaure et al., 2002). Comme discuté précédemment, les 3 métaux ciblés dans cette étude du fait de leur forte concentration sont le Cu, le Pb et le Zn. Le tableau 2 montre la répartition de ces 3 éléments entre les différentes fractions granulométriques. Ces éléments sont en effet particulièrement concentrés dans la fraction la plus fine, inférieure à 25 µm, dans les deux sédiments. La fraction > 2mm contient environ 5 % de la teneur totale de ces éléments dans le sédiment brut, et ce pourcentage ne dépasse pas 0,3 % dans le sédiment vieilli. De plus, on observe que ces 3 métaux sont bien plus concentrés dans la fraction 0-25 µm dans le sédiment vieilli, alors qu'ils sont répartis de manière plus homogène entre les différentes fractions granulométriques pour le sédiment brut.

Cependant, afin d'estimer la répartition de la quantité totale des métaux dans les différentes fractions, il faut prendre en compte la proportion massique de celles-ci. De cette manière, il peut être remarqué que dans le sédiment brut, Cu est présent à 41 % dans la fraction < 25 µm, Pb à 53 % et Zn à 49 %. Cette

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

répartition monte respectivement à 82 %, 85 % et 78 % dans le sédiment vieilli pour les 3 métaux. Cette répartition granulochimique ouvre la voie à un éventuel traitement par tamisage pour décontaminer les sédiments et conjointement valoriser la fraction grossière, en particulier pour le sédiment vieilli

Tableau 2 Analyse élémentaire de différentes fractions granulométriques des sédiments bruts et vieillis

		Proportion massique	Cu		Pb		Zn	
		%	ppm	% du totale	ppm	% du total	ppm	% du total
Brut	0-25µm	53,5	1144	41,3	896	53,1	1785	49,4
	25-80 µm	7,3	1294	6,4	899	7,3	1860	7,0
	80-200 µm	7,1	2233	10,8	958	7,6	2889	10,7
	200-1000 µm	13,4	3319	30,0	792	11,8	3434	23,8
	1-2mm	3,8	2754	7,1	4377	18,7	2238	4,5
	> 2mm	14,8	449	4,5	95	1,6	597	4,6
Vieilli	0-25µm	48,5	1656	81,8	2194	84,8	2466	78,3
	25-80 µm	5,9	1570	9,4	1570	7,3	2724	10,4
	80-200 µm	5,0	590	3,0	642	2,6	1066	3,5
	200-1000 µm	18,7	258	4,9	306	4,6	532	6,5
	1-2mm	8,7	80	0,7	89	0,6	157	0,9
	> 2mm	13,2	15	0,2	12	0,1	38	0,3

3.2 Caractérisation minéralogique

La minéralogie obtenue par DRX est présentée au tableau 3. Les deux échantillons sont constitués de silicates (quartz, muscovite, chamosite, illite et kaolinite) avec respectivement 45 % et 35 % MS dans les sédiments bruts et vieilli. La calcite et la dolomite représente une grande fraction des deux sédiments, avec respectivement 38 % et 52 % MS. Les sulfures sont essentiellement représentés par la pyrite (FeS_2) avec respectivement des teneurs de 3,4 % et 2 %MS dans le brut et le vieilli. La quantité de la pyrite a diminué dans les sédiments vieillis probablement à cause de leur oxydation après leur exposition à l'atmosphère et aux aléas climatiques. La chalcopyrite ($CuFeS_2$) n'a été détectée que dans le sédiment brut (0,3 % MS). On note la présence d'halite (NaCl) dans les sédiments bruts avec une teneur de 3,7 %MS qui diminue à 0,8 %MS dans les sédiments vieillis. Cette diminution est à mettre en relation avec la diminution importante de la conductivité entre les deux sédiments, liée bien entendu à la lixiviation naturelle (lavage) par l'eau de pluie des sédiments entreposés pendant 5 ans (Tableau 1). Enfin, on constate l'apparition du gypse et de la magnétite dans les sédiments vieillis, avec respectivement des teneurs de 5 %MS et 1 %MS.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 3 Analyse minéralogique des deux sédiments brut et vieilli par diffraction aux rayons X

Minéral		Formule chimique	Composition [a] (%MS)	
			Brut	Vieilli
Silicates	Quartz	SiO_2	15.6	15.3
	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	< LDM	9.2
	Chamosite	$(Fe,Mg)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH,O)$	6.5	4.5
	Illite	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	13.2	1.5
	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	9.8	4
Carbonates	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	6.8	13.6
	Calcite	$CaCO_3$	31.0	38.9
Sulfures	Pyrite	FeS_2	3.4	2.0
	Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0.3	<LDM
Autres minéraux	Halite	NaCl	3.7	0.8
	Gypse	$CaSO_4.2H_2O$	<LDM	5
	Magnétite	Fe_3O_4	0.2	1.1

a Les concentrations des minéraux inférieures à 1 %MS sont données à titre indicatives

La caractérisation minéralogique par DRX a été complétée par des observations au microscope optique et électronique à balayage. Dans les deux sédiments, ces observations confirment la présence du quartz, de la pyrite ou de la calcite. Dans les deux sédiments, la pyrite est sous forme framboïdale (Fig. 2). Elle est composée de microcubes de pyrite d'une taille d'environ 1µm (Fig. 2b,d). La pyrite framboïdale est considérée comme la forme la plus courante de pyrite dans les milieux anoxiques, ainsi que la plus réactive (Pierret et al., 2000). Dans le sédiment vieilli, la présence d'un liant minéral est observé, celui-ci est riche en alumino-silicates, en cuivre et en zinc agglomérant la pyrite, le quartz et la calcite (Fig. 2b,c) ce qui peut expliquer la préservation de la pyrite dans des conditions oxiques. En effet, la pyrite framboïdale est toujours préservée et ne montre aucun signe d'oxydation (Fig. 2). Cependant, la pyrite libre, montre des signes de transformation en oxyde de fer comme le montre la figure 3a et b. Dans le sédiment brut, la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) a été observée et montre des signes de transformation en hématite (Fe_2O_3) et magnétite (Fe_3O_4) (Fig. 3c,d).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

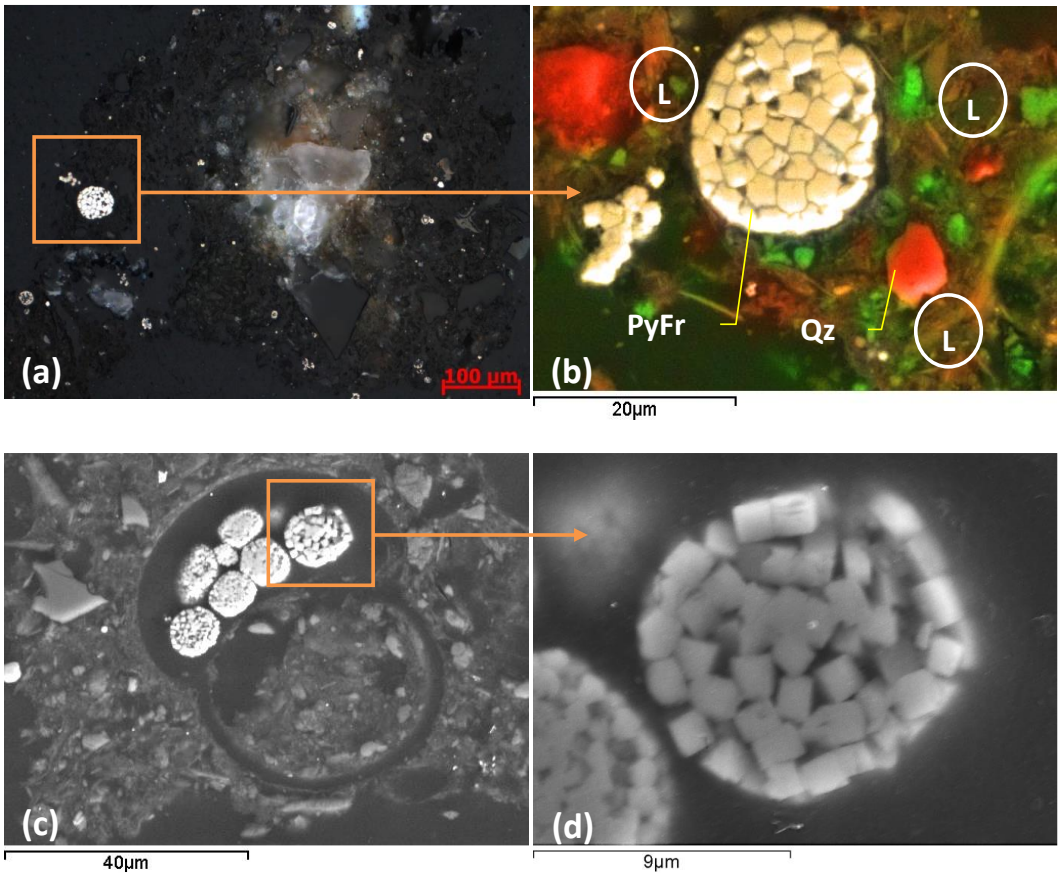
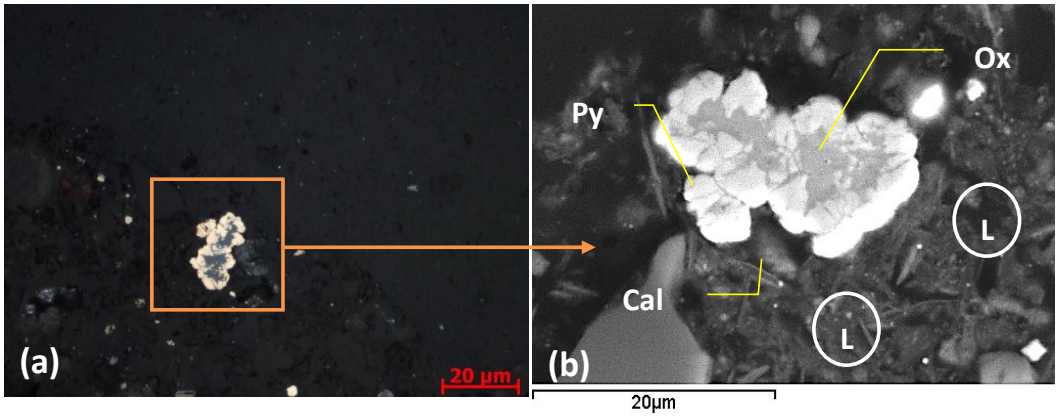


Fig. 2 Photographies au microscope optique et électronique : a,b) sédiment vieilli; pyrite framboïdale (PyFr) contenue dans un liant alumino-silicaté riche en cuivre et en zinc (L) et contenant du quartz (Qz) et de la calcite (Cal) ; c,d) sédiments bruts : pyrites framboïdales



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

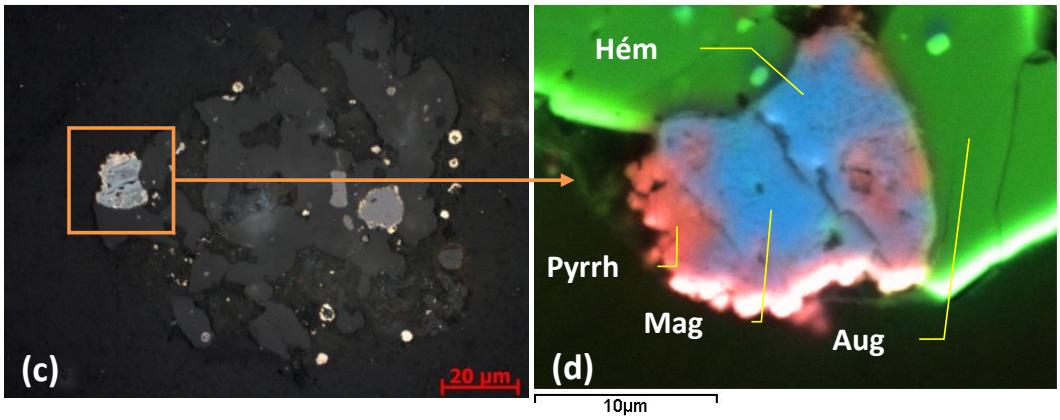
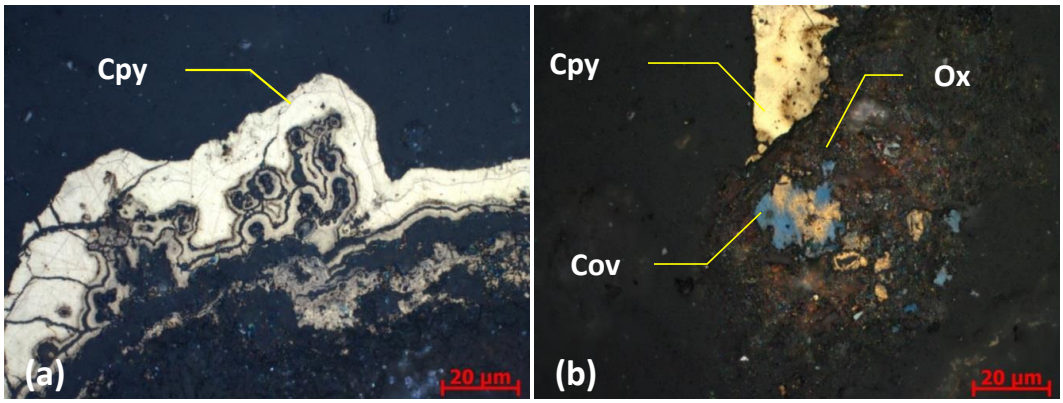


Fig. 3 Photographies au microscope optique et électronique : a,b) sédiment vieilli ; de la pyrite (Py) se transforme en oxyde de fer (Ox) contenue dans un liant alumino-silicaté riche en cuivre et en zinc (L) contenant de la calcite (Cal) ; c,d) Sédiments bruts : pyrrhotite (Pyrrh) associée à une augite (Aug) montrant des signes de transformations en magnétite (Mag) et hématite (Hém)

La granulochimie a montré que la répartition du Pb, du Zn et du Cu dans les 2 sédiments est très différente. Il est probable que la spéciation de ces éléments ait changé avec le vieillissement et le traitement par bioremédiation. Les observations au microscope électronique et les microanalyses élémentaires ont pu déterminer leur répartition et identifier les phases porteuses de ces métaux. Le cuivre est sous forme de chalcopyrite et covéllite (Fig. 4a,b), de cuivre natif (Fig. 4c) ou de sulfure mixte complexe tel que $CuFe_4S_5$ (Fig. 4d). Le Cu et le Zn sont également retrouvés sous forme dispersée et concentrés dans des liants composés de minéraux alumino-silicatés (Fig. 2b et 3a). Le Zn et le Pb ne s'expriment sous aucune forme minérale cristallisée. La figure 5, une cartographie de rayons X du Zn, montre que cet élément est associé au soufre mais pas sous forme de sphalérite.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

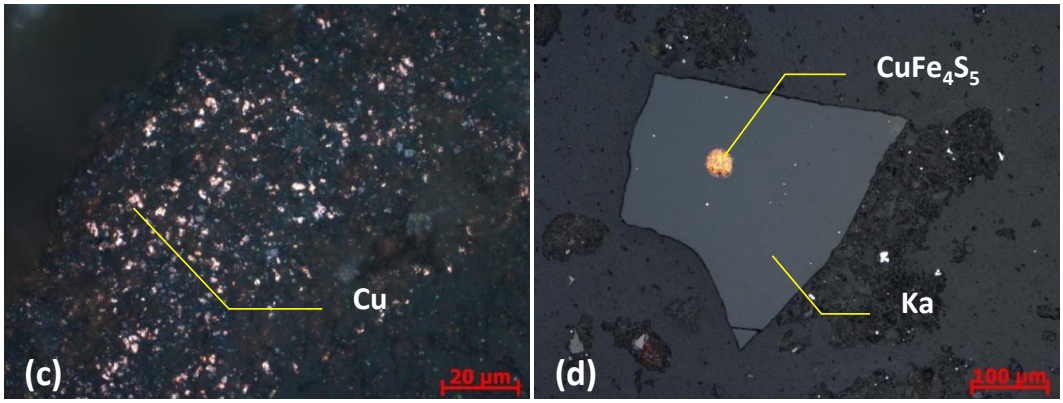


Fig. 4 Photographie au microscope optique du sédiment brut : a,b) chalcopyrite (Cpy) et covellite (Cov) ; c) cuivre natif dispersé (Cu) ; d) sulfure mixte de cuivre et de fer $CuFe_4S_5$ contenue dans de la Katophorite (Ka), d), ainsi qu'un agrégat

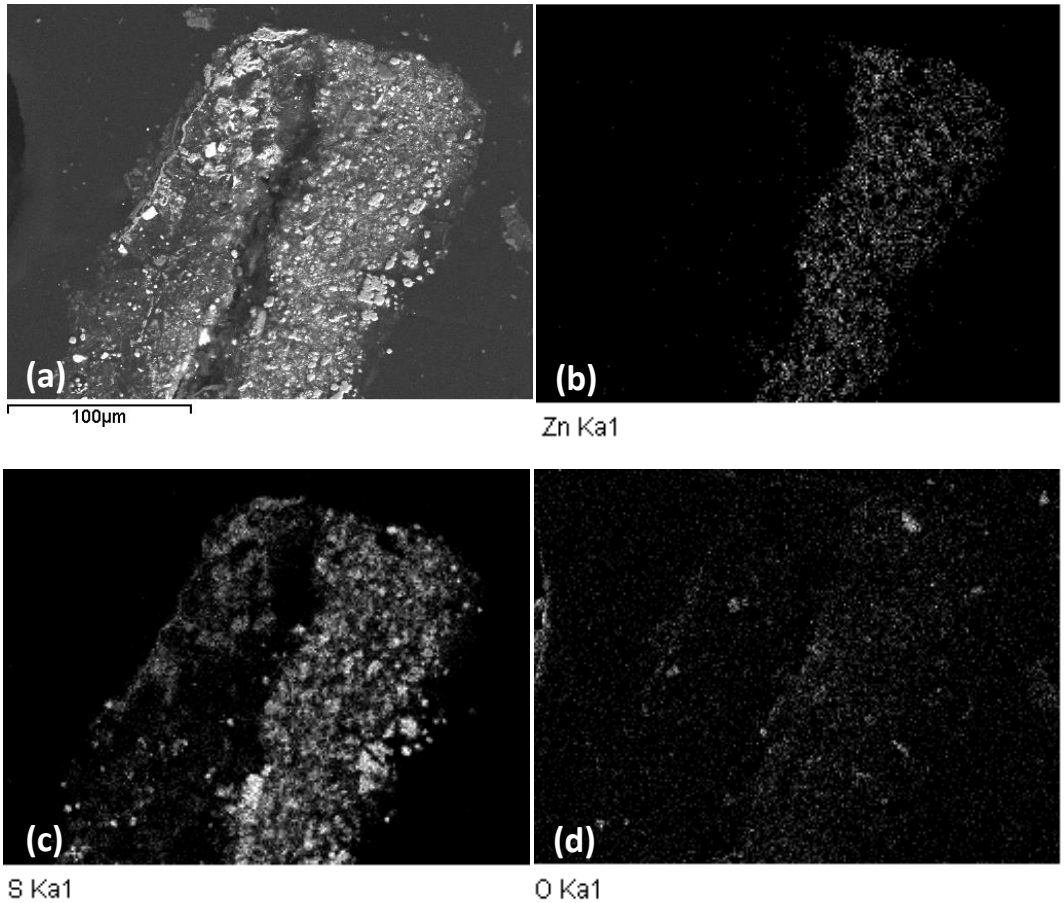


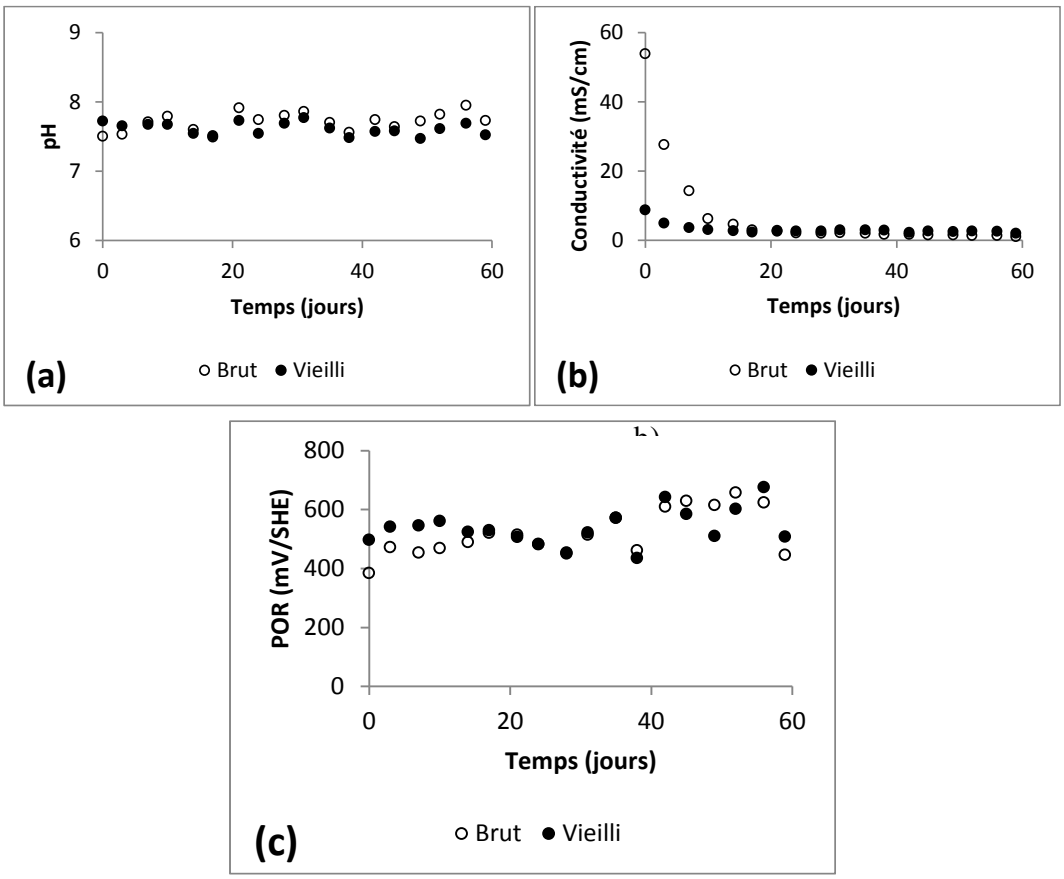
Fig. 5 a) image électronique d'un grain dans le sédiment brut ; b,c,d) cartographie de rayons X montrant la distribution du zinc, du soufre et de l'oxygène

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3 Tests de lixiviation en mini-cellules d'altération (MCA)

L'étude minéralogique des sédiments étudiés a montré qu'ils contiennent des sulfures. Ces derniers sont particulièrement sensibles à l'oxydation sous l'action de l'oxygène et de l'eau, de même que la matière organique, qui est réputée gouverner la mobilité de certains ions métalliques comme le cuivre ou le plomb (Chatain et al., 2013b; Couvidat et al., 2015). L'utilisation d'un test de lixiviation en MCA a permis d'évaluer leur réactivité selon le protocole décrit précédemment.

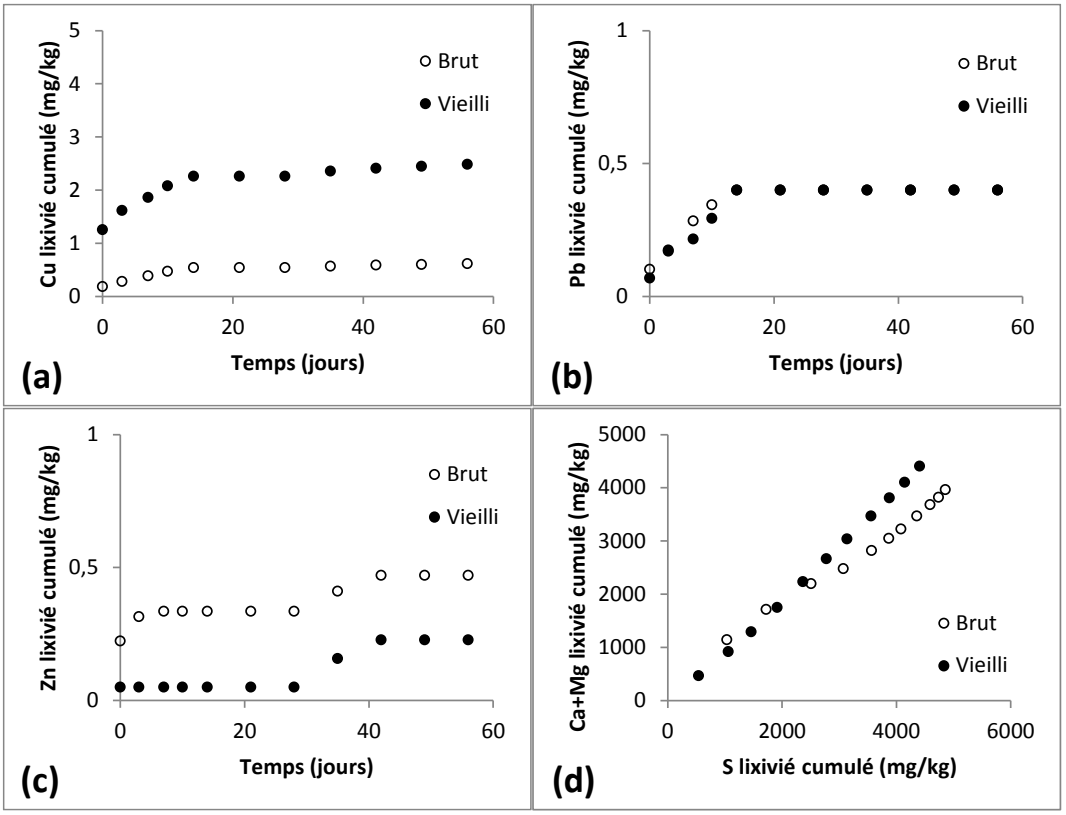
Le pH des lixiviats varie peu globalement, et oscille autour du pH « naturel » des sédiments, soit 7,5 à 7,7 (Fig. 6). Ce pH est à relier à la présence des minéraux carbonatés (calcite et dolomite, Tableau 3) qui tamponnent le pH. La conductivité, très élevée initialement dans le sédiment brut (54 mS/cm) décroît très rapidement pour atteindre un état pseudo-stationnaire après 5 cycles de lixiviation (Fig. 6). La conductivité initiale du sédiment vieilli est beaucoup plus faible (9 mS/cm) et décroît également rapidement pour atteindre des valeurs proches de celles du sédiment brut. Le potentiel d'oxydo-réduction va osciller tout au long du test autour de 500-600 mv/SHE, (Fig. 6) témoignant de conditions oxydantes dans les deux sédiments.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Fig. 6 Evolution du pH (a), de la conductivité (b) et du POR (c) en fonction du temps dans les lixiviats récupérés des MCA des sédiments de dragage.

Le relargage du Cu, Pb et Zn est faible, malgré un potentiel d'oxydo-réduction hautement oxydant dans les deux sédiments (Fig. 6). En effet, la quantité cumulée de cuivre dans les lixiviats ne dépasse pas 2,5 mg/kg pour le sédiment vieilli, et 0,7 mg/kg pour le sédiment brut, tandis que les teneurs cumulées en plomb et zinc ne dépassent pas 0,5 mg/kg pour les deux sédiments (Fig. 7). Pour le cuivre et le plomb, le relargage a lieu principalement durant les 5 premiers cycles. Le Zn montre un comportement différent des deux autres éléments, les teneurs relarguées lors des 4 derniers cycles sont plus fortes que celles des cycles précédents. La figure 7 montre une relation linéaire entre les charges cumulées en calcium et magnésium d'une part, et sulfates d'autre part, qui est liée au phénomène d'oxydation-neutralisation qui apparait dans les matériaux riches en sulfures et en carbonates (Benzaazoua et al., 2004). La courbe d'oxydation-neutralisation est quasiment linéaire pour le sédiment vieilli, montrant une forte corrélation entre le relargage du soufre et des ions calcium et magnésium. Pour le sédiment brut en revanche, la courbe montre une inflexion durant les 4 premiers cycles avant de devenir linéaire, signe que le relargage dans les lixiviats des éléments S, Ca et Mg est probablement partiellement découplé.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Fig. 7 Evolution du cuivre (a), du plomb (b) et du zinc (c) en fonction du temps et du calcium + magnésium en fonction du soufre (d) dans les lixiviats des cellules humides des sédiments brut et vieilli

4. Discussion

A l'origine, les deux sédiments étudiés proviennent de la même campagne d'échantillonnage. Cependant, les conditions dans lesquelles ils ont été conservés ont grandement influencé leurs caractéristiques physico-chimiques. En premier lieu, l'impact du stockage à l'air libre après un traitement par bioremédiation a influé sur leur état d'oxydo-réduction qui a augmenté à mesure que la saturation en eau diminue. En effet, l'oxygène diffuse à l'intérieur du sédiment pour atteindre les phases sensibles à l'oxydation, telles que les sulfures et la matière organique. En présence d'oxygène moléculaire, qui est le principal oxydant des espèces réduites de soufre dans les environnements oxiques, la présence d'eau est nécessaire comme le montre l'équation d'oxydation de la pyrite (Éq. 1) (Lowson, 1982) :

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad \text{(Eq. 1)}$$

L'apport d'eau météoritique permet l'oxydation tout en lixiviant les éléments les plus mobilisables tels que les chlorures, et les produits d'oxydation comme les sulfates.

Le phénomène de vieillissement à l'air libre a ainsi eu pour effet de modifier la distribution des éléments métalliques entre les différentes fractions granulométriques des sédiments. En effet, on observe un enrichissement en Cu, Pb et Zn dans les fractions inférieures à 80 µm en passant des sédiments bruts aux sédiments vieillis (Figure 8). Ces éléments sont concentrés dans la fraction < 80 µm dans les sédiments vieillis, alors que dans les sédiments bruts, il n'y a pas de distribution particulière. La redistribution des métaux, en particulier des phases sulfurées vers des phases plus disponibles (labiles ou acide-solubles), a aussi été observée après l'aération et le séchage du sédiment (Calmano et al., 1993; Claff et al., 2010).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

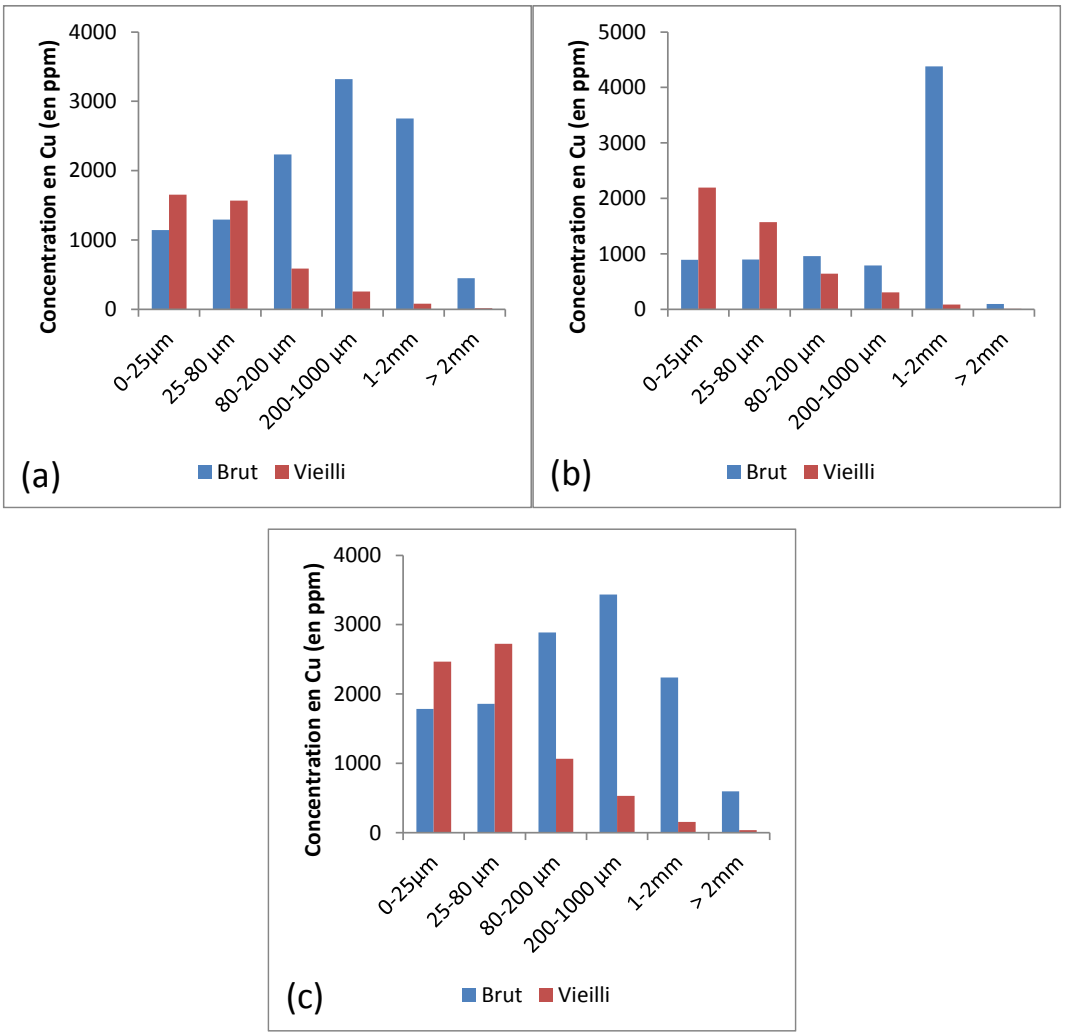


Fig. 8 Concentration du Cu (a), du Pb (b) et du Zn (c) dans les différentes fractions granulométriques dans les sédiments bruts et vieillis

Le phénomène de vieillissement à l'air libre a eu aussi pour effet de faire varier le poids des différentes fractions entre le sédiment brut et le sédiment vieilli, notamment pour la fraction < 25 µm qui diminue au profit des factions 200-1000 µm et 1-2 mm, avec respectivement une augmentation de 5,3 et 4,9 %. Le phénomène d'agglomération des particules entre elles est probablement à la base de cette modification granulométrique. Les observations au MEB ont montré la présence, dans les sédiments vieillis, d'agrégats composés d'alumino-silicates et de carbone, probablement des complexes argilo-humiques. (Fig. 2b et 3b). Ceux-ci sont considérés comment étant relativement stables, et proviennent d'une modification de la structure de la matière organique (Capel et al., 2006; Puget et al., 2000; Sutton and Sposito, 2005). En vieillissant, la matière organique se dégrade en partie, et se recombine pour donner des acides humiques complexes. On observe dans le sédiment vieilli une dégradation importante en particulier des HAP et des organo-étains, par rapport

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

au sédiment brut, mais pas des PCB qui sont des molécules très persistantes (Tableau 1). La bioremédiation et le vieillissement agissent assez efficacement sur la dégradation des molécules organiques type hydrocarbures ou organo-métalliques (Beolchini et al., 2014; Juhasz and Naidu, 2000; Mulligan et al., 2001; Rulkens, 2005; Straube et al., 2003).

La spéciation du soufre évolue également entre les deux sédiments. On observe une diminution des sulfures cristallisés ou amorphes avec le vieillissement et une augmentation du soufre oxydé, principalement sous forme de sulfates, que ce soit par DRX avec la pyrite et la chalcopyrite (Tableau 3), la diminution de la quantité d'AVS ou l'augmentation de soufre HCL-extractible (Tableau 1). La DRX a également montré l'apparition de minéraux secondaires dans les sédiments vieillis qui sont les produits d'oxydation des sulfures, en particulier le gypse et les oxydes de fer. Cependant, des sulfures sont toujours présents dans le sédiment vieilli, et ce après un traitement par bioremédiation et un vieillissement à l'air libre durant 5 ans. Leur présence dans le sédiment brut s'explique par le mode de conservation, sous eau, limitant la diffusion de l'oxygène dans les couches sédimentaires. En revanche, la présence de pyrite framboïdale fraiche dans le sédiment vieilli s'explique par sa protection dans les agglomérats alumni-silicatés (Figure 2b) et probablement par la passivation de sa surface par les produits d'oxydation limitant l'action de l'oxygène (Jerz and Rimstidt, 2004).

Pour des sédiments marins, le relargage des métaux est très sensible aux variations de pH (Calmano et al., 1993; Chatain et al., 2013b). Le test de lixiviation en mini-cellules d'altération a montré que le pH des lixiviats des deux sédiments est neutre. Il est tamponné par la grande quantité de carbonates, comme prédit par le PN très important calculé pour les deux sédiments, bien supérieur au PA calculé (Tableau 1). Ces caractéristiques préservent donc le sédiment de la génération d'acidité suite à l'oxydation des sulfures. Il a aussi été observé que, dans les même conditions environnementales pH et POR que celles du test de lixiviation en MCA, le Cu et le Zn sont ré-adsorbés rapidement après relargage par la MO, les complexes argilo-humiques ou les oxydes de Fe/Mn (Caille et al., 2003; Lions et al., 2007; Stephens et al., 2001). Piou et al. (2009) ont montré que le Zn est adsorbé de façon réversible entre les oxy-hydroxides de fer et la matière organique après l'oxydation des sulfures métalliques. Ainsi, bien que les sédiments soient fortement tamponnés, il est nécessaire de prévenir tout risque de lixiviation des polluants qu'ils contiennent par d'autres mécanismes tels que modification du POR, ou par percolation d'un complexant (Bäckström et al., 2004; Mayer et al., 2008). Un traitement peut-être envisagé, voire une valorisation, par exemple dans en matériau de sous-couche routière, ou dans le génie civil par traitement aux liants hydrauliques (Couvidat, 2015; Paria and Yuet, 2006; Pinto et al., 2011; Wang et al., 2012).

5. Conclusion

La caractérisation d'un sédiment de dragage est essentielle pour choisir et assurer sa bonne gestion. Les deux sédiments étudiés possèdent une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

composition minéralogique typique de sédiments marins, ils sont essentiellement constitués de quartz, d'alumino-silicates, d'évaporites (halite) et de carbonates (37 et 52 %MS respectivement dans le brut et le vieilli). Les deux sédiments contiennent de la pyrite framboïdale qui montre d'importants signes d'oxydation. Dans le sédiment vieilli, la pyrite semble être préservée dans des agglomérats composés de minéraux alumino-silicatés. Les sédiments bruts contiennent de la matière organique, des HAP, des organo-étains et des PCB. Le vieillissement du sédiment brut par aération et bioremédiation a entrainé une évolution de la matière organique (dégradation), un abattement des HAP et des organo-étains, et une préservation des PCB, plus persistants. Les teneurs en éléments métalliques apparaissent importantes, en particulier pour le cuivre qui atteint 1445 et 835 mg/kg respectivement dans le brut et le vieilli. La teneur en plomb est de 760 et 1260 mg/kg, et celle du zinc est de 2085 et 2550 mg/kg respectivement dans le brut et le vieilli. Seul le cuivre est présent sous forme de sulfures, et se présente principalement en chalcopyrite et covéllite. Il est également présent sous sa forme native. Le plomb et le zinc ne s'expriment sous aucune forme minérale. Le Zn et le Cu sont également associé aux agrégats composés de minéraux alumino-silicatés et de matière organique réfractaire. Ces derniers préservent la pyrite de l'oxydation, en particulier dans le sédiment vieilli. Le test de lixiviation en mini-cellule d'altération montre le faible potentiel de relargage du Cu, du Pb et du Zn. La présence des carbonates en grande quantité dans les deux sédiments a permis d'avoir des lixiviats à pH neutres durant tout l'essai de lixiviation, comme l'indique le PN élevé. Le PA étant bien inférieur au PN, on peut supposer que ce sédiment ne sera pas générateur d'acidité. Cela étant, afin de prévenir la dispersion des contaminants par d'autres mécanismes éventuels, un traitement et/ou une valorisation pourrait être envisagée, dans le génie civil ou le domaine routier par exemple (Couvidat, 2015).

6. Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce papier ont été supportés financièrement par la région Rhône-Alpes à travers la bourse CMIRA, ainsi que par l'Université de Lyon grâce à une bourse de mobilité doctorale. Les auteurs souhaitent remercier l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), ainsi que l'unité de recherche et de service en technologie minérale (URSTM) pour leur support actif dans les analyses physico-chimiques et minéralogiques. Enfin, les remerciements des auteurs vont également à la plate-forme EEDEMS (Réseau français de recherche en gestion de déchets et de matériaux pollués) pour le soutien technique.

7. Bibliographie

American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edition, Washington, DC, 2005.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais AM, Archambault M. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology 2004; 46: 1086-1101.

Beolchini F, Rocchetti L, Dell'Anno A. Degradation kinetics of butyltin compounds during the bioremediation of contaminated harbour sediments. Chemistry and Ecology 2014; 30: 393-402.

Bouzahzah H, Califice A, Benzaazoua M, Mermillod-Blondin R, Pirard E. Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction. Proceedings of International Congress for Applied Mineralogy ICAM08. AusIMM, Brisbane, Australia, 2008.

Brouwer H, Murphy TP. Diffusion Method for the Determination of Acid-Volatile Sulfides (Avs) in Sediment. Environmental Toxicology and Chemistry 1994; 13: 1273-1275.

Bäckström M, Karlsson S, Bäckman L, Folkeson L, Lind B. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. Water Research 2004; 38: 720-732.

Caille N, Tiffreau C, Leyval C, Morel JL. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. Science of The Total Environment 2003; 301: 239-250.

Calmano W, Hong J, Förstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Technische Universität Hamburg-Harburg, 1993.

Capel EL, de la Rosa Arranz JM, González-Vila FJ, González-Perez JA, Manning DAC. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the Atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. Organic Geochemistry 2006; 37: 1983-1994.

Caplat C, Texier H, Barillier D, Lelievre C. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. Marine Pollution Bulletin 2005; 50: 504-511.

Carignan J, Hild P, Mevelle G, Morel J, Yeghicheyan D. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. Geostandards Newsletter 2001; 25: 187-198.

Casado-Martínez MC, Forja JM, DelValls TA. A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports. Journal of Hazardous Materials 2009; 163: 1353-1359.

Chatain V, Benzaazoua M, Loustau Cazalet M, Bouzahzah H, Delolme C, Gautier M, et al. Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. Environmental Science and Pollution Research 2013a: 1-9.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chatain V, Blanc D, Borschneck D, Delolme C. Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. Environmental Science and Pollution Research 2013b: 1-9.

Claff SR, Burton ED, Sullivan LA, Bush RT. Effect of sample pretreatment on the fractionation of Fe, Cr, Ni, Cu, Mn, and Zn in acid sulfate soil materials. Geoderma 2010; 159: 156-164.

Coussy S, Benzaazoua M, Blanc D, Moszkowicz P, Bussière B. Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens. Journal of environmental management 2012; 93: 10-21.

Couvidat J. Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé : caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier et évaluation environnementale. Université de Lyon. INSA de Lyon, 2015.

Couvidat J, Benzaazoua M, Chatain V, Zhang F, Bouzahzah H. An innovative coupling between column leaching and oxygen consumption tests to assess behavior of contaminated marine dredged sediments. Environmental Science and Pollution Research 2015: 1-13.

DelValls TÁ, Forja JM, González-Mazo E, Gómez-Parra A, Blasco J. Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry 1998; 17: 181-192.

Díez S, Ábalos M, Bayona JM. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. Water Research 2002; 36: 905-918.

Eek E, Cornelissen G, Kibsgaard A, Breedveld GD. Diffusion of PAH and PCB from contaminated sediments with and without mineral capping; measurement and modelling. Chemosphere 2008; 71: 1629-1638.

Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. Environment International 2004; 30: 973-980.

European Council. Commission decision of 3 may 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes, consolidated version of 01 january 2002. In: Council E, editor. 2000D0532, 2002.

French Official Journal. JORF n°240 du 16 octobre 2007 p.17002 texte n°1, 2007.

Isaure M-P, Laboudigue A, Manceau A, Sarret G, Tiffreau C, Trocellier P, et al. Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ-PIXE, μ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 2002; 66: 1549-1567.

Jerz JK, Rimstidt JD. Pyrite oxidation in moist air. Geochimica et Cosmochimica Acta 2004; 68: 701-714.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Jones B, Turki A. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England. Marine Pollution Bulletin 1997; 34: 768-779.

Juhasz AL, Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. International Biodeterioration & Biodegradation 2000; 45: 57-88.

Lawrence RW, Wang Y. Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In: Nat. Resour. Canada O, ON, editor. 4th Int. Conf. on Acid Rock Drainage. 1, Vancouver, BC, Canada, 1997, pp. 451-463.

Le Guyader C. Enquête "Dragage 2009" - Synthèse des données. In: CETMEF, editor. CETMEF, Margny Lès Compiègne, 2011, pp. 39.

Le Guyader C. Enquête "Dragage 2010" - Synthèse des données. In: CETMEF, editor. CETMEF, Margny Lès Compiègne, 2013, pp. 36.

Leonard EN, Cotter AM, Ankley GT. Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. Environmental Toxicology and Chemistry 1996; 15: 1479-1481.

Lions J, Guérin V, Bataillard P, van der Lee J, Laboudigue A. Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. Environmental Pollution 2010; 158: 2857-2864.

Lions J, van der Lee J, Guérin V, Bataillard P, Laboudigue A. Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: Experiments and modelling. Journal of Soils and Sediments 2007; 7: 207-215.

Lowson RT. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chemical Reviews 1982; 82: 461-497.

Mamindy-Pajany Y, Geret F, Roméo M, Hurel C, Marmier N. Ex situ remediation of contaminated sediments using mineral additives: Assessment of pollutant bioavailability with the Microtox solid phase test. Chemosphere 2012; 86: 1112-1116.

Mayer T, Rochfort Q, Borgmann U, Snodgrass W. Geochemistry and toxicity of sediment porewater in a salt-impacted urban stormwater detention pond. Environmental Pollution 2008; 156: 143-151.

Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. Journal of Hazardous Materials 2001; 85: 145-163.

Othmani MA, Souissi F, Benzaazoua M, Bouzahzah H, Bussiere B, Mansouri A. The geochemical behaviour of mine tailings from the Touiref Pb–Zn District in Tunisia in weathering cells leaching tests. Mine Water and the Environment 2013; 32: 28-41.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Paktunc AD. Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. Environmental impacts of mining activities. Springer, 1999a, pp. 19-40.

Paktunc AD. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. Environmental Geology 1999b; 39: 103-112.

Paria S, Yuet PK. Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. Environmental Reviews 2006; 14: 217-255.

Pierret M-C, Blanc G, Clauer N. Sur l'origine de la pyrite framboïdale dans les sédiments de la fosse Suakin (mer Rouge). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science 2000; 330: 31-38.

Pinto PX, Al-Abed SR, Barth E, Loftspring C, Voit J, Clark P, et al. Environmental impact of the use of contaminated sediments as partial replacement of the aggregate used in road construction. Journal of Hazardous Materials 2011; 189: 546-555.

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B, Chopard A, Bouzahzah H. Use of EDTA in modified kinetic testing for contaminated drainage prediction from waste rocks: case of the Lac Tio mine. Environmental Science and Pollution Research 2015; 22: 7882-7896.

Puget P, Chenu C, Balesdent J. Dynamics of soil organic matter associated with particle-size fractions of water-stable aggregates. European Journal of Soil Science 2000; 51: 595-605.

Raudsepp M, Pani E. Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy. Environmental aspects of mine wastes. Mineralogical Association of Canada Short Course 2003; 3: 165-180.

Ribecco C, Baker ME, Šášik R, Zuo Y, Hardiman G, Carnevali O. Biological effects of marine contaminated sediments on Sparus aurata juveniles. Aquatic Toxicology 2011; 104: 308-316.

Rickard D, Morse JW. Acid volatile sulfide (AVS). Marine Chemistry 2005; 97: 141-197.

Rulkens W. Introduction to the Treatment of Polluted Sediments. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 2005; 4: 213-221.

Sobek AA, Schuller WA, Freeman JR, Smith RM. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. Report EPA-600/2-78-054. US Environmental Protection Agency, 1978, pp. 204.

Staniszewska M, Burska D, Sapota G, Bogdaniuk M, Borowiec K, Nosarzewska I, et al. The relationship between the concentrations and distribution of organic pollutants and black carbon content in benthic sediments in the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 2011; 62: 1464-1475.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Stephens SR, Alloway BJ, Parker A, Carter JE, Hodson ME. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. Environmental Pollution 2001; 114: 407-413.

Straube WL, Nestler CC, Hansen LD, Ringleberg D, Pritchard PH, Jones-Meehan J. Remediation of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) through Landfarming with Biostimulation and Bioaugmentation. Acta Biotechnologica 2003; 23: 179-196.

Sutton R, Sposito G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. Environmental Science & Technology 2005; 39: 9009-9015.

Tack FMG, Van Ranst E, Lievens C, Vandenberghe RE. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. Geoderma 2006; 137: 83-89.

Wang DX, Abriak NE, Zentar R, Xu W. Solidification/stabilization of dredged marine sediments for road construction. Environmental technology 2012; 33: 95-101.

Young RA. The Rietveld method. NYC, NY, USA: Oxford University Press, 1993.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

A retenir

Les deux sédiments étudiés ont une composition minéralogique typique de sédiments marins ; ils sont essentiellement constitués de quartz, d'alumino-silicates, d'évaporites (halite) et de carbonates. Ces derniers confèrent aux sédiments un potentiel de neutralisation élevé.

Des sulfures sont présents dans les deux sédiments, principalement sous forme de pyrite framboïdale, qui montre des signes d'oxydation. Dans le sédiment vieilli, la pyrite semble être protégée par un agrégat argilo-humique.

La matière organique est un constituant important de ces sédiments, dont font partie les contaminants organiques détéctés, PCB, HAP et organoétains. Avec la bioremédiation et le vieillissement à l'air libre, les HAP et les organoétains sont dégradés, à l'inverse des PCB plus persistants.

Les deux sédiments sont fortement contaminés par le Cu, le Pb et le Zn. Le Cu est présent sous forme de sulfures, chalcopyrite et covéllite, ainsi que sous forme native, et le Zn est associé au soufre mais pas sous forme de sphalérite ni de sulfates. Le Pb n'est retrouvé associé à aucune phase minérale. Enfin, le Cu et le Zn sont également retrouvés associés aux agrégats argilo-humiques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 3
Evaluation de la réactivité géo-chimique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

La caractérisation des sédiments brut et vieilli a montré que ceux-ci contenaient des phases potentiellement réactives, associées à une importante contamination inorganique ; en particulier les sulfures, qui jouent un rôle important dans la mobilité des métaux. Leur oxydation avec l'oxygène moléculaire peut amener à une solubilisation des métaux associés.

Afin d'étudier leur réactivité, un dispositif couplant un test de lixiviation en colonne et un test de consommation d'oxygène a été mis au point. Celui-ci est utilisé pour étudier la réactivité du sédiment vieilli.

Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'un article intitulé « An innovative coupling between column leaching and oxygen consumption tests to assess behavior of contaminated marine dredged sediments » et publié le 18 mars 2015 dans Environmental Science and Pollution Research (Springer).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

An innovative coupling between column leaching and oxygen consumption tests to assess behavior of contaminated marine dredged sediments

Julien Couvidat, Mostafa Benzaazoua, Vincent Chatain, Fan Zhang, Hassan Bouzahzah.

Article accepté dans Environmental Science and Pollution Research, et publié le 18/03/2015.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

A retenir

La réactivité du sédiment n'est optimale que pour un degré de saturation compris entre 60 et 90 %. La consommation d'oxygène est effective durant les premières minutes après la fermeture du pilote. Celle-ci intervient dans un premier temps, jusqu'à ce que la passivation des sulfures et l'imperméabilisation de la surface supérieure du sédiment ne l'inhibe.

L'activité oxydante mesurée à l'aide de la consommation d'oxygène corrèle avec le comportement à la lixiviation. La matière organique n'a que peu d'influence sur cette consommation, qui est attribuée en majeure partie à l'oxydation des sulfures ; lors de leur oxydation, les sulfures relarguent des ions sulfates et de l'acidité, qui est neutralisée par les carbonates du sédiment.

Le Cu est relargué depuis les phases sulfures lorsque l'oxydation a lieu, puis avec la matière organique dissoute. Le Zn est associé aux complexes argilo-humiques.

Enfin, le relargage des ions calcium et sulfates lorsque l'oxydation n'a plus lieu est attribué à la dissolution du gypse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 4
Evaluation de la réactivité bio-géochimique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

L'étude de la réactivité de sédiments marins contaminés ne se fait généralement que sous l'angle de la géochimie. Pourtant, l'aspect biologique intervient de manière important dans les cycles naturels tant du carbone que du soufre.

La réactivité biogéochimique des sédiments étudiés a été analysée dans le chapitre suivant. L'immobilisation des métaux dans les sédiments anoxiques est due aux BSR, ainsi, leur dénombrement a été réalisé par une méthode statistique. Dans un second temps, l'impact sur les paramètres physico-chimiques des bactéries aérobies ferro- et sulfooxydantes a été étudiée.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication intitulée "Evaluation of biogeochemical reactivity of fresh and weathered contaminated dredged sediments" soumise le 20 juin 2015 à *Journal of Soils and Sediments* (Springer).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cet article a été soumis le 20 juin 2015 à *Journal of Soils and Sediments* (Springer).

Evaluation of biogeochemical reactivity of fresh and weathered contaminated dredged sediments

Julien Couvidat[a], Carmen Mihaela Neculita[b], Mostafa Benzaazoua[a,b], Thomas Genty[b,c], Vincent Chatain[a]

[a] Université de Lyon, INSA-Lyon, Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) - Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP), 11 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

[b] Research Institute on Mines and Environment (RIME), University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT), 445 Boulevard de l'Universite, Rouyn-Noranda (Quebec), J9X 5E4, Canada

[c] Centre technologique des résidus industriels (CTRI), 425 Boulevard du Collège, Rouyn-Noranda (Quebec), J9X 9E5, Canada

Corresponding author: e-mail: Carmen-Mihaela.Neculita@uqat.ca; phone: (819) 762-0971, ext. 2278

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Abstract

Purpose Metals mobility in contaminated marine sediments is largely controlled by low-soluble sulfides. After dredging, weathering and leaching of such hazardous components may be furthered by chemical and microbial-mediated processes. The objective of the present study was to thoroughly characterize and assess the biogeochemical reactivity of a marine dredged sediment.

Material and methods Two samples of the dredged sediments, one stored to keep anoxic conditions, and another exposed to the air, were assessed in the perspective of their long-term management. Biogeochemical reactivity was evaluated in particular by a qualitative assessment of aerobic iron- and sulfur-oxidizing bacteria activity.

Results and discussion Despite the high content of sulfides (2 to 3.5 wt.% sulfur), results showed that acid-volatile sulfides are low (4.3×10^{-3} *vs.* 9.4×10^{-5}g S/kg in raw and aged sediments, respectively), an indication of the high degree of cristallinity of sulfides. The raw sediment is reactive, particularly to aerobic bacteria that decreased the pH from 7.0 to 4.2 for neutrophilic sulfur-oxidizing (NSO) bacteria and from 4.5 to 2.5 for acidophilic iron-oxidizing, within only 18 days. On the contrary, even though only NSO bacteria seem reactive in the aged sediment, they countered the major buffering-effect due to the high amount of carbonates. Important differences in the temporal evolution of pH and Eh of the raw and aged sediments support these results.

Conclusions Despite the sharp pH decrease over time, acidophilic bacteria activity does not seem to be particularly enhanced. However, NSO bacteria are suspected to play a key-role in the acidification of dredged sediments, even in the case of aerated and land-stored aged sediments.

Keywords: dredged marine sediment, biogeochemical reactivity, sulfur cycle, sulfur-oxidizing bacteria, iron-oxidizing bacteria, sulfate-reducing bacteria

1. Introduction

Marine and fresh-water harbors commonly encounter persistent silting-up as a result of erosion and anthropogenic run-off. Hence, regular dredging is required for effective harbor management, generating high quantities of mineral wastes (European Commission, 2000; Akcil et al., 2014). These sediments often contain hazardous contaminants, especially trace metals, and constitute a secondary sink for the water column and biota. In such anoxic environments, sulfide minerals are likely to control the mobility of metal ions such as Cu or Zn, especially the amorphous forms or Acid-Volatile Sulfides (AVS) (Ye et al. 2011). In addition, the mineralization of organic matter, which also plays an important role in the mobility of metal ions, is slow in anoxic environments and tends to accumulate in sediments (Chatain et al. 2013). Microbial-mediated

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

sulfate reduction is the predominant reaction during organic matter mineralization in seabeds, where the physicochemical condition of anoxic sediments favors the activity of anaerobic bacteria, such as sulfate-reducing bacteria (Jorgensen 1982). The formation of metastable sulfides by the reaction with metal ions leads to precipitation of low-soluble metal sulfides (Huerta-Diaz et al. 1998). Noteworthy, SRB are known to survive in oxic environments for short periods of time, especially in the presence of organic matter (due to anaerobic "pockets") and of soluble iron (Dolla et al. 2006).

Dredging operations induce aeration and, as a result, may entail drastic change in redox conditions, owing to a shift from an anoxic to oxic environment. This shift may initiate the leaching of metals due to the oxidation of metal sulfide mineral phases (Caille et al. 2003, Zoumis et al. 2001), with sulfuric acid as a by-product, even in the case of well-buffered circumneutral sediments (Calmano et al. 1993, Lions et al. 2010). Oxidation of sulfides may be enhanced by microbiological activity (Lors et al. 2004), which is favored by the availability of iron and sulfur under various species, similar to acid mine drainage (AMD) with mine tailings (Nordstrom et al. 2015).

The oxidation of metal sulfides in oxic environments involves several sulfur species along two hypothetical pathways, where autochthonous microorganisms and environmental conditions (*e.g.* pH and Eh) play a crucial role (Schippers 2004). A generic global reaction has been formulated for pyrite oxidation by molecular oxygen and water (Eq. 1), although ferric iron (Fe^{3+}) is considered as the main oxidant, even in neutral environments (Moses and Herman 1991). Oxidation of ferrous (Fe^{2+}) to ferric iron occurs either biologically or abiotically in the presence of molecular oxygen (Eq. 2).

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad \textbf{Eq. 1}$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Oxidation rate of Fe^{2+} to Fe^{3+} is independent of pH under pH 5 and over pH 8, and dependant between (Morgan and Lahav 2007). Therefore, under low pH conditions (such in the case of AMD), microbial catalysis may enhance the oxidation rates of Fe^{2+} to Fe^{3+} (Blowes et al. 2003). Pyrite oxidation maintains the oxidation cycle by producing 16 moles of H^+ by each mole of oxidized pyrite (Eq. 3).

$$FeS_2 + 8H_2O + 14Fe^{3+} \rightarrow 15\mathrm{Fe}^{2+} + 2\mathrm{SO}_4^{2-} + 16\mathrm{H}^+ \qquad \textbf{Eq. 3}$$

The microbial-catalyzed weathering of sulfides is well documented at low pH, particularly in the case of AMD (Johnson 1998). The *Acidithiobacillus ferrooxydans* and *Leptospirillum ferrooxydans* are important chemolithoautotrophic acidophilic iron-oxidizing microorganisms growing at low pH (< 4.0), both metabolizing Fe^{2+} and pyrite (Sand et al. 1995). By catalyzing the oxidation of Fe^{2+}, *A. ferrooxidans* is able to maintain the cyclic process of pyrite oxidation (Nordstrom and Southam 1997) (Eq. 2). In addition to acidification by sulfide oxidation, hydrolysis of Fe^{3+} may contribute to the pH decrease with precipitation of $Fe(OH)_3$ (Eq. 4) (Sánchez-Andrea et al. 2014):

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad \textbf{Eq. 4}$$

Moreover, *A. ferrooxidans* can also oxidize elemental sulfur and other sulfur compounds at intermediary oxidation states, as can acidophilic sulfur-oxidizing organisms like *A. thiooxidans* (McGuire et al. 2001, Schippers 2004).

However, sediments are often associated with a high organic matter content, which can sustain heterotrophic bacterial activity, and can contain significant amounts of carbonates (*e.g.* calcite, dolomite, magnesite, siderite), which in turn are responsible for the buffered pH (Chatain et al. 2013, Fonti et al. 2013). In addition, argilo-humic complexes might also be involved in pH-buffering processes (Lions et al. 2007). However, a buffered circumneutral pH does not prevent the weathering of metal ions from sediments after dredging operations (Calmano et al. 1993, Lions et al. 2010). Values of pH between 4.5 and 8.0 enhance the growth of moderately acidophilic or neutrophilic sulfur-oxidizing bacteria such as *Thiobacillus thioparus*, *T. intermedius* or *Thiomonas intermedia* (Leduc et al. 2002). Although these microorganisms are not able to metabolize pyrite (Arkesteyn 1980), they grow by oxidizing sulfur compounds at intermediary oxidation states without catalyzing oxidation which produces acidity (Schippers 2004). As the pH decreases below 5.0, the acidophilic population can start to directly catalyze the dissolution and oxidation of pyrite by becoming predominant (Nordstrom and Southam 1997).

Because AMD is such a major concern, the effect of microorganisms on sulfide oxidation has been well studied in mine tailings (Johnson 1998, Nordstrom and Southam 1997), and for bioleaching as treatment approach for contaminated soils and sediments (Fonti et al. 2013, Sabra et al. 2011). Elsewhere, aerobic microorganisms have been particularly well studied in sediments with respect to sulfur biogeochemistry cycles (Jorgensen and Nelson 2004, Schippers 2004). Nevertheless, little work has been published on the assessment of the impact of autochthonous bacterial communities on weathering or the alteration of physicochemical conditions of complex matrices, such as dredged sediments (Elskens et al. 1991, Lors et al. 2004). Testing of mine tailings has already been performed for assessing the effect of iron- and sulfur-oxidizing bacteria on pH and Eh (Ouangrawa 2007, Zagury et al. 1997), but, to the best knowledge of the authors, limited research work has been carried out on contaminated dredged sediments (Lors et al. 2004, Sabra et al. 2011). Despite the relatively advanced knowledge on the topic, little is known about the impact of biological oxidation on complex matrices such as contaminated dredged sediments under circumneutral conditions.

In the present study, two conditions of dredged sediment were evaluated for their biogeochemical reactivity: one following dredging and underwater (lab) storage at low temperature to preserve the anoxic conditions, and the other following long-term land storage, as representative oxidative conditions to which real sediments are submitted to. The effect of aerobic bacteria on physicochemical parameters was investigated by monitoring the pH and Eh, in order to evaluate the impact of autochthonous microbial populations on dredged sediments. Assays were conducted on biotic and sterilized samples,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

with and without pre-acidification, to evaluate the impact of neutrophilic and acidophilic microorganisms. The dredged sediment in both conditions was also assessed for SRB activity. In fact, survival of SRB, especially in aged sediment, would imply a change in metal ion mobility by precipitation through metallic sulfides phases if anoxic conditions are restored.

2. Materials and methods

2.1 Sampling

Both sediments used in the present study originate from the same sampling site, *i.e.* a harbor located in the south of France. They were collected by dredging the seabed with a mechanical shovel. The raw sediment ('raw') was immediately poured into opaque 50 L barrels after dredging, covered on top with a 10 cm layer of marine water to preserve anoxic conditions, and stored in a cold chamber in darkness at 4°C. A portion of this sediment was then sieved at 20 mm and stored outside to undergo natural aging, after 5 months of aeration pretreatment. This aerated material is referred to the aged sediment ('aged'). Both sediments were preserved for about 5 years before experimentations. Prior to characterization, selected samples were homogenized by quartering and stored at 4°C in darkness, except for the raw sediment used for AVS-SEM and microbiological analysis, to avoid exposure to oxygen.

2.2 Characterization of dredged sediments

Physicochemical parameter measurements, mineralogical analysis, and microbiological evaluations were performed on both sediments. This section will present the main features of the evaluated sediments.

2.2.1 Physicochemical parameters

Sediment samples were analyzed for specific gravity (Gs), water content, total carbon, total organic carbon (TOC), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), total sulfur, soluble sulfur speciation, major and trace metals, particle-size distribution (PSD) and particle-mass distribution. Specific gravity was measured with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). Water content was determined by using the gravimetric method NF EN 12880 (X 33-005). Organic matter content was evaluated as TOC concentration through dry combustion in a furnace following the standard NF ISO 10694 (AFNOR, 1995a). Sixteen PAHs were analyzed (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

benzo[a]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene), according to the XP X 33-012 method (AFNOR, 2000a), with GC/MS quantitative analysis following hexane/acetone extraction. Total sulfur and total carbon were determined by induction furnace analyzer (Eltra CS-2000). A modified version of the Sobek method (Sobek et al. 1978) was performed on both sediments for the assessment of sulfur speciation, while organic sulfur forms were considered as negligible. Then, solely the HCl 40% extraction was carried out, to obtain the HCl-extractable sulfur forms, mostly sulfates (except for barite, $BaSO_4$) and amorphous sulfides, as well as other sulfur forms, mostly sulfides, by difference with total sulfur. Analysis of major and trace metals was performed by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, model Perkin Elmer Optima 3100 RL) after a $HNO_3/Br_2/HF/HCl$ digestion. The PSD analysis was carried out by laser diffraction (Malvern Mastersizer 2000G), after the sieving of the sediment at 1mm. During the PSD analysis, ultrasounds were applied for 1 min to allow aggregate breakdown. Particle-mass distribution was evaluated by sieving into 10 increasing mesh size sieves (25 µm, 40 µm, 63 µm, 80 µm, 140 µm, 200 µm, 500 µm, 1 mm, 2 mm, 5 mm) with tap water, then measuring the dry weight of each fraction, according to an internal method adapted from the XP P 94-041 method (AFNOR, 1995b).

Sediment pore water was characterized for pH and ORP (oxidation-reduction potential, which was then used to calculate the Eh by considering the standard reference electrode potential, SHE of 204mV), conductivity and soluble sulfates. The pH, ORP and conductivity were measured in deionized water with a solid to liquid ratio of 1:2 using a portable multi-meter (VWR SympHony SB90M5) equipped with a pH Ag/AgCl electrode (Fischer AccupHast 13-620-114), and an Eh Ag/AgCl electrode (Cole Palmer EW-05990-55), while conductivity was measured according to Standard Method 4110 (American Public Health Association 2005). Soluble sulfates were determined by automatized spectrophotometry (Thermo Fisher Scientific Aquakem Photometric Analyzer) in deionized water, using a 1:10 solid to liquid ratio, with stirring for 1h following an adapted method from NF T 90-040 (AFNOR, 1986).

2.2.2 Mineralogical analysis

The sediment mineralogy was thoroughly investigated using several methods. For the purposes of the present study, only the X-ray diffraction (XRD) results are presented in order to emphasise the presence of well crystallized minerals, like sulfides and carbonates. More details are provided elsewhere (Couvidat et al. 2015). The XRD analysis was carried out using a Bruker apparatus (AXS D8 advance) equipped with a copper anticathode, by scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 70°. Scan settings were 0.02° 2θ step size and 4s counting time per step. The DiffracPlus EVA software (v.9.0 rel.2003) was employed to identify mineral species, while the TOPAS software (v 2.1), with the implementation of the Rietveld refinement, was used to quantify the abundance of all identified mineral species

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

(Young 1993). The absolute precision of this quantification method is in the order of ±0.5-1% (Bouzahzah et al. 2008). Mineral fractions under 1% are provided only for guidance.

2.2.3 Characterization with AVS-SEM procedure

Sulfides within sediments are often not solely crystallized and other forms of reduced sulfur may be present which significantly influence metal mobility and microbiological activity (Chatain et al. 2013, Couvidat et al. 2015). A broad range of crystallinity states exists from amorphous to well-crystallized, and a large part of those sulfides are unstable and acid-sensitive, gathered as AVS, an "operationally defined" component of anoxic sediments. Sulfur species usually associated with AVS are free sulfide ions (S^{2-}, HS^- or H_2S, depending on pH), iron-sulfide ions $Fe(SH)^+$, polysulfides (S_n^{2-}), FeS clusters, mackinawite (presumed to be the major mineral constituents of AVS) or greigite (Rickard and Morse 2005). The principle of the AVS method consists of the production of H_2S from acid-sensitive sulfides by adding HCl while stirring, and to trap the gas evolving into a Sulfide Anti-Oxidant Buffer (SAOB) solution, to be then analyzed for soluble sulfides (Brouwer and Murphy 1994). Metal ions released by the same leaching procedure, *i.e.* from AVS and other acid-sensitive mineral phases, are called simultaneously extracted metals (SEM). The SEM/AVS ratio gives an indication on the theoretical mobility of extracted SEM in the sediment. More precisely, the interpretation of results from AVS-SEM is based on the theory that metals are stable if the SEM/AVS ratio is less than 1, and they are potentially mobile if the SEM/AVS ratio is superior to 1. Some modifications are implemented to improve the AVS recovery (Leonard et al. 1996). The SAOB solution was prepared with 2M NaOH for H_2S trapping through formation of S^{2-} ions, 0.1M ascorbic acid to avoid oxidation of sulfide ions, and 0.1M EDTA to complex metals able to catalyze oxidation of sulfide ions. For AVS analysis, 5g of sediment were placed into a 500 mL flask with 50 mL of 1N HCl. Inside the flask, a 30 mL vial filled with 10 mL of SAOB solution was also added. The suspension was stirred for 60 min, then the SAOB solution was analyzed for dissolved sulfides by spectrophotometry (HACH DR-890 Colorimeter) using the methylene blue method (equivalent procedure to USEPA 376.2 or Standard Method 4500-S2- D for wastewater). The results are presented as sulfur and the sum of metal concentrations (Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn) for AVS and SEM, respectively.

2.2.4 Sulfate-reducing bacteria counts

The SRB counts, as the pertinent group of anaerobic microorganisms in the seabed environment, were evaluated on both sediments using the Most Probable Number (MPN) method. The incubation was performed with a suspension of sediments in a modified Starkey's medium, for 21 days at 30°C (ASTM 1990, Neculita et al. 2008). The medium was prepared in deionized water and had the following composition: 3.5 g/L sodium lactate, 2.0 g/L

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

magnesium sulfate, 1.0 g/L ammonium chloride, 0.5 g/L potassium phosphate, 0.5 g/L sodium sulfate, 0.1 g/L calcium chloride, 0.1 g/L thioglycolic acid, and 0.001 g/L ammonium ferrous sulfate. Six serial dilutions of primal suspension were then prepared, with 5 replicates for each dilution. After incubation time, the presence of a black FeS precipitate was interpreted as indication of SRB growth (Postgate 1984). When the black precipitate was not obvious, the addition of 0.1M $FeCl_3.6H_2O$/HCl and of 0.01M p-aminodimethylanilinedihydrochloride/HCl to the solution was performed, for a potential development of a blue color (methylene blue) if soluble sulfides are present. Results are expressed in cell/g.

2.2.5 Evaluation of the biogeochemical reactivity : qualitative assessment of aerobic iron- and sulfur-oxidizing bacteria activity

Autochthonous populations of aerobic organisms were indirectly assessed in both sediments. This aerobic microbial activity was evaluated through a classical qualitative method, using the protocol presented in Zagury et al. (1997) and modified according to Ouangrawa (2007). In this test, representative types of bacteria populations were followed for acidity production by means of pH measures, and Eh evolution over a given period of time. The three targeted populations were as follows: Acidophilic Iron-Oxidizing (AIO), Acidophilic Sulfur-Oxidizing (ASO) and Neutrophilic Sulfur-Oxidizing (NSO) bacteria (Table 1).

Table 1 Growing conditions of microbial populations: substrate and starting pH

Target microbial population	Substrate	Adjusted starting pH
AIO	1% w/w $FeSO_4.7H_2O$ 3 $g.L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4$	3.5 ± 0.1
ASO	1% (w/w) of S^0 3 $g.L^{-1}$ KH_2PO_4 0.4 $g.L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4$	4.0 ±0.1
NSO	1% (w/w) of S^0 3 $g.L^{-1}$ KH_2PO_4 0.4 $g.L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4$	7.0 ± 1

Raw and aged sediments were both assessed for the 3 targeted populations, in duplicates. For each sample, 2.25g dry weight of sediment was mixed with 150mL of deionized water containing an appropriate substrate for the hinted population (Table 1). Water content was determined by gravimetric method (wet drying) according to the standard method NF EN 12880 (X 33-005) (AFNOR, 2000b). The pH of each sample was adjusted to an optimal starting

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

value by using analytical grade 1M H_2SO_4 or 1N NaOH (Table 1). All suspensions were then incubated at 23 ± 2°C (model New Brunswick Scientific Co). The pH and Eh values were measured every 2 to 3 days until stabilization, for about a month.

Moreover, in order to distinguish the chemical processes from the biological ones, an identical second batch of the test was carried out simultaneously by the same protocol but with sterilization prior to experimentation. These sterilized abiotic samples are called 'control', and unsterilized samples are denoted as 'biotic' samples. Control abiotic samples were sterilized in autoclave, in water, at 121°C for 25 minutes.

3. Results and discussion

3.1 Physicochemical analysis

Raw and aged sediments were stored separately, but they originate from the same sampling campaign. As a result, some physicochemical parameters are similar between the two sediments, despite some noteworthy differences (Table 2). Among the primary parameters for mobility of metals, the pH and ORP are the most important (Calmano et al. 1993). pHs related to both sediments are neutral with values of 7.3 and 7.4, respectively, for raw and aged sediments, which are consistent with observed pH for marine sediments in the literature (Caille et al. 2003, Chatain et al. 2013, Lions et al. 2007). At this neutral pH, metal mobility is not enhanced, but important variations induced by environmental changes and/or enhanced microbiological activity may alter exchangeable or acid-sensitive metal fractions. However, some minerals (*e.g.* carbonates) might buffer a limited amount of acidity production.

Moreover, both sediments are under oxidizing conditions, with Eh values of +331 *vs.* +572 mV/SHE for raw and aged sediments, respectively. The Eh of raw sediment is relatively high for anoxic sediments stored underwater in barrels, but sampling and batch stirring might be responsible for increasing oxygen intrusion. Nevertheless, this redox state is able to enhance and sustain the aerobic microbial activity. As expected, the conductivity is higher in raw sediment, with 25 mS/cm for raw compared to 5 mS/cm for aged material, probably because of soluble salts, which have leached during the 5-year storage in the aged sediment. Specific gravity (Gs, 2.52 *vs.* 2.55 g/cm^3 for raw and aged sediments, respectively) and the sieve fraction passing at 20 µm (44 *vs.* 49% for raw and aged, respectively) are very similar, Gs being near to those of quartz and carbonate minerals which are usually the predominant constituents of sediments. High values of fraction passing at 20 µm indicate the fine texture of both sediments, but different D_{90} values (153 *vs.* 80 µm for raw and aged, respectively) shows that raw sediment has a more important coarse fraction. Water content is also different (41 *vs.* 23 wt.% for raw and aged sediments,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

respectively), with a higher value for raw sediment due to underwater storage, whereas the aged material was stored outside in bags and able to dry.

Table 2 Physicochemical parameters of raw and 5-year aged marine dredged sediments

Sediments	pH	Eh	Conductivity	Gs	D_{90}	20µm passing	Water content	Total carbon	TOC
		mV/SHE	mS/cm	g/cm^3	µm	wt.%			
Raw	7.4	331	25.01	2.52	153	44.3	41.2	9.3	5.5
Aged	7.3	572	4.96	2.55	80	48.7	23.1	9.9	6.4
	Σ 16 PAH	Total sulfur	HCl-extractable sulfur	Other sulfur forms	Soluble sulfates	Fe	Cu	Pb	Zn
	mg/kg	wt.%					mg/kg	mg/kg	mg/kg
Raw	62.2-62.4	1.9	0.3	1.6	0.3	3.7	1445	760	2085
Aged	21.9-22.3	2.0	1.0	1.0	2.1	3.4	835	1260	2550

Total carbon content is high and very similar (9.3 vs 9.9 wt.%, for raw and aged sediments, respectively). The TOC concentrations, as a measure of organic matter, are in the same order of magnitude (5.5 *vs.* 6.4 wt.% for raw and aged sediments, respectively), while the remaining fraction (*i.e.* inorganic carbon) suggests high amounts of carbonates and an important buffering-effect. Furthermore, analysis of the 16 monitored PAHs shows a high organic contamination (62.3 ± 0.1 mg/kg in raw sediment, and 22.1 ± 0.2 mg/kg in aged sediment). PAHs are particularly known as refractory organic molecules, with low kinetic of microbial degradation due to their hydrophobic properties. However, it is not surprising to find PAH amounts 3 times lower in aged than raw sediment, because degradation is lower under anaerobic conditions. Total sulfur content is similar in both sediments (1.9 *vs.* 2.0 wt.% for raw and aged, respectively), but with very different speciation distribution. In particular, the sulfur not extractable with HCl represents 85% of raw sediment sulfur, and only 49% of aged sediment sulfur (1.6 *vs.* 1.0 wt.% for raw and aged, respectively). This fraction mostly accounts for well-crystallized sulfides as pyrite. Sulfides must have thus been preserved even within the aged sediment. The HCl-extractable sulfur fraction, which contains sulfate phases, and some sulfides (AVS fraction for instance), is higher in aged sediment with 51% of the total sulfur against 15% for raw (0.3 *vs.* 1.0 wt.% for raw and aged, respectively).

Analysis of water-soluble sulfates is consistent with these observations, as aged sediment contains much more soluble sulfates (0.3 *vs.* 2.1 wt.% for raw and aged sediments, respectively). The very high concentrations of sulfates in aged sediment might originate from oxidation of sulfides, as confirmed by a

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

thorough mineralogical characterization (Couvidat et al. 2015), and their concomitant precipitation as secondary minerals (e.g. gypsum-$CaSO_4.2H_2O$) during the 5 years of storage outside. The analysis of metal content revealed noteworthy contamination, especially for copper (1445 *vs.* 835 mg/kg), lead (760 *vs.* 1260 mg/kg), and zinc (2085 *vs.* 2550 mg/kg), for raw and aged sediments, respectively. Among major elements, iron is of particular importance for its role in the oxidation of sulfides and is present in high concentrations in both sediments (3.7 *vs.* 3.4 wt.% for raw and aged, respectively).

3.2 Results of XRD mineralogy

Results of the XRD showed that sediments were mainly composed of silicates, alumino-silicates, carbonates and sulfur compounds including some sulfides (pyrite and chalcopyrite), which are typical marine minerals (Table 3).

Table 3 Mineralogical analysis of raw and aged marine dredged sediments, with quantification according to the Rietveld method

Mineral		Chemical formula	Composition (wt.%)	
			Raw	Aged
Silicates	Quartz	SiO_2	15.65	15.3
	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	< LDM	9.24
	Chamosite	$(Fe,Mg)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH,O)$	6.5	4.47
	Illite	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	13.2	1.55
	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	9.8	4
Carbonates	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	6.8	13.6
	Calcite	$CaCO_3$	31.05	38.9
Sulfides	Pyrite	FeS_2	3.45	1.98
	Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0.33	<LDM
Other minerals	Halite	NaCl	3.75	0.76
	Gypsum	$CaSO_4.2H_2O$	<LDM	5
	Magnetite	Fe_3O_4	0.2	1.1

About 30 and 20% of phyllosilicates minerals were identified by XRD in raw and aged materials, respectively. High proportions of clays, illite and kaolinite are particularly responsible for the fineness of the raw sediment. As expected, carbonate minerals (calcite and dolomite) were determined (37.9 *vs.* 52.5 wt.% for raw and aged sediments, respectively), by carbon analysis. Therefore, an important buffer-effect is predictable in both sediments. Moreover, a large amount of halite, a water soluble mineral, is measured in the

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

raw sediment (3.8 wt.%), which is consistent with the high conductivity observed in this sample. Furthermore, 3.8 wt.% and 2.0 wt.% of sulfides were quantified in raw and aged sediments, but pyrite is the only crystallized sulfide mineral detected by XRD in both sediments, although minor amounts of chalcopyrite were detected in the raw sediment (about 0.3 wt.%). These amounts of sulfides are much lower than encountered in mine tailings, but still represent potential inorganic nutrients to chemolithotrophic bacteria. This analysis revealed that no major crystallized mineral phases contained metals except iron and copper within sulfides. However, XRD only detects well crystallized minerals, and cannot assess the amorphous sulfides, which are the most reactive in microbiological and geochemical processes. The presence of such compounds has been confirmed by SEM-EDS analysis (results not shown). Numerous metallic and polymetallic sulfides of various degrees of crystallinity were observed, and cannot be detected and/ or quantified by XRD because of the sensitivity of the technique. Finally, probable products of sulfide oxidation, namely gypsum and magnetite, were observed, as expected, in the aged sediment (5 and 1.1 wt.%), with the analysis of soluble sulfates.

3.3 Characterization of sulfides with leaching AVS-SEM procedure

Amorphous sulfides cannot be detected by usual XRD mineralogical analysis. However, this sulfur fraction can be quantified by an AVS leaching procedure, as it is usually employed on fresh sediments (Brouwer and Murphy 1994, Burton et al. 2006, Ye et al. 2011), because these species are sensitive to oxygen availability and thus to oxidation. Thereby, AVS assessment on raw sediments was justified because anoxic or circum-anoxic conditions are expected to promote non-crystallized reduced sulfur species, whereas the assessment on aged sediment is only for comparison.

Results from the AVS procedure show that AVS-S in aged sediments are nearly 2 orders of magnitude lower than AVS in raw sediments (1.3×10^{-1} vs 2×10^{-3} µmol/g, in raw and aged sediments, respectively) (Table 4). As anticipated, the aged sediment has a low AVS content. Most ionic species, clusters and amorphous species were oxidized immediately after drying. For the raw sediments, we assume the storage as being more suboxic than completely anoxic, explaining the low observed value of AVS-S of 1.3×10^{-1} µmol/g. The SEM results, calculated as the sum of concentrations of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn, are higher relative to the AVS values, by more than 200 times (22.79 and 29.37 µmol/g for raw and aged sediments). Therefore, the metals are probably associated with other phases than AVS, suggesting a relatively high mobility under acidic conditions.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 4 AVS and SEM concentrations in raw and 5-year aged marine dredged sediments

Sediments	AVS-S (µmol/g)	∑SEM (µmol/g)	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Stot	Zn
Raw	$1.3x10^{-1}$	22.79	< DL	2.96	79.26	0.06	1.88	97.09	17.89
Aged	$2x10^{-3}$	29.37	< DL	10.64	73.38	0.14	3.58	213.00	15.02

The physico-chemical characterization also showed that both sediments have the required nutrients for bacteria growth. The presence of organic matter is an important carbon source for heterotrophic metabolic activities, and as an electron donor, as well as a source of sulfur and iron, which are essential for chemolithoautotrophic iron and sulfur-oxidizing bacteria in electron exchange metabolic process and as bioenergetic resources.

3.4 Assessment of anaerobic bacteria activity: SRB counts

Assessment of anaerobic activity of both sediments, through SRB counts, showed that the aged sediment had undetectable counts of SRB, although such anaerobic microorganisms may have efficient defense mechanisms to survive in oxic environments (Dolla et al. 2006), whereas raw sediment showed $1.3x10^3$ cell/100mL (5.78 x 10^2 cell/g of sediment), which is in the range of 'fresh' sediments of coastal areas (Suárez-Suárez et al. 2011).

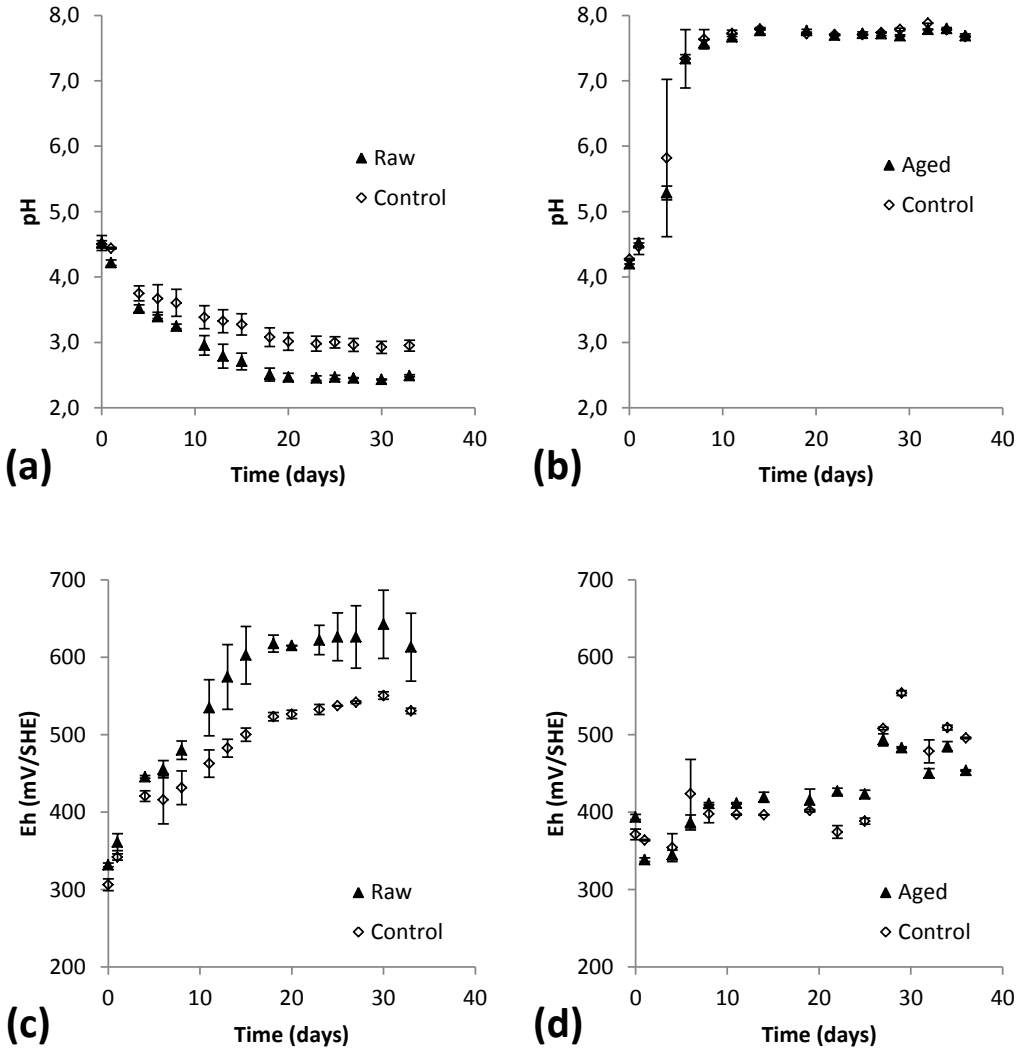
The presence of SRB, which are able to play a key role in formation of metal sulfides, affects the cycling of metal ions by favoring the precipitation of metal sulfides. This activity is closely associated with organic matter decomposition, as its broad availability and high redox potential renders it as the dominant electron donor in most marine environment (Orcutt et al. 2011). In the case of raw sediment, bioavailable soluble sulfates and high organic matter content is a favorable environment for the growth of SRB and subsequent formation of AVS (Table 4). However, the non-detection of SRB might not be a clear indication of their absence in the aged sediment, as some SRB species are known to be spore-forming (Postgate 1984), and might start growing again if favorable conditions resume for a long enough time. However, prolonged exposure to elevated oxygen concentrations might have reduced the survival of SRB under such oxidizing conditions.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

3.5 Qualitative assessment of the biogeochemical reactivity of aerobic iron- and sulfur-oxidizing bacteria

3.5.1 Assessment of acidophilic iron-oxidizing (AIO) bacteria activity

Results from testing of AIO bacteria activity on both sediments are presented in Fig. 1. In this section and following, the results presented are indirect measures of activity of functional groups of bacteria. For raw sediments, the initial pH of 4.5 decreased constantly until the 20th day of the test, before reaching a plateau of 3.0, for abiotic samples, and of 2.5, for biotic samples (Fig. 1a).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Fig. 1 Temporal evolution of pH and Eh for AIO bacteria functional group in raw (a, c) and aged (b, d) sediments in biotic batch (▲), relative to abiotic sterilized batch (◊ control)

This assay shows an acidification in these given conditions, probably by chemically-driven oxidation reactions. In addition, oxidation reactions may be confirmed by means of Eh evolution (Fig. 1c). Suspensions of raw sediments show oxidizing behavior from the beginning of the test, with a starting Eh value of +300 mV/SHE (Fig. 1c). The Eh then increased similarly for both biotic and abiotic samples throughout the test, to reach values as high as +530 mV/SHE at the end of the test for abiotic samples, while biotic samples reached a higher value of +610 mV/SHE. The gap between samples indicates the probable contribution of the AIO bacteria functional group to the oxidation of Fe2+ to Fe3+, according to equation Eq. 1.

Several other reactions may occur and cause a pH decrease, particularly the precipitation of Fe^{3+} hydroxides, $Fe(OH)_3$ (Eq. 4). This hypothesis is supported by the appearance, within days after starting the test, of a red-orange suspension in the testing Erlenmeyer flasks. The concomitant Eh increase may be a clear confirmation of the oxidation of metal sulfides, by O_2 (Eq. 1) and / or by Fe^{3+} (Eq. 3). However, the gap between the biotic and abiotic pH curves, of about 0.5 pH unit for the last 20 days of the test, may indicate a slight impact of microorganisms on those reactions, knowing that the average standard deviation is 0.07 for biotic samples, and 0.12 for abiotic. A similar behavior is observed in the case of acid mine tailings, with a more important pH decrease in the biotic sample than for the control, which stabilized itself at pH 3.0 (Zagury et al. 1997). This behavior has also been observed elsewhere in the case of bioleaching experiments of marine dredged sediments by Fe and / or S oxidizing bacteria (Fonti et al. 2013). The authors of this last study suggested that Fe oxidation deeply affects the buffering role of carbonates, either by chemical or biological processes. In fact, bacteria catalysis of Fe^{2+} oxidation is likely to explain the difference observed between the biotic and abiotic samples. Moreover, the addition of Fe^{2+} is the key parameter to maintain the activity of AIO bacteria, allowing the decrease of the pH while oxidizing Fe^{2+}. However, in a bioleaching test it was noted that, even in the case of a pre-acidification to pH 4.0, non-sterilized samples were rapidly buffered by calcite dissolution (Lors et al. 2004).

For aged sediment, the starting pH was 4.3 units (Fig. 1b). Biotic and abiotic samples had a similar evolution, increasing from pH 4.3 to a plateau around 7.7, in about 1 week, which was maintained until the end of the test. This steady pH value was close to the extraction pH of the same sediment (7.3 pH units), a clear indication that the microbial populations seem to have no effect on pH (Table 2). No important microbiological contributions to Eh were likewise observed (Fig. 1d). Only a slight increase of 100 mV/SHE was observed for both samples, from +380 mV/SHE to about +480 mv/SHE, probably due to chemical oxidation.

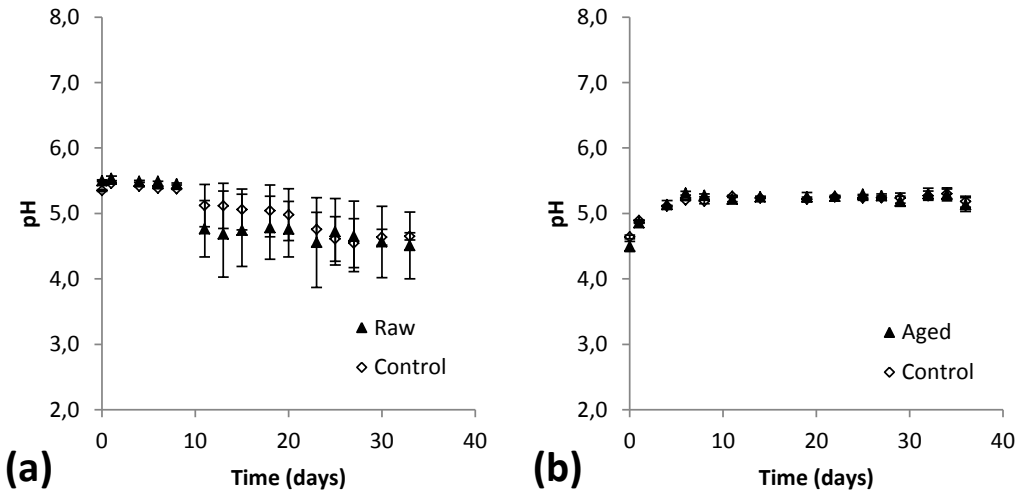
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Therefore, the fast pH increase is clearly a consequence of the buffering-effect of the high concentrations of carbonates (Table 3), as generally observed in marine sediments (Schippers and Jørgensen 2002). Other authors also noted the predominant role of argilo-humic complexes in pH-buffering, behind the relatively slow dissolution of some carbonates (Lions et al. 2007).

Moreover, AIO bacteria seem to be present and/or active only in raw sediments, as biotic samples have a more substantial decrease of pH and increase of Eh. This difference between aged and raw sediments may be attributed to the increasing oxygen availability. The storage of the raw sediment in sealed barrels, with a water layer above to limit oxygen diffusion, was intended to preserve the anoxic state of sediment. For the latter, the shift from anoxic to oxic is rapid and chemical processes have already been active in the aged sediments.

3.5.2 Assessment of acidophilic sulfur-oxidizing (ASO) bacteria activity

In the testing of ASO bacteria as targeted functional group, pH evolution between biotic and abiotic samples was comparable for raw and aged sediments (Fig. 2a and 2b). However, the pH decreased from 5.5 to 4.5 units for the raw sediment, whereas for the aged sediment the pH slightly increased from 4.5 to a plateau of 5.2 - 5.3, within a week just before the end of the testing. No important differences between the biotic samples and the abiotic control in either sediment were observed regarding the Eh results (Fig. 2c and 2d).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

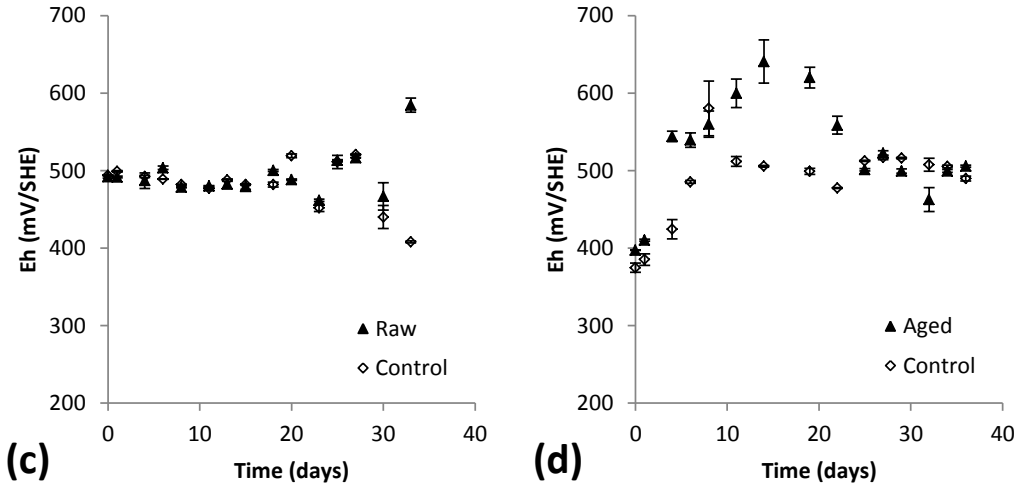


Fig. 2 Temporal evolution of pH and Eh for ASO bacteria functional group in raw (a, c) and aged (b, d) sediments in biotic batch (▲), relative to abiotic sterilized batch (◊ control)

Suspensions are oxidant as well as for AIO bacteria testing, with starting values of +500 and +400 mV/SHE for raw and aged sediments, respectively. However, in the case of raw sediment, very little variation of Eh was observed except for the very end of the test, whereas for aged sediment, the Eh rapidly increased within one week, from +400 to +550 mV/SHE, to finally stabilize around +500 mV/SHE.

Therefore, the ASO bacteria seemed inactive in these sediments as the pH evolution of the biotic and abiotic samples were very similar, and had stabilized between 4.5 and 5.5. In bacteria-enriched bioleaching experiments, addition of sulfur leads to an important acidification of the medium, from 6.2 to 1.8 pH units, in only 30 days (Sabra et al. 2011). Nonetheless, the pH values reached during the testing are probably too high to further the growth of such acidophilic populations, whose optimal growing pH is typically below 4 units (Ouangrawa 2007).

3.5.3 Assessment of neutrophilic sulfur-oxidizing (NSO) bacteria activity

The testing of NSO bacteria activity on both sediments is presented in Fig. 3. A noteworthy trend of the pH evolution of biotic and abiotic samples for raw sediment is observed (Fig. 3a). The NSO bacteria activity assays showed constant decrease of the pH within biotic samples until the 11th day to values around 5 pH units, while abiotic samples maintain the pH at around 7.0. The pH of the abiotic sample then rapidly decreased from 7.0 to 5.0 in about 4 days, and further to 4.7 at the end of the test, while the pH of the biotic sample oscillated until the end of the test to between 4.2 and 4.6. It is unclear if the rapid decrease

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

of the pH in the abiotic samples at around the 12th day signify a loss of sterility or not, but the difference between the two samples is very notable and indicate an impact of NSO bacteria on pH.

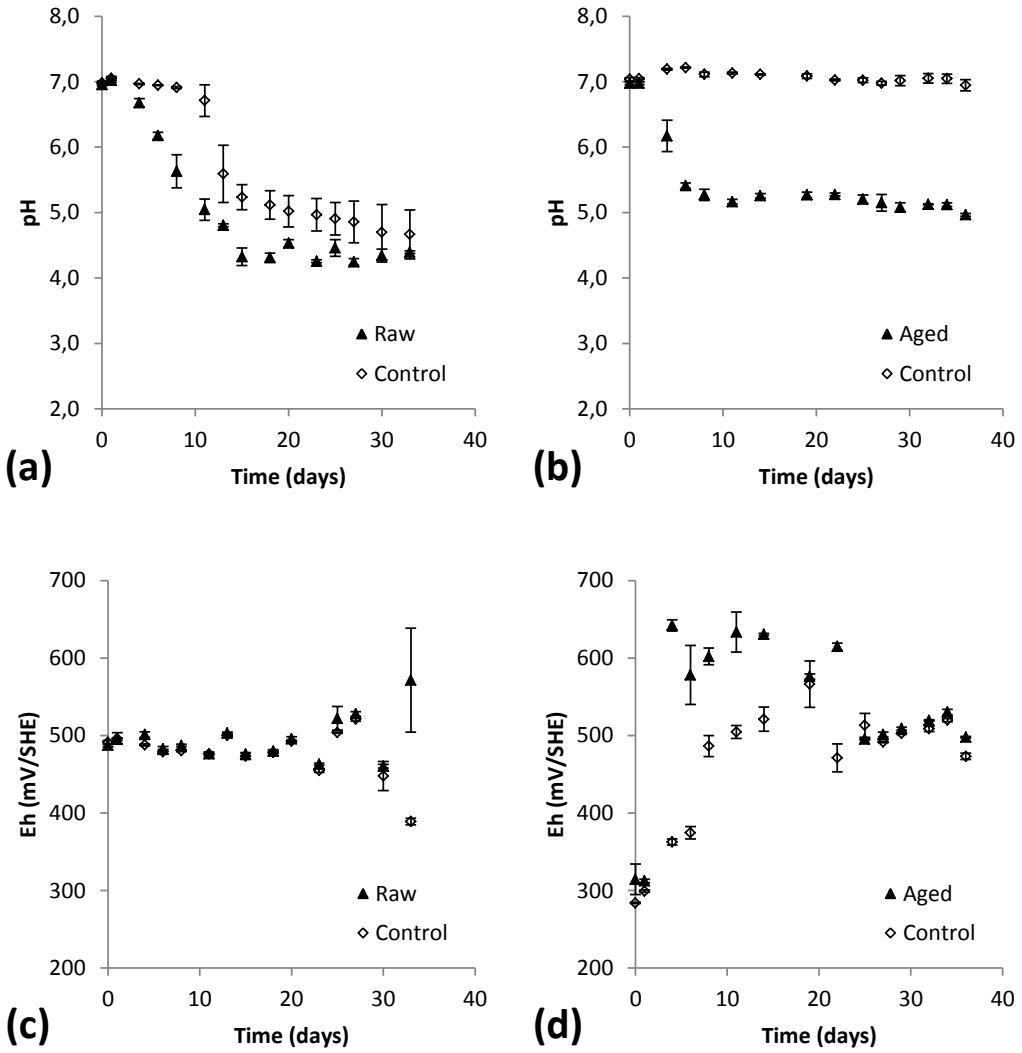


Fig. 3 Temporal evolution of pH and Eh for NSO bacteria functional group in raw (a, c) and aged (b, d) sediments in biotic batch (▲), relative to abiotic sterilized batch (◊ control)

The pH evolution for the aged sediment is much clearer, with different behaviors for biotic and abiotic samples (Fig. 3b). While the abiotic sample remained stable at around 7.0, the pH of the biotic samples decreased within a week from 7.0 to 5.0. An effect of bacteria on acidity release is clearly noticed, which is consistent with the global metabolism of such neutrophilic bacteria. No major differences in Eh results are observed between the biotic samples and the control sample for the raw sediment, except for the very end of the testing (Fig.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

3c). The Eh throughout the assay remained at around +500 mV/SHE, as previously observed during the ASO bacteria activity assessment.

Nonetheless, the Eh for the aged sediment showed a noteworthy biotic effect until the 22th day, with an increase of Eh for the abiotic samples from +300 mV/SHE to +550 mV/SHE, whereas the Eh of the biotic samples rapidly increased on day 3 to +650 mV/SHE, and then oscillated around +600 mV/SHE until day 22 (Fig. 3d). Afterwards, the biotic and abiotic samples oscillated around +500 mV/SHE until the end of the test. This is consistent with the pH readings, most likely due to neutrophilic bacteria which were involved in the observed pH increase by metabolizing some sulfur species found in the intermediary oxidation state.

In the aged sediment, NSO bacteria must have metabolized some intermediary sulfur products from the chemical oxidation of sulfides, such as thiosulfates, as they are not able to directly metabolize sulfides. After what, the pH rapidly decreased and production of acidity began countering the effect of carbonate buffers in the biotic samples more readily compared to the control, while the Eh increased. However, as sulfides are sparsely accessible due to aging, bacterial activity remains limited and the pH stabilized at around 5.0. In the case of the raw sediment, the pH decreased to 4.3 for the biotic samples. The discrepancy of not observing a clear difference between the biotic and control samples in Eh monitoring suggests a possible cross-contamination, despite the very careful application of the disinfection protocol for the measuring instruments. Nevertheless, the results are in accordance with the known effects of NSO bacteria for promoting a pH decrease from 7.0 to between 4.0 and 5.0 (Zagury et al. 1997). More precisely, NSO bacteria can be considered as an oxidation initiator by releasing protons, and benefiting from oxidation products (Schippers 2004).

3.5.4 Evaluation of the activity of aerobic bacteria

Qualitative microbiological evaluation was performed to assess bacteria capacity to enhance the leaching of metal ions in highly contaminated dredged materials, through a pH decrease and Eh increase. Originally, this test was employed on mine tailings (Ouangrawa 2007, Zagury et al. 1997). The impact of acidophilic microbial populations was clearly highlighted in previous studies, whereas the role of neutrophilic species was supposed to be of concern only in the early stages of acidification (Lors et al. 2004, Sabra et al. 2011). The findings of the present study show that the NSO bacteria functional group play a key-role in the acidification, but in the testing, pH conditions cannot decrease below 4 units. At the same time, NSO bacteria seem to become less active below pH 4.5-5.0, with oxidation kinetics substantially reduced. The bacteria *T. Thioparus*, an autotrophic neutrophilic bacteria, has been shown to grow optimally at pH ranging from 5.9 to 9.0, with a maximum growth rate between 6.0 and 8.0 (Chen and Lin 2001), while being able to acidify the pH to between 4.0 and 4.6 (Ouangrawa 2007). In this pH range, ASO bacteria appear to be inactive, although in bioleaching studies using bacterial enrichments, SO

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

bacteria are able to decrease the pH to 1.8 in 21 days, without preliminary acidification (Sabra et al. 2011).

However, it is still unclear whether the environmental conditions in dredged sediments allow the pH to drop below pH 2.5 to reach the start of a catalytic cycle of Fe^{3+} by AIO bacteria. Based on previously reported findings, the buffering-effect encountered in most dredged sediments might limit the pH decrease to below 2.5 (Caille et al. 2003, Lors et al. 2004). The AIO bacteria in the present study were active even at pHs between 4 and 5 and were able to decrease the pH to 2.5 within 32 days. Furthermore, it should be noted that recent researches showed the existence of neutrophilic iron-oxidizing bacteria in marine seabed, which could contribute in moderately acidocphilic or neutrophilic environment to acidification (Emerson and Floyd 2005).

Moreover, according to previous studies (Nordstrom and Southam 1997), neutrophilic or moderately acidophilic populations of SO bacteria were able to decrease the pH by 2 to 2.5 units by metabolizing reduced sulfur species, such as thiosulfates, without catalyzing oxidation reactions. Reaching more acidic conditions in contaminated dredged sediments may be of concern, because acidophilic microorganisms might start to grow and actively take part in the oxidation of reduced sulfur species and iron (Chen and Lin 2001, Fonti et al. 2013, Zagury et al. 1997). However, none of the assessed SO bacteria functional group were able to decrease the pH under 4.5 in both sediments, only AIO bacteria activity assays on the raw circumanoxic sediments showed an acidification to 2.5. Finally, the pH appears to stabilize in all cases, without enhancing the growth of very acidophilic populations. However, attention must be paid to the leaching of metal ions potentially emanating from such bacterial leaching (Lors et al. 2004, Sabra et al. 2011).

3.6 General discussion of results

Microbiological processes are able to impact the geochemical behavior of contaminated marine dredged sediments, especially by releasing some metals. In anoxic environments, the SRB lead to immobilization of metals as low-soluble sulfides by reducing sulfates, using organic matter as an electron donor. As expected, SRB activity was found in raw sediments, even though a low content of AVS was measured. Despite possible SRB survival in oxic environments, no activity was measured in the aged sediment deposited for a 5-year period, as demonstrated by the low amounts of measured AVS. High amounts of well-crystallized sulfides as well as carbonates were analyzed in both sediments. After dredging, autochthonous aerobic bacteria might take advantage of the oxic environment to enhance the weathering of metal sulfides, and generate acidic leaching solutions. To assess such behavior, an aerobic bacteria activity test has proved to be a useful tool to assess the effective reactivity of a contaminated material, which can be potentially reactive and hazardous towards the environment. As expected, raw sediment appears to be

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

particularly reactive, whereas aged sediment is mostly controlled by buffering reactions. The observed acidification to 3.0 and 2.5, for abiotic and biotic assays, respectively, in the case of the AIO bacteria testing in raw sediment is probably chemically-driven, but biotic assays show an important contribution of microbiology to the decrease of pH concomitantly to the increase of Eh. On the contrary, the pH of the aged sediment stabilized around 7.5 in about a week, by the probable dissolution of carbonates during reaction of sulfide oxidation and acid production. In addition, ASO bacteria seem to have no effect on both sediments, either on the pH or the Eh, in contrast to NSO bacteria which were able to decrease the pH to 4 and 5 units, in raw and aged sediments, respectively. This fast pH drop is not enhanced by any microbiological contribution to Eh. However, the pH appeared to stabilize in all cases high above the optimum for growth of most acidophilic populations, which may not benefit of this acid release to grow and promote more oxidation of sulfides by regenerating Fe^{3+}.

4. Conclusion

Two contaminated marine dredged sediments were assessed in this study, one raw stored to preserve anoxic conditions and an aged one which undergone aeration and 5-year natural aging. Mineralogical assessment revealed that both sediments contained high amounts of well-crystallized sulfides and carbonates. Moreover, an SRB activity was only detected in raw sediments, while both sediments had no AVS content. A qualitative aerobic bacteria activity test was used to assess the biogeochemical reactivity of these potentially reactive and hazardous sediments. As expected, raw sediment was reactive, whereas aged sediment was mostly controlled by buffering reactions. However, the most notable contribution to pH came from the NSO bacteria functional group for both sediments, which were able to decrease the pH from 7 to 4 and 5 for raw and aged respectively. NSO bacteria are suspected to play a key-role in the acidification of dredged sediments, even in the case of aerated and land-stored aged sediments. Further investigations should assess the biological release of metal ions in dredged contaminated sediments.

5. Acknowledgements

The research presented in this paper was supported by the Region Rhône-Alpes with a CMIRA grant, and by the University of Lyon-Saint-Étienne through financial travel support for the Ph.D. applicant. The authors are grateful to the Research and Service Unit in Mineral Technology (URSTM), University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT) for their experimental support. The authors also gratefully acknowledge the assistance of Dr. John Molson during the manuscript preparation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

6. References

Akcil A, Erust C, Ozdemiroglu S, Fonti V, Beolchini F (2015) A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. J. Cleaner Prod. 86: 24-36.

American Public Health Association (APHA) (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st edition, Washington, DC.

Arkesteyn GJMW (1980) Pyrite oxidation in acid sulphate soils: the role of microorganisms. Plant Soil 54: 119–134.

Association Française de Normalisation (AFNOR) (1986) Essais des eaux - Dosage des ions sulfates - Méthode néphélométrique. NF T90–040.

AFNOR (1995a) Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). NF ISO 10694.

AFNOR (1995b) Sols : reconnaissance et essais – Identification granulométrique – Méthode de tamisage par voie humide. XP P 94–041.

AFNOR (2000a) Caractérisation des boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB). XP X33–012.

AFNOR (2000b) Caractérisation des boues - Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau. NF EN 12880.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (1990) Standard test methods for sulfate-reducing bacteria in water and water-formed deposits. D4412 – 84: 533–535.

Blowes DW, Ptacek CJ, Jambor JL, Weisener CG (2003) The geochemistry of acid mine drainage. In: Holland HD, Turekian KK (Eds.) Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 149–204.

Bouzahzah H, Califice A, Benzaazoua M, Mermillod-Blondin R, Pirard E (2008) Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction. Proc. Int. Congress Appl. Mineral. ICAM08, AusIMM, Brisbane, Australia.

Brouwer H, Murphy TP (1994) Diffusion method for the determination of acid-volatile sulfides (AVS) in sediment. Environ. Toxicol. Chem. 13: 1273–1275.

Burton ED, Bush RT, Sullivan LA (2006) Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. Chemosphere 64: 1421–1428.

Caille N, Tiffreau C, Leyval C, Morel JL (2003) Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. Sci. Total Environ. 301: 239–250.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Calmano W, Hong J, Förstner U (1993) Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Water Sci. Technol. 28: 223-235.

Chatain V, Blanc D, Borschneck D, Delolme C (2013) Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. Environ. Sci. Pollut. R. 20: 66–74.

Chen SY, Lin JG (2001) Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. Chemosphere 44: 1093–1102.

Couvidat J, Benzaazoua M, Chatain V, Zhang F, Bouzahzah H (2015) An innovative coupling between column leaching and oxygen-consumption tests to assess behavior of contaminated marine dredged sediments. Environ. Sci. Pollut. R 1–13.

Dolla A, Fournier M, Dermoun Z (2006) Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. J. Biotechnol. 126: 87–100.

Elskens M, Leermakers M, Panutrakul S, Monteny F, Baeyens W (1991) Microbial activity in sandy and muddy estuarine sediments. Geo-Marine Let. 11: 194–198.

Emerson D, Floyd MM (2005) Enrichment and isolation of iron-oxidizing bacteria at neutral pH. Method. Enzymol. 112-123.

European Commission 2000/532/EC: Decision of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste (notified under document number C(2000) 1147) (Text with EEA relevance).

Fonti V, Dell'Anno A, Beolchini F (2013) Influence of biogeochemical interactions on metal bioleaching performance in contaminated marine sediment. Water Res. 47: 5139–5152.

Huerta-Diaz MA, Tessier A, Carignan R (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. Appl. Geochem. 13: 213–233.

Johnson DB (1998) Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. FEMS Microbiol. Ecol. 27: 307–317.

Jorgensen BB (1982) Mineralization of organic matter in the sea bed - the role of sulphate reduction. Nature 296: 643–645.

Jorgensen BB, Nelson DC (2004) Sulfide oxidation in marine sediments: Geochemistry meets microbiology. In: Amend JP, Edwards KJ, Lyons TW (Eds). Sulfur Biogeochemistry: Past and Present. Geological Society of America, Boulder.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Leduc D, Leduc LG, Ferroni GD (2002) Quantification of bacterial populations indigenous to acidic drainage streams. Water Air Soil Poll. 135: 1–21.

Leonard EN, Cotter AM, Ankley GT (1996) Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. Environ. Toxicol. Chem. 15: 1479–1481.

Lions J, Guérin V, Bataillard P, van der Lee J, Laboudigue A (2010) Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. Environ. Pollut. 158: 2857–2864.

Lions J, van der Lee J, Guérin V, Bataillard P, Laboudigue A (2007) Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: Experiments and modelling. J. Soils Sediments 7: 207–215.

Lors C, Tiffreau C, Laboudigue A (2004) Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. Chemosphere 56: 619–630.

McGuire MM, Edwards KJ, Banfield JF, Hamers RJ (2001) Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. Geochim. Cosmochim. Ac. 65: 1243–1258.

Morgan B, Lahav O (2007) The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O2 in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. Chemosphere 68: 2080-2084.

Moses CO, Herman JS (1991) Pyrite oxidation at circumneutral pH. Geochim. Cosmochim. Ac. 55: 471–482.

Neculita CM, Zagury GJ, Bussière B (2008) Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: I. Effect of hydraulic retention time. Appl. Geochem. 23: 3442–3451.

Nordstrom DK, Southam G (1997) Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. Rev. Mineral. 35: 361–390.

Orcutt BN, Sylvan JB, Knab NJ, Edwards KJ (2011) Microbial ecology of the dark ocean above, at, and below the seafloor. Microbiol. Mol. Biol. R. 75: 361–422.

Ouangrawa M (2007) Étude expérimentale et analyse numérique des facteurs qui influencent le comportement hydro-géochimique de résidus miniers sulfureux partiellement saturés. PhD Dissertation (In French), Department of Civil, Geological, and Mineral Engineering. Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, QC, Canada, 464 p.

Postgate JR (1984) The sulphate-reducing bacteria. Cambridge University Press, Cambridge.

Rickard D, Morse JW (2005) Acid volatile sulfide (AVS). Mar. Chem. 97: 141–197.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Sabra N, Dubourguier H, Benmimouna A, Duval M, Camuzeaux S, Hamieh T (2011) Lithotrophic bacterial leaching of heavy metals from sediments dredged from the Deûle Canal, France. Open Environ. Sci. 5: 18–29.

Sand W, Gerke T, Hallmann R, Schippers A (1995) Sulfur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism - a critical evaluation of bacterial leaching. Appl. Microbiol. Biotechnol. 43: 961–966.

Schippers A (2004) Biogeochemistry of metal sulfide oxidation in mining environments, sediments and soils. In: Amend JP, Edwards KJ, Lyons TW (Eds.). Sulfur Biogeochemistry: Past and Present. Geological Society of America, Boulder.

Schippers A, Jørgensen BB (2002) Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Ac. 66: 85–92.

Sobek AA, Schuller WA, Freeman JR, Smith RM (1978) Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. Report EPA-600/2-78-054. US Environmental Protection Agency.

Suárez-Suárez A, López-López A, Tovar-Sánchez A, Yarza P, Orfila A, Terrados J, Arnds J, Marqués S, Niemann H, Schmitt-Kopplin P, Amann R, Rosselló-Móra R (2011) Response of sulfate-reducing bacteria to an artificial oil-spill in a coastal marine sediment. Environ. Microbiol. 13,: 1488–1499.

Sánchez-Andrea I, Sanz JL, Bijmans MFM, Stams AJM (2014) Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. J. Hazard. Mater. 269: 98–109.

Ye S, Laws EA, Zhong S, Ding X, Pang S (2011) Sequestration of metals through association with pyrite in subtidal sediments of the Nanpaishui Estuary on the Western Bank of the Bohai Sea, China. Mar. Pollut. Bull. 62: 934–941.

Young RA (1993) The Rietveld method. Oxford University Press, NYC, NY, USA.

Zagury GJ, Colombano SM, Narasiah KS, Ballivy G (1997) Neutralization of acid mine tailings by addition of alkaline sludges from pulp and paper industry. Environ. Technol. 18 : 959–973.

Zoumis T, Schmidt A, Grigorova L, Calmano W (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. Sci. Total Environ. 266: 195–202.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

A retenir

L'activité des BSR n'a uniquement été détectée que dans le sédiment brut, bien que celles-ci puissent temporairement survivre dans des environnements oxiques.

Le contenu en AVS des deux sédiments est considéré comme nul.

L'analyse qualitative de l'activité des bactéries aérobies a montré que le groupe fonctionnel des bactéries neutrophiles sulfooxydantes a contribué notablement à l'abaissement du pH dans les deux sédiments malgré le pouvoir de neutralisation, de 7 à 4 et 5 respectivement dans le brut et le vieilli. Ces bactéries sont supposées jouer un rôle important dans l'acidification des sédiments de dragage.

Le groupe des bactéries acidophiles ferrooxydantes a contribué à abaisser le pH pour le sédiment brut à 2,5, mais pas dans le vieilli contrôlé par le pouvoir-tampon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 5
Evaluation environnementale d'un traitement aux liants hydrauliques

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

Les sédiments de dragage étudiés se sont révélés être particulièrement contaminés par des contaminants inorganiques, tels que le Cu, le Pb et le Zn. Ces éléments sont susceptibles d'être remobilisés lors d'épisodes de lixiviations par oxydation de phases réactives telles que les sulfures.

Devant la réactivité potentielle de ces sédiments de dragage, un traitement par stabilisation-solidification aux liants hydrauliques a été envisagé. Ce traitement doit permettre de stabiliser correctement les éléments inorganiques afin d'envisager par la suite une valorisation dans le génie civil.

Ces résultats font l'objet d'une publication intitulée « Environmental evaluation of dredged sediment submitted to a solidification stabilization process using hydraulic binders » soumise le 17 aout 2015 à *Environmental Science and Pollution Research* (Springer).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cet article a été soumis le 17 aout 2015 à *Environmental Science and Pollution Research* (Springer).

Environmental evaluation of dredged sediment submitted to a solidification stabilization process using hydraulic binders

Julien Couvidat[1], Mostafa Benzaazoua[1,2], Vincent Chatain[1,*], Hassan Bouzahzah[2]

[1] *Université de Lyon, INSA Lyon, LGCIE – DEEP (Déchets Eau Environnement Pollutions), EA4126, 69621 Villeurbanne Cedex, France*

[2] *UQAT-Polytechnique, IRME (Institut de Recherche en Mines et Environnement (IRME), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, J9X 5E4 Canada*

[*] Phone: +33 (0)4 72 43 81 90 - Fax: +33 (0)4 72 43 87 17 – E-mail: Vincent.Chatain@insa-lyon.fr

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Abstract

Purpose: Dredging of sediments, a requirement for harbors maintenance, removes millions of tons of mineral wastes, contaminated at varying degrees with trace metals, from the water. Mineralogical investigations have identified sulfides associated to highly concentrated trace metals, such as Cu and Zn, and fairly combined to the organic matter. In order to ensure their sustainable management, the solidification/stabilization (S/S) and/or the valorization of contaminated sediments as a secondary raw materials is a way to be promoted. Indeed, their reuse as a substitute of sand in cemented mortars formulation would allow combining both treatment and valorization of such wastes.

Methods: In the present study, the environmental assessment of mortars formulated with raw and weathered marine sediments (in particular contaminated with Cu, Pb and Zn), compared to sand reference mortars, was conducted through two kinetic leaching tests: weathering cell tests (WCT), in which mortars were crushed and leached twice a week, and a tank monolith leaching tests (MLT), in which leaching was performed on monolithic mortars with increasing leachate renewal time.

Results: In both leaching tests, calcium and sulfur were released continuously from sediment mortars, showing the oxidation-neutralization processes of sulfides and carbonates. In the MLT, Cu was released by sediment mortars through diffusion, particularly by weathered mortars, at low concentrations during the 60 days of the test duration. With the more aggressive WCT, Cu concentrations were higher at the beginning but became negligible after 7 days of testing. Pb was released through diffusion mechanisms until depletion in both tests, whereas Zn was particularly well immobilized in the cemented matrices.

Conclusions: The S/S process applied using hydraulic binders proved to be efficient in the stabilization of Cu, Pb, and Zn highly presents in studied sediments, and further valorization in civilian engineering applications could be considered.

Keywords: dredged marine sediment; sulfides; S/S process; trace metals; environmental evaluation; tank leaching test; weathering cells; cemented mortars.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

1. Introduction

Harbor administration requires the regular dredging of sediments that accumulate by constant silting up as a result of erosion and anthropogenic effects. Dredging removes large quantities of mineral materials from the water, classified as wastes in the European List of Waste by the Commission Decision 2000/532/EC. Up to 18.6 million tons of sediment (expressed as dry matter) were dredged in France (metropolitan and overseas) in 2010, and 33.56 million tons in 2009 (Le Guyader, 2013). These marine sediments are mainly composed of mineral particles (quartz, various silicates, carbonates, iron and manganese oxyhydroxides, and sulfides), together with some organic matter. Harmful inorganic contaminants such as copper, lead, or zinc, tend to accumulate in marine sediments (Caplat et al., 2005; Casado-Martínez et al., 2009; Chatain et al., 2013a; Couvidat et al., 2015; Lions et al., 2010; Mamindy-Pajany et al., 2012). Once dredged, these contaminated sediments need to be adequately managed, in accordance with existing regulations, otherwise metals may be mobilized during natural weathering events when stored in accumulation area (Caplat et al., 2005; Chatain et al., 2013b; Lions et al., 2007). Since local and international regulations are moving towards more severe conditions in land disposal and dumping at sea (see the 1996 international protocol of the London convention and the OSPAR convention (OSPAR, 2009)), alternative management consisting of treatment and reuse is therefore encouraged by European and national guidelines, but applications still remain very limited (Akcil et al., 2015).

For sustainable management, turning a waste, literally "unwanted or unusable material, substances", into a reusable material is an effective way of reducing the amount of useless wastes and the storage costs. Successful valorization of dredged sediments has been conducted in Portland cement production (Dalton et al., 2004), as well as in brick production (Cappuyns et al., 2015; Hamer and Karius, 2002; Samara et al., 2009; Xu et al., 2014). However, these are highly specific cases of valorization that depend on local requirements and the specificities of the sediment sources. Among popular treatments, the patented Novosol® process (combining combustion and phosphatation) have been successfully applied to polluted dredged sediments (Agostini et al., 2007; Zoubeir et al., 2007), and treated sediments were used as raw material for brick-making or incorporated into cement-based materials (Lafhaj et al., 2008; Rozière et al., 2015; Samara et al., 2009). Furthermore, the Novosol® process is an expensive treatment, limiting its application in low-cost management schemes.

A common treatment for hazardous wastes is the stabilization/solidification (S/S) process (Shi, 2004). S/S with hydraulic binders has been widely used for contaminated sediments as an effective and low cost process, when compared to long-term storage in hazardous waste facilities (Chen et al., 2009; Gardner et al., 2007; Li et al., 2001; Mulligan et al., 2001; Paria and Yuet, 2006; Zentar et al., 2012). Furthermore, this process is an operational technique to treat inorganic pollution, combined to a potential reuse of contaminated sediments in construction as non-structural sediment based

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

mortars. In this case, sediments are used as substitute of sand, either by fully replacing sand aggregates (Ben Allal et al., 2011; Yan et al., 2014), or partially as in co-valorization process with other wastes (Wang et al., 2015). Another opportunity is to employ sediments as a fine granular corrector with a coarser aggregates for concrete preparation for example (Limeira et al., 2010; Limeira et al., 2011).

The reuse of sediments in cemented mortars may lead to an immobilization of trace metals via chemical and physical fixation processes, which allow metal trapping and diminishing porosity and permeability thanks to the formation of a nanometer-level gels as calcium-silicate-hydrate (CSH) phases. The formation of hydroxides during the formulation allows controlling the mobility of some metal ions, which can also be adsorbed on Ca silicate minerals such as Pb or Zn, or physically encapsulated such as Ni or Pb (Chen et al., 2009; Paria and Yuet, 2006). Cu is pH dependent through precipitation and dissolution phenomena.

Prior reusing contaminated materials, a treatment can be applied to enhance the mechanical strength, depending the intended use (Couvidat, 2015). After reducing their water content, dredged sediments are likely suitable for some geotechnical applications (Rekik and Boutouil, 2009). The addition of cement reduces the sediment plasticity, and adjustment of the cement proportion may contribute an economical optimization. However, insufficient research has focused on sediments as a substitute of the sands within mortars for civil engineering applications.

To reuse sediments in civilian engineering application, there is a first necessity to assess the environmental behavior of these formulated cemented materials. Several leaching tests used for the environmental assessment of S/S matrices and for mine wastes have been described in numerous studies (Barna et al., 2005; Barna et al., 1997; Ben Allal et al., 2011; Coussy et al., 2012; Kundu and Gupta, 2008; Li et al., 2001; Malviya and Chaudhary, 2006), as well as for other materials such as mine tailings and soils (Aubertin et al., 2002; Benzaazoua et al., 2001; Chatain et al., 2003; Chatain et al., 2005b; Othmani et al., 2013).

The present study aimed to assess the environmental behavior of mortars formulated with dredged sediments. Natural sand material, used as reference aggregate, was fully substituted by a raw and weathered contaminated dredged sediments in sustainable management schema. For this purpose, a fine characterization of the sediments and mortars was firstly conducted, specifically to investigate the presence of metal-bearing phases. Then, environmental behavior was assessed by the use two dynamic kinetic leaching tests. The weathering cells test assesses the risk of release of hazardous metals through a worst-case scenario, whereas the standard monolith leaching test (MLT) allows leaching rates determination of contaminants from studied mortars.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

2. Material and methods

2.1. Aggregates and hydraulic binders

The two sediments analyzed in this study (raw and weathered) were dredged with a mechanical shovel from the same sampling site, a harbor located in the south of France that experiences significant industrial and marine activities. Previously identified as highly contaminated materials (Couvidat, 2015; Couvidat et al., 2015), these dredged sediments need appropriate management with respect to environmental regulation. The raw sediment was directly stored in barrels after dredging with a marine water layer above to avoid oxidation, and kept in a thermostatic room at 4°C in darkness. The weathered sediment (labeled as 'Weath.' in Tables) was sieved at 20mm and stocked outside during 5 years to simulate natural weathering after a short aeration pretreatment (bioremediation process consisting of regular mechanical turning to improve bacterial degradation of organic pollutants). These sediments denoted as raw and weathered, were labeled respectively 'R' and 'W' once included in mortars. Prior to characterization, samples of sediments were homogenized by mechanical quartering and kept at 4°C in darkness. Prior to cement formulation, sediments were dried in a furnace at 45°C. Two hydraulic binders were employed to prepare the mortars, blast furnace slag (Slag) and ordinary Portland cement (PC). Slag was added in the mortar formulations in order to increase the long-term durability towards sulfate attack (Benzaazoua et al., 2004b; Rajasekaran, 2005). Reference mortars were prepared with technical sand for comparison purposes.

2.2. Mortar preparation and conditioning

Mortar ingredients were mixed and homogenized in a concrete mixer for about 10 min to ensure homogeneity of the final paste (Table 1). Mixing water was added to reach the targeted consistency, and mixtures were continuously mixed. After mixing, samples were immediately cast in cylindrical hermetically sealed molds (2 inches diameter and 4 inch height), in three layers. Between each addition, add mixture was tamped with an iron rod 25 times, to ensure removing of most air pockets. After sealing of molds, samples were placed in a humidity chamber controlled at 25 °C and more than 90% of relative humidity to be cured for 14, 28 and 90 days. More details can be found in Couvidat (2015).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 1 Summary of mortar recipes and preparation characteristics

	Aggregate	Portland cement (%)	Slag (%)	Cement proportion (%)	W/C	Slump (mm)
R-PC	Raw	100	0	25.00	2.50	62
R-PCS	Raw	20	80	25.01	2.34	60
W-PC	Weath.	100	0	25.00	2.11	61
W-PCS	Weath.	20	80	25.00	2.14	59
S-PC	Sand	100	0	25.00	0.87	62
S-PCS	Sand	20	80	25.00	0.96	60

2.3. Sediment and mortar characterization

2.3.1. Aggregate and hydraulic binder characterization

Dredged sediments and mortar ingredients (sand, Portland cement and slag) were characterized for specific gravity (Gs) and chemical content. Dredged sediments were also characterized for total carbon (TC), total organic carbon (TOC), and particle-size distribution (PSD).

The Gs of each sample was measured with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). Analysis of major and trace metals in the sediments was performed by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, model Perkin Elmer Optima 3100 RL) after $HNO_3/Br_2/HF/HCl$ digestion carried out on a hot plate, and in mortar components by X-Ray Fluorescence (XRF) spectroscopy (Niton XL3t 900SHE). Before chemical elemental analysis, solid samples were prepared by grinding to a fine powder. Total carbon was evaluated by an induction furnace analyzer (ELTRA CS-2000). Content in OM was determined by TOC through sample combustion in a furnace heated to 680°C. The released gas was then analyzed with a non-dispersive infrared gas apparatus. The PSD analysis was carried out by laser diffraction (Malvern Mastersizer 2000G) after sieving the sediment at 1mm. During the PSD analysis, ultrasound was applied for 1 min to allow breakdown of the aggregates.

The mineralogy of samples was determined by X-ray diffraction (XRD) on a Bruker AXS D8 advance diffractometer equipped with a copper anticathode, scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 70°. Scan settings were 0.02° 2θ step size and 4s counting time per step. The DiffracPlus EVA software (v.3.0 rel.214) was used to identify mineral species and the TOPAS software (v. 4) implementing the Rietveld refinement was used to quantify the abundance of all the identified mineral species (Young, 1993). The absolute precision of this quantification method is of the order of ± 0.5-1%

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

(Bouzahzah et al., 2008; Raudsepp and Pani, 2003). Mineralogical identification of the samples was completed by optical microscopy observations. Polished sections prepared with bulk samples according to Bouzahzah et al. (2015) procedure avoiding internal particle settlement (sediment impregnated in densified Epoxy resin) were observed by reflected light microscopy (Zeiss Axio Imager.M2m). The chemical composition of the individual minerals (stoichiometry) was determined using a scanning electron microscope (Hitachi S-3500N) equipped with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS, Silicon Drift Detector X-Max 20 mm², Oxford) operated under the INCA software (450 Energy). The operating conditions were 20keV, ~100 µA and 15 mm working distance.

2.3.2. Mortar characterization

At each curing time, formulated mortars were sampled for characterization immediately after each mechanical test (Couvidat, 2015). Mortar porewaters were immediately characterized for pH, soluble sulfates and chemical content after each mechanical tests (at 14, 28 and 90 days of curing). 25 g of fresh broken mortar was sampled and crushed with a metallic rolling-pin, and then poured into an Erlenmeyer with 50 mL of deionized water (1:2 solid to liquid ratio). The content was magnetically stirred for 5 minutes to extract the porewater. The suspension was then suctioned using a 0.15 µm filter on a vacuum flask, previously rinsed with a 1M HCl solution and deionized water. pH was measured on the filtrate using a portable multi-meter (VWR SympHony SB90M5) equipped with a pH Ag/AgCl electrode (Fischer AccupHast 13-620-114). Soluble sulfates were determined by automated spectrophotometry (Thermo Fisher Scientific Aquakem Photometric Analyzer) following a method adapted from NF T 90-040. Chemical dissolved content was assessed by ICP-OES.

Infrared spectroscopy was used for the identification of cementitious mineral phases and aggregate components (Chatain et al., 2013a; Gabrovšek et al., 2006; Sha et al., 1999). Infrared spectroscopy Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy can be used to identify some functional groups within materials. DRIFT spectra were collected on broken mortars after dry grinding to identify the presence of organic matter, carbonates, and sulfates. DRIFT spectra were collected on a Bruker Optics Tensor 27 Fourier transform infrared spectrometer. The spectra were acquired with 128 scans at a resolution of 2 cm^{-1} from 400 to 4,000 cm^{-1}, with an aperture set to 4 mm. The spectra were obtained on samples diluted to 15 % in spectrograde KBr powder purchased from Harrick Scientific Products.

The pore structure network of the dried mortar samples was then characterized using a mercury intrusion porosimeter (MIP) (Micromeritics Autopore III 9420). Pressures ranging from 0 to 414 MPa (60,000 psi) were applied to measure the throat pore diameter to 0.003 µm. MIP was analyzed according to the ASTM D 4404 standard. After compression testing, representative mortar samples weighing between 1.6 and 3.2 g (D × H = 12 × 24

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

mm) were taken from locations as far as possible from the shear plane to avoid stress concentration effects that could affect material properties. Mortar specimens were oven-dried at 50 °C for at least 24 h and then stored in a desiccator over silica gel to minimize pore alteration due to hydration, product destruction and moisture ingress.

2.4. Kinetic tests

2.4.1. Weathering cells

The weathering cells test is particularly used as an environmental assessment tool for mine tailings (Bouzahzah et al., 2014; Benzaazoua et al., 2004a; Cruz et al., 2001; Villeneuve et al., 2003, 2009). This test accelerates the alteration processes within mortars in order to evaluate their reactivity. One of the main advantages of the test is its applicability to sulfide-rich materials. By enhancing the evaporation of leached samples, oxygen diffusion is not limited by water solubility, and inhibition is avoided.

Prior to testing, cemented mortars were roughly crushed into coarser pieces. Samples of sediments and mortars of approximately 70g were put on a paper filter placed in a Büchner-type funnel, and humidified twice a week. Each leaching was separated by alternately two and three days of drying. 50mL of deionized water was used, and leaching was conducted for 3 to 4 hours before recovering the leachates with the help of vacuum. The pH, Eh and conductivity of the leachates were immediately measured, and the leachates were analyzed by ICP-AES after filtration and acidification. R-PC, W-PC and S-PCS were duplicated to verify the accuracy of results during the whole test for physicochemical parameters, and for the first 3 cycles for elemental analyses. The statistical dispersion of pH, Eh and conductivity results was low, and was considered satisfactory for element releases (Ca, Cu, Pb, S, Si, Zn), except Pb for W-PC. Physicochemical parameters and chemical content with ICP-AES were analyzed over 18 cycles, until reaching a pseudo steady state in the geochemical evolution of the leachate.

2.4.2. Monolith leaching test (MLT)

The MLT protocol, also called tank test, was adapted from the Netherlands standard test NEN 7375:2004. The principle is to leach a monolithic block of cemented mortar with deionized water in a closed reactor with sequential total renewal of the leachate. The blocks of mortar were rectified at the top and bottom to obtain 8 cm high cylinders. Mortars cylinders were weighted, and to ensure proper leaching on all faces, disposed on a 2 cm plastic support at the bottom of HDP bottles. Liquid/solid (L/S) ratio was set for all samples at 10 cm^3 of solution/cm^2 of exposed solid. Each mortar was realized in

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

duplicate, for a total of 12 cylinders. During the test, the leaching solution was magnetically stirred in each bottle. The leachates were renewed after 6 h, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 and 64 days from the beginning of the test. The pH, Eh and conductivity of the leachates were followed, and target elements were measured by ICP-AES analysis after filtration and acidification of the leachates.

3. Results and discussion

3.1. Sediment and mortars ingredients characterization

The physical, chemical and mineralogical characteristics of raw and weathered sediments are presented in Table 2, as well as the Portland cement, slag and sand characteristics. As shown in Table 2, both raw and weathered sediments had a predominant fine fraction, revealed by comparable D_{50} (19.2 *vs.* 22.1 µm) at PSD analysis, but the coarse fraction was higher in raw sediment, with higher D_{90} (152.7 *vs.* 80.0 µm). Both raw and weathered sediments had a classical composition for marine materials. Specific gravity was close to that of quartz and carbonate minerals which are usually the predominant constituents of sediments (2.5 *vs.* 2.7 g/cm^3 for raw and weathered sediment respectively).

Table 2 Physical, chemical, and mineralogical characteristics of reference sand, sediments, and binders used for mortar preparation

			Raw	Weath.	Portland	Slag	Sand
Physical	Gs	g/cm^3	2,5	2,6	3,1	2,9	2,7
	D_{90}	µm	152,7	80,0	-	-	-
	D_{50}	µm	22,1	19,2	-	-	-
Chemical	C	wt.%	9,3	9,9	-	-	-
	COT	wt.%	5,8	6,3	-	-	-
	Al	wt.%	4,06	3,22	1,68	3,52	3,68
	Ca	wt.%	13,9	19,7	44,3	28,1	1,91
	Fe	wt.%	3,72	3,38	2,07	0,46	4,17
	Mg	wt.%	1,64	2,07	0,92	3,85	0,29
	Na	wt.%	1,48	0,30	-	-	-
	S	wt.%	1,89	2,02	2,85	1,44	< LOD
	Cu	mg/kg	1445	835	67	< LOD	< LOD
	Pb	mg/kg	760	1260	< LOD	< LOD	< LOD
	Zn	mg/kg	2085	2550	527	17	43

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

XRD mineralogy confirmed the massive presence of quartz (15.7 *vs.* 15.3 wt.%), and carbonates with calcite $CaCO_3$ (31.1 *vs.* 38.9 wt.%) and dolomite $CaMg(CO_3)_2$ (6.8 *vs.* 13.6 wt.%) as major well-crystallized minerals (Table 3). Carbon was present in great proportions in both sediments (9.3 *vs.* 9.9 wt.%), mainly as organic matter since TOC represented about 60% of the carbon (5.8 *vs.* 6.3 wt.%), whereas other forms were principally carbonates as indicated by XRD. Calcium was the major element in these sediments (13.9 *vs.* 19.7 wt.%) related to dolomite and calcite, and to gypsum mineral $CaSO_4.2H_2O$ in the weathered sediment (5.0 wt.%). Sulfur content was likewise high with about 2 wt.% in both sediments, because it can occur in various occurrence modes, in particular as sulfides and sulfates. According to the mineralogy, sulfur was present as sulfides with pyrite FeS_2 in both sediments (3.5 *vs.* 2.0 wt.%), chalcopyrite $FeCuS_2$ (0.3 wt.%) in raw, and gypsum (sulfates form) in weathered sediment.

Table 3 XRD mineralogical analyses of raw and weathered sediments

Mineral		Chemical formula	Composition (wt.%)	
			Raw	Weath.
Silicates	Quartz	SiO_2	15,65	15,3
	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	< LDM	9,24
	Chamosite	$(Fe,Mg)_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH,O)$	6,5	4,47
	Illite	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	13,2	1,55
	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	9,8	4
Carbonates	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	6,8	13,6
	Calcite	$CaCO_3$	31,05	38,9
Sulfides	Pyrite	FeS_2	3,45	1,98
	Chalcopyrite	$CuFeS_2$	0,33	<LDM
Other minerals	Halite	NaCl	3,75	0,76
	Gypsum	$CaSO_4.2H_2O$	<LDM	5
	Magnetite	Fe_3O_4	0,2	1,1

Three trace metals have been assessed in terms of their environmental behaviors, namely Cu, Pb and Zn, because they are highly concentrated in the sediments, above the N2 threshold levels according to French legislation (French Official Journal, 2006). Copper was more concentrated in raw sediment (1445 *vs.* 835 mg/kg), whereas lead (760 *vs.* 1260 mg/kg) and zinc (2085 *vs.* 2550 mg/kg) were detected at higher concentrations in weathered sediment. A previous study on the weathered sediment reactivity demonstrated the particular association of copper with sulfides and organic matter, and zinc with organo-clay complexes (Couvidat et al., 2015). Moreover, reactivity of the sediment was not lessened with the years of aging as oxidation still occurred despite the years of weathering, even if in circumneutral conditions the leaching of trace metals

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

remained limited. However, previous studies on trace metal leachability showed the high sensitivity of such dredged sediments to pH variations (Chatain et al., 2013b). Regarding the raw sediment, copper and zinc were found to occur mainly within sulfides and other minerals in the size range of 40 µm to 200-300 µm at optical microscopy (Figure 1). Smaller particles were also partly aggregated in organo-clay matrices. More details could be found in Couvidat (2015).

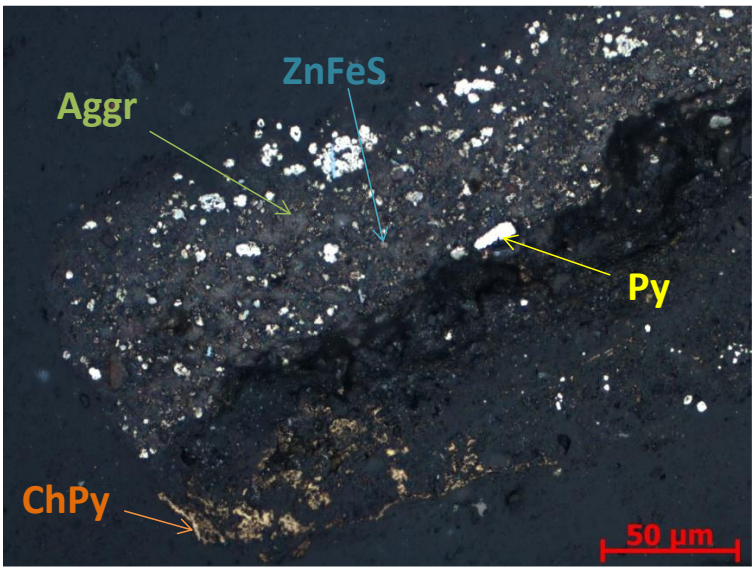


Fig. 1 Optical microscopy image of raw sediment sample, showing Chalcopyrite (ChPy), zinc-iron sulfides (ZnFeS), and pyrite (Py) within a zinc-rich complex aggregate (Aggr)

3.2. Mortar samples characterization

3.2.1. Mortars microstructure investigation

The microstructure and mineralogical composition of the formulated mortars were thoroughly characterized before conducting environmental experiments. Microstructure was assessed qualitatively by SEM-EDS observations (Figure 2). Visually, no major differences in the cementation process were observed between the samples and mortars appeared to be noticeably formed of minerals deriving from the initial aggregates, cemented by probable C-S-H mineral phases. Some air bubbles of about 50-200 µm were observed, partly filled by portlandite (cement products) (Figure 2b).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

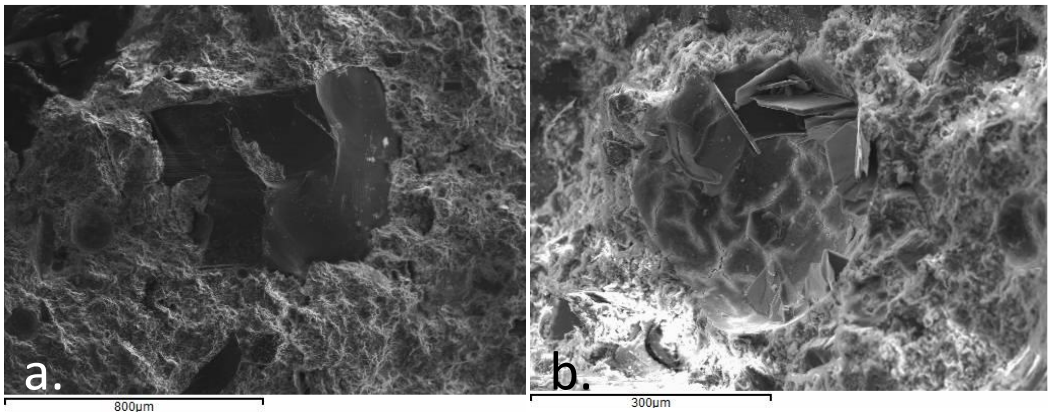


Fig. 2 SEM with back-scattered electron pictures of mortar samples at 28 days of curing time; R-PCS sample with massive aluminosilicate mineral well coated by cement hydrates such as CSH (a), S-PC sample with thin layer of portlandite partly filling air bubble coated by cement hydrates such as CSH (b)

However, reference mortars are likely to have a finer microporosity than mortars formulated with sediments. This visual hypothesis was supported by a quantitative assessment of microstructures by MIP analysis (Table 4). The most porous matrices were the mortars formulated with sediments, which reached about 41-44 % of total cumulative porosity, whereas reference mortars had only 22-23 %. This fact was previously associated to the high water demand during initial formulation of mortars with marine sediments, leading to high porosity after curing and drying and subsequent poor mechanical strength (Couvidat, 2015).

Table 4 Cumulative MIP of mortars with raw and weathered sediments and reference mortars at 28 days of curing time

	R-PC	R-PCS	W-PC	W-PCS	S-PC	S-PCS
Total porosity (%)	45,6%	46,1%	43,2%	43,4%	23,9%	22,8%

3.2.2. Mineralogical characterization of mortars

Mineralogical properties may strongly influence the environmental behavior of mortar formulation, in particular through the formation of typical cementitious mineral phases able to interfere with metal bearing phases. Metal immobilization in cementitious matrices can result from three mechanisms (Chen et al., 2009): physical and chemical sorption on cement hydration products, physical encapsulation, and chemical incorporation which is the predominant fixation mechanism.

XRD analyses were conducted on mixtures at 28 days of curing for both reference and sediments mortars to determine cementitious phases, except

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

amorphous C-S-H (Table 5). All diffractograms display baseline deformation, indicating the probable presence of organic matter and amorphous minerals probably coming from cementation as C-S-H. Partial substitution of Portland cement with slag does not display any visible difference in XRD mineralogical composition. Moreover, the major minerals initially present in aggregates (Table 3) such as quartz, calcite, dolomite, muscovite, pyrite and chlorite, were well identified in mixtures. High quantities of calcite were quantified in sediments based mortars with about 52-55 wt.%, whereas smaller concentrations of 3-4 wt.% were analyzed in reference mortars Except C-S-H, products of the hydration reaction of Portland cement portlandite and ettringite were noticeably present, but not in all mortars. The presence of portlandite can be favored only when high pH occurs due to buffering effect of the cement.

In raw mortars, XRD analyses have shown of neither portlandite nor sulfoaluminates such as ettringite or AFm minerals, due to the lack of sulfates unless they precipitated as ferrinatrite. Conversely, portlandite was identified by XRD in reference mortars with about 5.1-5.3 wt.%, and in weathered sediments based mortars with 1.2-1.8 wt.%. Ettringite was only detected in weathered sediments based mortars with 2.2-3.7 wt.%.

Additional sulfate phases not previously identified in the original sediments were detected within mortars formulated with raw sediments. Between 3.2 and 4 wt.% of ferrinatrite was quantified in both R-PC and R-PCS mortars, while traces of mallardite were also detected. These sulfate minerals were probably formed during the curing processes through precipitation. No crystallized metal-bearing phases were identified with copper and zinc, except few traces of chalcopyrite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Table 5 XRD quantitative analyses of mortars with raw and weathered sediment and reference sand at 28 days of curing time

Family	Mineral	Formula	R-PC	R-PCS	W-PC	W-PCS	S-PC	S-PCS
Silicate	Quartz	SiO_2	23,52	23,74	14,98	13,88	49,57	47,47
	Biotite	$K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Si_3AlO_{10})$	6,91	8,3	8,68	8,73		
	Albite	$NaAlSi_3O_8$	-	-	-	-	21,75	23
	Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	-	-	-	-	14,84	16,58
	Actinolite	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$	-	-	-	-	2,25	2,57
	Phlogopite	$KMg_3AlSi_3O_{10}$	-	-	-	-	0,69	0,61
Carbonate	Calcite	$CaCO_3$	55,86	51,94	53,47	53,53	3,36	4,27
	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	3,42	4,03	15,29	13,25	-	-
	Siderite	$FeCO_3$	-	2,11	-	2,44	-	-
	Rhodochrosite	$MnCO_3$	-	-	-	-	0,58	-
Sulfide	Pyrite	FeS_2	0,9	1,22	0,27	Traces	-	-
	Chalcopyrite	$CuFeS_2$	Traces	-	Traces	Traces	-	-
Sulfate	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-	-	-	-	Traces	Traces
	Ferrinatrite	$Na_3Fe^{3+}(SO_4)_3(OH)_2 \cdot 3(H_2O)$	3,99	3,18	-	-	-	-
	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	-	-	2,19	3,69	-	-
	Mallardite	$MnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	Traces	Traces	-	-	-	-
Oxide / hydroxide	Magnetite	Fe_3O_4	2,54	1,92	1,93	2,15	1,71	Traces
	Hematite	Fe_2O_3	1,08	1,48	1,39	1,11		
	Portlandite	$Ca(OH)_2$	-	-	1,81	1,17	5,14	5,3
Evaporite	Halite	NaCl	1,79	2,09	-	-	-	-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

DRIFT analyses were conducted on the mortars after 28 days of curing time. A graph comparing raw sediment and R-PC mortars is for that matter presented (Figure 3).

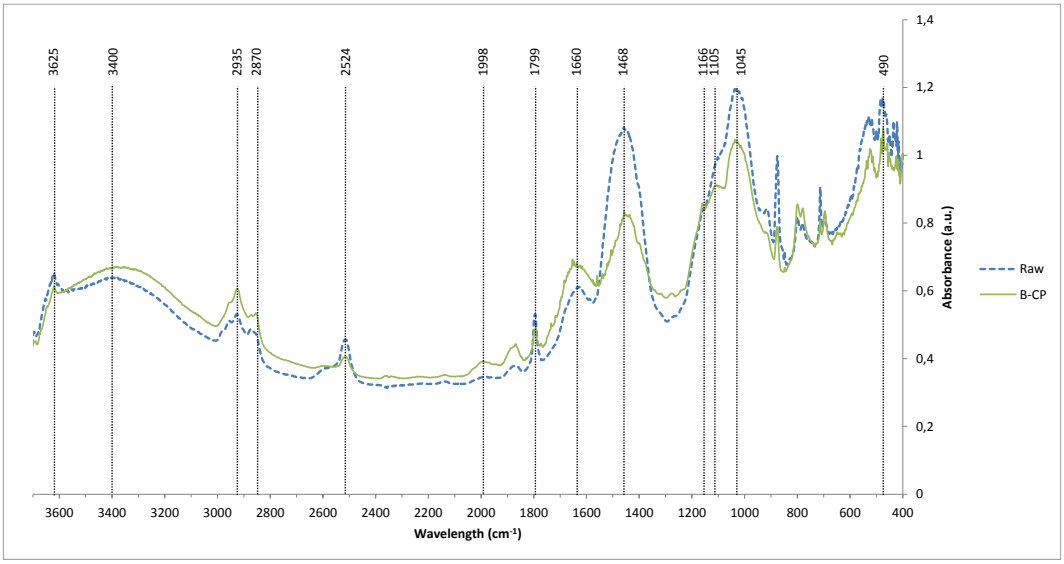


Fig. 3 DRIFT spectra of raw sediment and raw total mortars at 28 days with focus on alkyl C-H, alkene C=C, hydroxyl O-H, carbonyl C=O, sulfate S=O and silicate Si-O bondings

This investigation confirms the occurrence of the sulfate phases detected by XRD in sediments or mortars, with a strong shouldering peak at 1105 cm^{-1} and a weaker peak at 1166 cm^{-1} present in all spectra (Chatain et al., 2013a; Fernández-Carrasco et al., 2012). As expected, silicates are also noticeable in all DRIFT spectra with two strong peaks at 490 and 1045 cm^{-1}, and a peak typical of quartz at 1799 cm^{-1} (Mermillod-Blondin et al., 2005). CSH are the main silicate minerals deriving from the hydration of Portland cement, in addition to the quartz and aluminosilicates initially present in aggregates. The important presence of carbonates is confirmed by a strong peak at 1468 cm^{-1}, and a shouldering of the silicate peak around 1060 cm^{-1}, as well as the typical absorption band observed at 1998 cm^{-1} (Mermillod-Blondin et al., 2005). According to XRD, main crystallized carbonates are calcite, and dolomite (Table 3 and 5). Furthermore, some characteristic absorption bands of organic matter functional groups are detected in DRIFT spectra. The large band around 3400 cm^{-1} and the thin coupled peak at 3625 cm^{-1} correspond to hydroxyl group (O-H) of alcohol or acid function. Vibration of alkyl functions (C-H) leads to the multiple peaks observed at 2870 and 2935 cm^{-1}, while the average band around 1660 cm^{-1} corresponds to the stretching of alkene functions (C=C), probably due to the presence of aromatic ring as in PAH's or PCB's (Durand et al., 2005).

Complementary analyses were carried out to explore the mineralogy of the formulated mortars (Couvidat, 2015). Observation with SEM-EDS techniques and DTA-DSC analyses confirmed the presence in all mortars of C-S-H gels. This cement amorphous phase is known to limit the mobility of trace

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

metals by physical encapsulation, either for Cd, Pb or Ni for example, by adsorption on the negative surface for Zn, and through the formation of mixed Al-Si metal phases for Pb (Chen et al., 2009; Paria and Yuet, 2006). Furthermore, mineralogy also highlighted the presence of minerals formed during curing, as other cement phases (portlandite, ettringite and monosulfoaluminates), and sulfate phases probably coming from the oxidation of sulfides or dissolution and precipitation. Thermal analysis confirmed the abundance of organic matter, previously linked to the behavior of Cu or Zn, and also the presence of portlandite, predominantly in reference mortars (Couvidat, 2015).

3.3. Environmental behavior of the mortars

3.3.1. Evolution of porewater chemistry during mortars curing

Porewaters extracted from cured mortars were analyzed immediately after mechanical compression test. For all mortars, pH of porewater solutions was between 12.2 and 12.7. Soluble sulfates were particularly observed in mortars formulated with the weathered sediments W-PC and W-PCS, with up to 7000 mg/L at 14 days of curing decreasing to 2500-2800 mg/L at 28 days and falling below 1000 mg/L after 90 days of curing (Figure 4a). These substantial amounts of solubilized sulfates observed at the beginning of the curing process most probably came from the high preexisting soluble sulfate reservoir formed during sediment weathering, and from the gypsum sulfates brought by Portland cement and slag (to control the setting time). Then, they slowly precipitated as ettringite and other sulfate minerals during curing. Soluble sulfates in the porewater from raw sediment mortars remained under 1000mg/L, and as it was observed in XRD analysis, sulfates were mostly found as complex sulfate minerals but not as ettringite probably due to the lack of sulfates and aluminates. An increase in soluble sulfates was observed at 90 days of curing, with probable dissolution of sulfate minerals and/or by contribution of the oxidation processes of sulfide minerals composing the reactive background of the raw sediment.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

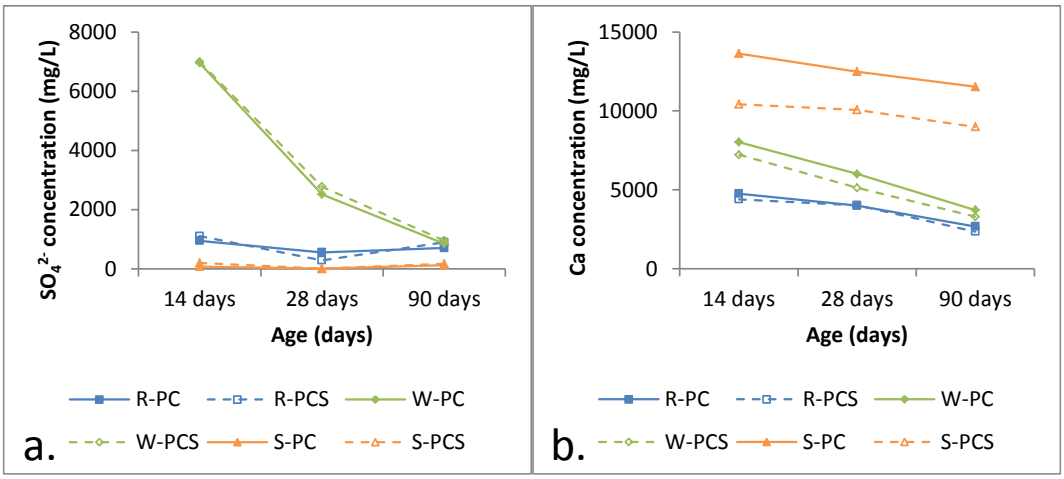


Fig. 4 Sulfates (a) and calcium (b) concentrations in mortars porewaters formulated with sediments and reference sand at 14, 28, and 90 days of curing time

Major and trace metals were also monitored in the extracted porewaters of mortar. Only calcium, copper and lead releases are presented here (Figures 4b, 5a, 5b). For raw and weathered sediments, calcium solubilization followed the order of calcium concentrations in sediment, with the weathered mortars W-PC and W-PCS having higher soluble calcium content than R-PC and R-PCS (Figure 4b). A high solubilization of copper was also observed with concentrations between 10 and 50 mg/L in raw and weathered mortars respectively (Figure 5a). These observations are consistent with the batch experiment performed by Chatain et al. (2013b), who found that copper solubility increased to at least 10 mg/L at alkaline pH > 12. Nevertheless, despite higher concentrations in raw sediment (1445 *vs.* 835 mg/kg) (Table 2), concentrations in weathered mortar porewaters were 2 to 4 times higher than in raw mortars. This might be the consequence of a change of speciation during the aging process. Copper, which is mainly associated to sulfide phases and as a native metal in raw sediment, is linked to sulfides and organic matter in weathered sediment (Couvidat, 2015). Lead was solubilized in porewaters at very low concentrations at 14 and 28 days of curing, near the quantification limit of the method (0.07 mg/L) (Figure 5b). High amounts of lead were detected in both sediments, although the solubility of lead at alkaline pH is assumed to be very low. Finally, zinc was barely detectable in raw mortar porewaters at 28 days, its stability depending mostly on association with organo-clay complexes (Couvidat et al., 2015).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

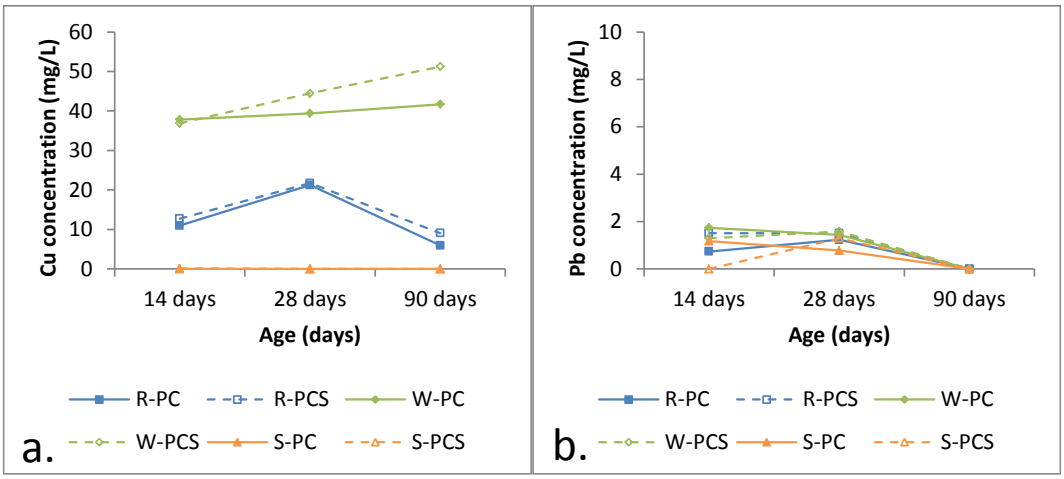


Fig. 5 Copper (a) and lead (b) concentrations in mortars porewaters formulated with sediments and reference sand at 14, 28, and 90 days of curing time

3.3.2. Weathering cell tests

The environmental behavior of the formulated mortars was assessed with an aggressive weathering cells test. Mortars were subjected to an alternation of wet-dry cycles during a period of two months. Raw and weathered sediments were assessed in parallel.

The main parameters were monitored to understand the dynamics leaching of major and trace metals. For raw and weathered sediments, pH started at 7.6-7.8, then oscillated between 7.5 and 8, as observed for weathered sediments in a reactivity test (Couvidat et al., 2015). The pH of all mortars at the beginning of the test was between 12.5 and 13, in accordance with the leaching of the most soluble alkaline products coming from the dissolution of cementation products (Figure 6a). For all mortars, pH decreased during leaching. However, after 10 days of leaching two distinct groups were observed: the pH of reference mortars slowly decreased to 10 units after 35 days, whereas the pH of mortars formulated with raw and weathered sediments stabilized between 7.6 and 8.2 at the same time. The pH of reference mortars also appeared to stabilize after 50 days around 8 units. Finally, the discrepancy in the pH decrease may be due to different buffering mechanisms. Indeed, in the reference mortars, the subsequent dissolution of portlandite, which is highly concentrated, gradually buffers the pH. Moreover, sediments were consistently in an oxidized state at the beginning of the test, with 384 and 497 mV/SHE for raw and weathered sediments (Figure 6b). After oscillating around 500mV/SHE until day 31, the Eh of both sediments increased to 620-680 mV/SHE. Mortars were less oxidized and started between 125 and 230 mV/SHE. Then, they continuously increased to 450-520 mV/SHE.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

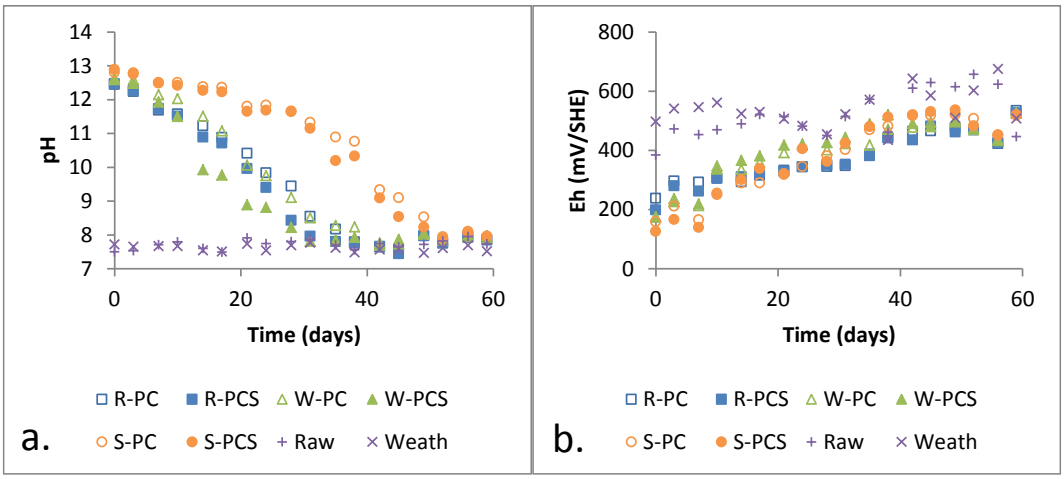


Fig. 6 Evolution of pH (a) and Eh (b) in the weathering cell tests for sand and sediments based mortars

At the beginning of the test, raw sediment conductivity was 5-fold higher than that of weathered sediments (54 vs. 9 mS/cm) (Figure 7). This discrepancy was reflected in the initial conductivity measurements in the mortars formulated with the same sediments, but was reduced in the course of the testing. For all the samples, the mobile species wash-off led to the decrease in conductivity which stabilized at 1.5-3 mS/cm around day 20, except for reference mortars which oscillated between 0.4 and 1 mS/cm from day 31.

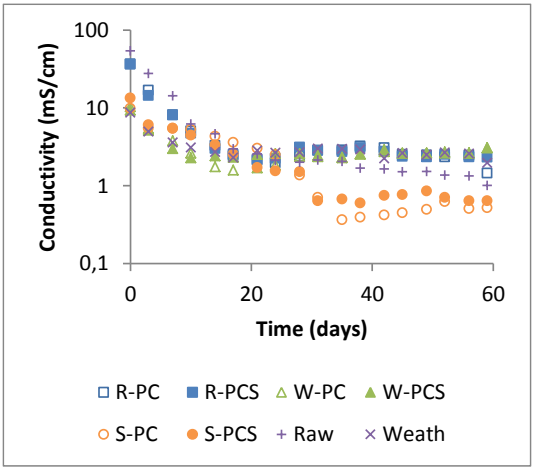


Fig. 7 Evolution of conductivity in the weathering cells test for formulated mortars and sediments

Figure 8 shows the leaching behavior of calcium, silicon and sulfur during the weathering cell kinetic test. Calcium was the most released element during this assay, reaching a cumulative amount of about 6000 mg/kg for the raw and weathered mortar samples R-PC, R-PCS, W-PC and W-PCS (Figure 8a). For these four samples, the trend was nearly linear and showed no inflection that could indicate a reduction in Ca leaching. Cumulative calcium releases were

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

rather lower for sediments, reaching 2100 and 3600 mg/kg for raw and weathered sediments respectively.

Major releases of sulfur were also observed in mortars leachates, except for the reference mortars S-PC and S-PCS in which cumulative releases were under 500 mg/kg (Figure 8b). The cumulative S release of other samples, including sediments, reached almost 5000 mg/kg except for W-PC (3700 mg/kg), after a nearly constant increase. Only raw sediment had a different trend with a first phase of high rate of S generation until day 14, which then decreased. Sulfide oxidation probably occurred and then decreased by surface coating as observed previously (Couvidat et al., 2015).

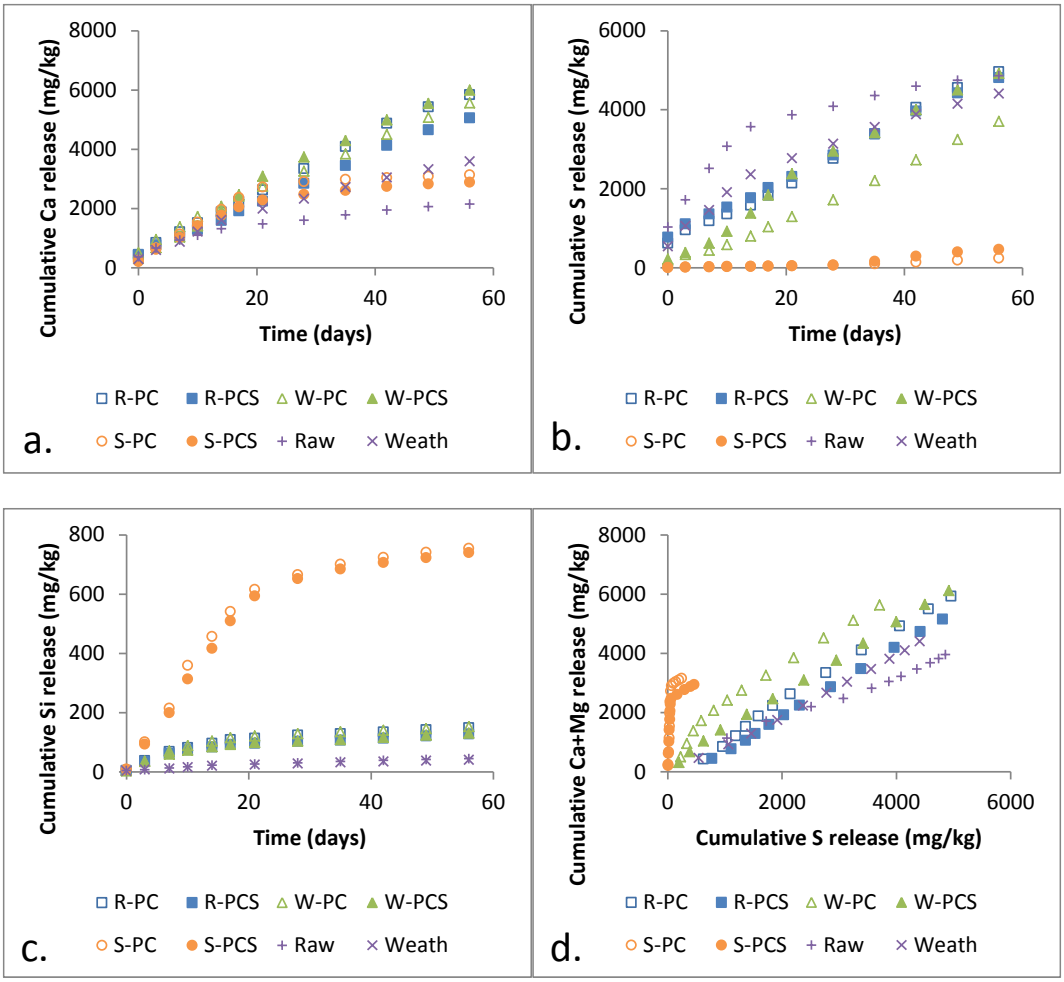


Fig. 8 Evolution of cumulative concentrations of calcium (a), sulfur (b) and silicon (c) in weathering cells for formulated mortars and sediments, and evolution of cumulative releases of Ca and Mg as a function of cumulative releases of sulfur (d)

Silicon was less released than the other two major elements (Figure 8c). At the beginning of the test for weathered and raw sediments and mortars formulated with sediment, practically no silicon was generated (around 100

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

mg/kg cumulative release), whereas for the reference mortars S-PC and S-PCS, Si releases were fast until day 20, about 600 mg/kg cumulative release, and then decreased (Figure 8c). A low leaching rate of aluminum and iron was also detected (respectively < 4 mg/kg and < 1.8 mg/kg of cumulative releases in all mortars).

For trace metals, Cu releases were the highest, reaching cumulative amount of 28-30 mg/kg for W-PC and W-PCS, 21-23 mg/kg for R-PC and R-PCS, 2.5 mg/kg for weathered sediment and 0.6 mg/kg for raw sediment (Figure 9a). The discrepancy between weathered and raw sediments was also observed after formulation in mortar porewater analysis (Figure 5a). The bioremediation and further weathering of the sediment probably shifted trace metals from less to more mobile mineral phases. Indeed, microbial activity is known to induce a change in the speciation of metals during bioremediation and weathering (Gadd, 2004; Van Hullebusch et al., 2005). However, after 30 days of kinetic testing, Cu leaching rate reached a plateau for all mortars. As well as in mortars porewater, Pb was surprisingly detected in all mortars, including reference mortars, but cumulative releases did not reach 2 mg/kg for the highest W-PC, and reached a plateau at the end of the test in all samples (Figure 9b). For raw and weathered sediments and reference mortars, concentrations in leachates were close to the limit of ICP-AES detection (0.07 mg/L). Zn was barely detected in mortar and sediment leachates, with concentrations also close to the limit of detection (0.005 mg/L).

For the reference mortars S-PC and S-PCL, the first 20 days of kinetic test were characterized by a slight decrease in pH from 13 to 12 units and a quick decrease in conductivity associated to a fast increase in calcium and silicon releases. For these mortars, wash-off of mobile species as unreacted cement components (C_2S, C_3S) and dissolution of cementitious products such as portlandite and AFm probably occurred during early leachings (Chatain et al., 2013a; Peyronnard et al., 2009). Then, pH decreased faster while conductivity reached a pseudo-steady state, calcium and silicon releases decreased and sulfur started leaching. At this point under pH 12, C-S-H should start dissolving as well as ettringite, but since ettringite was not found in the mineralogical investigation, gypsum may be the contributor to sulfur leaching.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

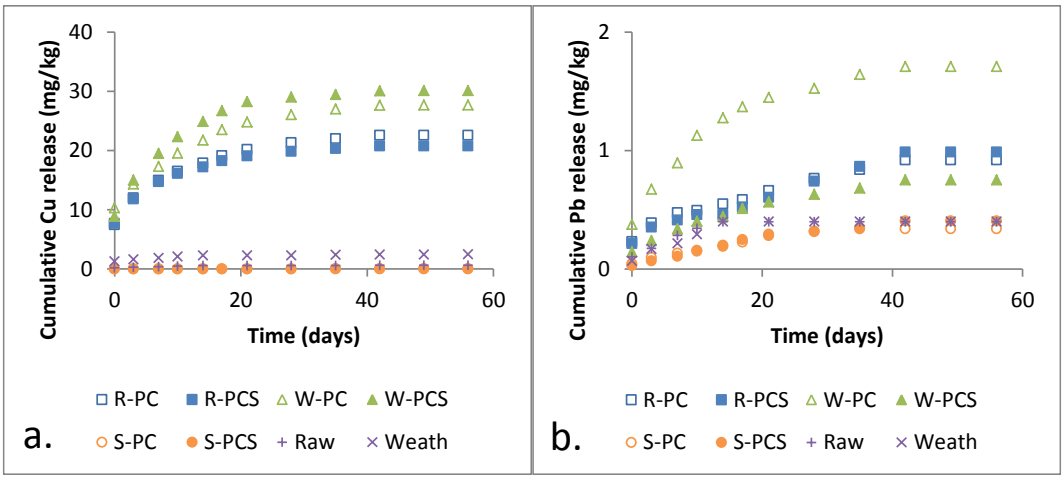


Fig. 9 Evolution of cumulative concentrations of copper (a) and lead (b) in weathering cells for formulated mortars and sediments

In sediment mortars, the pH continuously decreased until the 35th day of kinetic test, and calcium and sulfur continuously increased until the end of the test almost at the same rates. It is difficult in these conditions to ascertain whether it was the cementitious phases or the aggregate minerals which contributed to the observed releases, but according to previous studies, the order of dissolution might be the following: portlandite, ferrites and aluminates (if present), then C-S-H and ettringite and finally carbonates (Chatain et al., 2013a; Peyronnard et al., 2009). However, as cumulative silicon releases for sediment mortars were rather low (< 200 mg/kg), much lower than for reference mortars, C-S-H dissolution probably contributed sparsely to calcium releases. A contribution to sulfur releases might come from gypsum, and unidentified sulfate minerals in raw mortars (Table 4), but mostly from the oxidation of sulfides whose H^+ ion products were neutralized by calcite and dolomite, as previously observed in a column-leaching test involving weathered sediment (Couvidat et al., 2015). This hypothesis is supported by the oxidation-neutralization curves observed for both sediments and sediment mortars (Figure 10d) (Benzaazoua et al., 2004a). Furthermore, chalcopyrite and other copper sulfides might contribute to copper releases, but the further decrease to a pseudo-steady state indicates than a probable coating may have considerably lowered the oxidation. The very low releases of lead and zinc indicate that these metals were not mobile, even in aggressive leaching conditions. However, lead releases at the beginning can be explained by the increasing solubility of lead hydroxide complexes at pH 12 (Paria and Yuet, 2006).

3.3.3. Monolith leaching tests

Tank monolith leaching tests (MLT) were also conducted to assess the environmental behavior of the formulated mortars. The main physicochemical parameters (pH, redox potential and conductivity) were monitored as in the weathering cells test, and showed a same trend for all mortars (Figure 10). For

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

all mortars, pH started at 11.8 and had slight increasing variations, between 11.9 and 12.7 units (Figure 10a), whereas the redox potential, which was stable around 550 mV/SHE until day 16, then decreased strongly to 250 mV/SHE for raw mortars and 330 mV/SHE for weathered and reference mortars (Figure 10b). This decrease might come from the reduction in dissolved oxygen, possibly consumed by reactive minerals such as sulfides, or consumed by bacterial fermentation. The conductivity of weathered and reference mortars increased from about 1.5 to 3.5 mS/cm, whereas the conductivity of raw mortars varied around 3 mS/cm (Figure 10c).

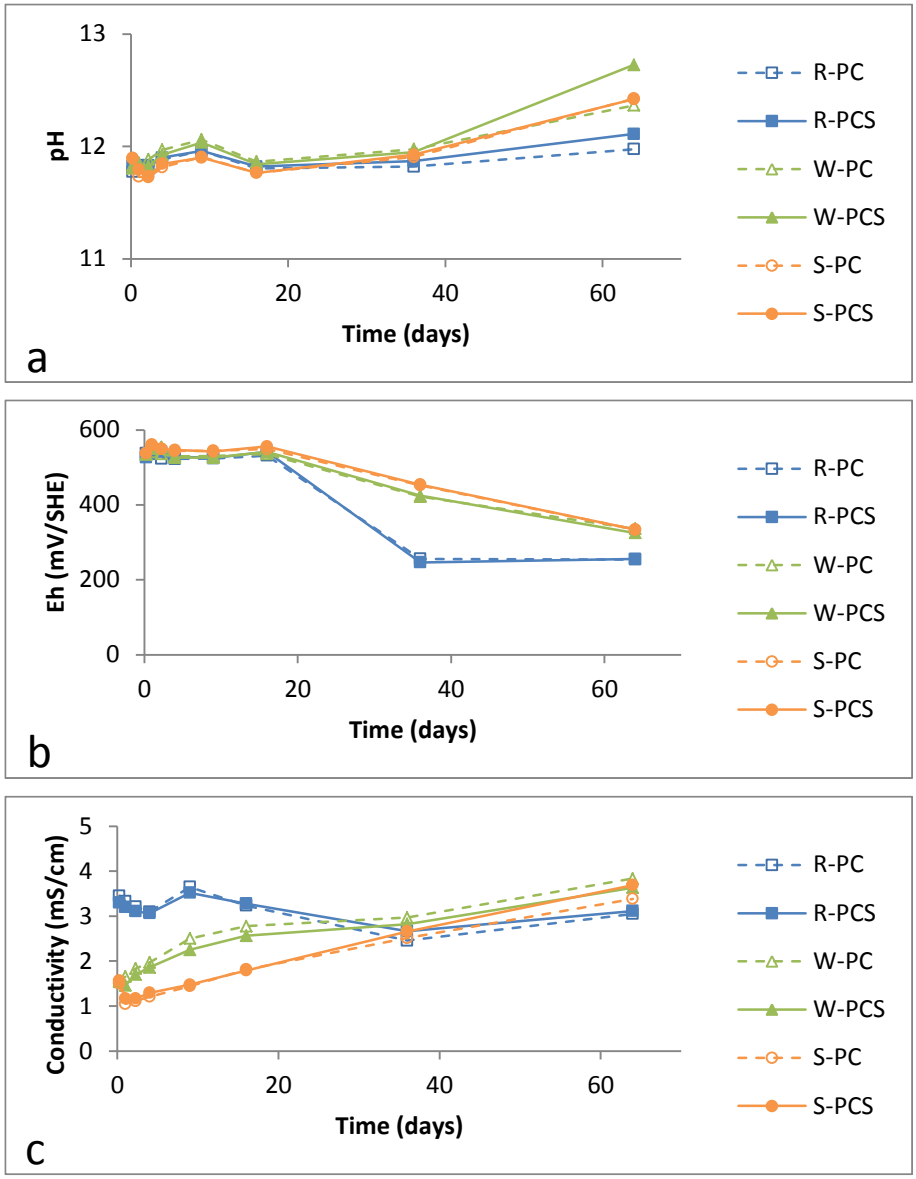
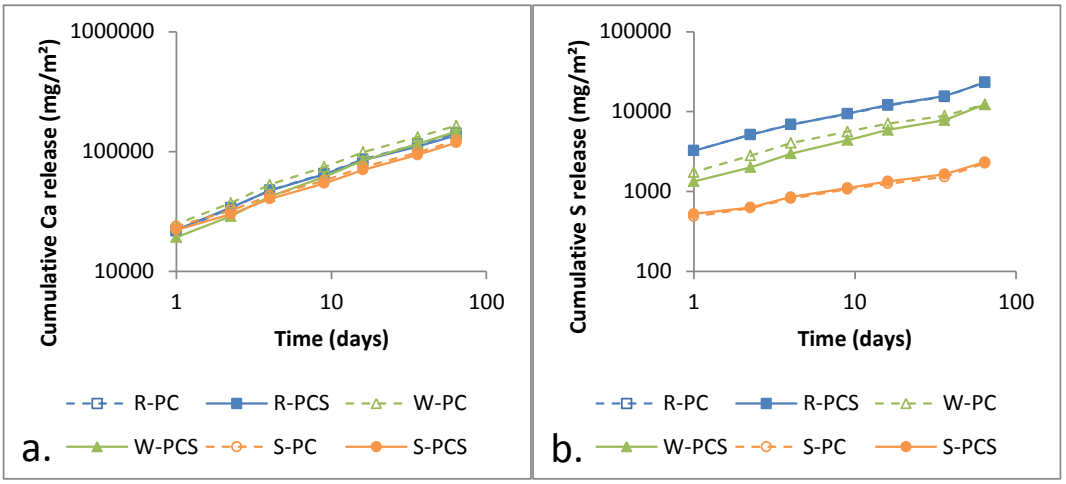


Fig. 10 Evolution of pH (a), redox potential (b) and conductivity (c) in MLT of formulated mortars

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Furthermore, MLT results for the major elements calcium and sulfur, as well as for copper, show a good reproducibility for all mortars. The releases of lead, however, were close to the quantification limit (0.02 mg/L), in particular for reference mortars. In the experimental conditions used here, sulfur was considered to be mostly in the form of sulfates. For all mortars, calcium and sulfur were continuously released (Figure 11a and 11b). The lowest sulfur releases were for reference mortars, with cumulative releases of 2300 mg/m² in , then for weathered mortars with about 12300 mg/m², and the highest releases were for raw mortars with about 23000 mg/m².

Cumulative copper releases for sediment mortars reached 300 mg/m² (Figure 11c). For calcium, sulfur and copper, no plateau was reached, which means that these elements likely continued to be released after 64 days by diffusion until depletion of the soluble phases. Conversely, lead reached 47 mg/m² for sediment mortars and even 20 mg/m² in reference mortars but the beginning of a plateau appeared to be reached for raw and weathered mortars (Figure 11d). Releases of lead in reference mortars can come from Portland cement or slag. Lead may have not been detected by XRF in these mortars ingredients because of the low sensibility of this technique. For zinc, cumulative quantities were below 5 mg/m² for all mortars, and zinc in leachates was mostly under the quantification limits (0.005 mg/L).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

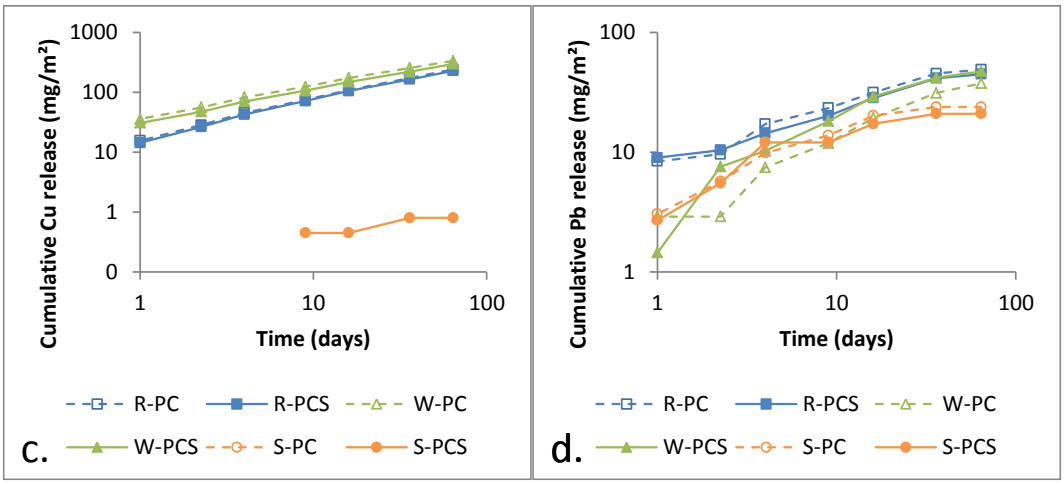


Fig. 11 Log-log plots corresponding to calcium (a), sulfur (b), lead (c) and copper (d) releases versus time in monolith leaching test

3.3.4. Comparison of copper and lead releases

As mortars are crushed and repeatedly leached in the weathering cells test, it is a much more aggressive test than MLT, in which mortars are tested as monoliths with increasing time between renewals of leaching solution. In these conditions, comparing the cumulative quantities of copper and lead in each test is just a clue to interpretation (Table 6).

Table 6 Cumulative releases of copper and lead in weathering cells (WC) and in tank monolith leaching test (MLT) leachates for sediments and reference mortars

	Cu (mg/L)		Pb (mg/L)	
	WC	MLT	WC	MLT
R-PC	28,5	2,4	1,0	0,5
R-PCS	25,3	2,3	1,2	0,4
W-PC	35,6	3,3	2,8	0,4
W-PCS	38,5	3,0	0,9	0,5
S-PC	0,0	0,0	0,5	0,2
S-PCS	0,0	0,0	0,7	0,2

The aggressiveness of the weathering cells test was clearly observable as a total cumulative copper content released in sediment mortars were about one order of magnitude than in MLT, despite nearly the same period of testing (58 days for weathering cells, and 64 days for MLT). In MLT, the monolithic structure of the mortars limits the diffusion of copper, and probably the diffusion of oxygen into the mortars, controlling the oxidation of sulfides, but clearly does not prevent it. Thus, copper releases for sediment mortars in MLT

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

did not reach a plateau because accessible phases were far from being depleted, unlike in the weathering cells test. However, even in the case of weathering cells, the quantities of copper leached from mortars formulated with sediments were low, especially compared to the initial concentrations in aggregates. For lead, the discrepancy between weathering cells and MLT releases was lower, by a factor of 2 to 3, except for the W-PC sample in which lead releases in the weathering cells test were substantially higher than for other sediment mortars (2.8 versus 0.9-1.2 mg/L). In both tests, lead seemed to reach a plateau for all mortars, and the leached quantities were quite low.

In a view for future valorization applications, it may be interesting to compare qualitatively MLT results to guidelines for drinking-water set up by the world health organization (WHO, 2011). The guideline value for copper was set up at 2 mg/L, and at 0.01 mg/L for lead. Even in the worst case of leaching, 28 days of contact, copper releases remained inferior to WHO guideline value in all mortars for all leaching times (Table 7). In contrast, the concentration of lead is 10-fold higher than the guideline value at 36 days (Table 7). It is on the other hand interesting to notice, particularly for short periods of contact, that there are no noteworthy differences in lead releases between reference and sediments mortars.

Table 7 Incremental copper and lead releases in tank MLT leachates for sediments and reference mortars expressed as mass per volume of leachate

	Incremental Cu releases (mg/L)								Incremental Pb releases (mg/L)							
Time (d.)	0,25	1	2,25	4	9	16	36	64	0,25	1	2,25	4	9	16	36	64
R-PC	0,06	0,09	0,13	0,17	0,29	0,35	0,63	0,67	0,04	0,04	0,01	0,08	0,06	0,08	0,14	0,04
R-PCS	0,06	0,08	0,12	0,16	0,29	0,33	0,59	0,64	0,05	0,04	0,01	0,04	0,06	0,08	0,13	0,03
W-PC	0,16	0,20	0,20	0,26	0,42	0,49	0,81	0,79	0,01	0,02	0,00	0,05	0,04	0,07	0,12	0,06
W-PCS	0,15	0,16	0,17	0,22	0,37	0,43	0,70	0,77	0,01	0,00	0,06	0,03	0,08	0,11	0,13	0,06
S-PC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,04	0,04	0,06	0,04	0,00
S-PCS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,07	0,00	0,05	0,04	0,00

4. Conclusion

This work aimed in assessing the environmental behavior of cemented mortars in which sand was fully substituted by contaminated dredged marine sediments for stabilization and/or reuse in non-structural applications, such as pavement base, wall rendering. Metallic contamination, mostly by copper, lead and zinc, was mainly established as related to sulfide minerals, chalcopyrite, covellite and other unidentified and probably amorphous sulfides. After cementation, most cementitious phases were detected in the mortars, particularly C-S-H. The analysis of porewater revealed that sulfates were released from weathered mortars, in decreasing concentrations when curing time increased. Copper was also detected in sediment mortar porewater, particularly in weathered mortars (about 40 mg/L). Two environmental assessments were conducted, a weathering cells test and a tank leaching test. Both tests indicated a

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

continuous release of calcium and sulfates in sediment mortars, as well as the observation of oxidation-neutralization curves. Copper was released during half of the weathering cells experiments for sediment mortars, but reached a plateau at 30 days of leaching, at a maximum of 30 mg/kg for W-PCS mortars. In MLT, copper was continuously released by diffusion mechanisms, and did not reach a plateau. Lead was released in very low quantities in weathering cells, under 2 mg/kg maximum, whereas in MLT it diffused before almost reaching a plateau under 50 mg/m². However, in both cases copper and lead were released in low quantities, especially when compared to the aggregate reservoir, and can be considered as well stabilized. Zinc was particularly well stabilized in all mortars as it was almost undetectable in both the weathering cells test and the MLT test. Moreover, the comparisons to guidelines such as WHO guidelines for drinking water indicate for short-term leaching that leachates may not be considered as harmful.

5. Acknowledgment

The research presented in this paper was supported by the Region Rhône-Alpes with a CMIRA grant, and by the University of Lyon-Saint-Étienne through financial travel support for the Ph.D. applicant. The authors are grateful to the Research and Service Unit in Mineral Technology (URSTM), University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT) for their experimental support. The authors also acknowledge the EEDEMS platform (French research network on waste and polluted materials management) for experimental support.

6. Conflicts of interest

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

7. References

Agostini F, Skoczylas F, Lafhaj Z. About a possible valorisation in cementitious materials of polluted sediments after treatment. Cement and Concrete Composites 2007; 29: 270-278.

Akcil A, Erust C, Ozdemiroglu S, Fonti V, Beolchini F. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. Journal of Cleaner Production 2015; 86: 24-36.

Aubertin M, Bernier L, Bussière B. Environnement et gestion des rejets miniers [ressource électronique]: manuel sur cédérom: Mont-Royal, Québec: Presses internationales Polytechnique, 2002.

Barna R, Rethy Z, Tiruta-Barna L. Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part I.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Influence of leaching conditions on the release amount. Journal of Environmental Management 2005; 74: 141-151.

Barna R, Sanchez F, Moszkowicz P, Méhu J. Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes. Journal of Hazardous Materials 1997; 52: 287-310.

Ben Allal L, Ammari M, Frar I, Azmani A, Clastres P, Jullien S. Stabilization of contaminated canal sediments. European Journal of Environmental and Civil Engineering 2011; 15: 293-302.

Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais A. Comparison of kinetic tests for sulfide mine tailings. Proceedings of tailings and mine waste '01, Balkema, Fort Collins 2001: 263-272.

Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais AM, Archambault M. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology 2004a; 46: 1086-1101.

Benzaazoua M, Fall M, Belem T. A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. Minerals Engineering 2004b; 17: 141-152.

Bouzahzah H, Benzaazoua M, Bussiere B, Plante B. Prediction of acid mine drainage: importance of mineralogy and the test protocols for static and kinetic tests. Mine Water and the Environment 2014; 33: 54-65.

Bouzahzah H, Benzaazoua M, Mermillod-Blondin R, Pirard E. A novel procedure for polished section preparation for automated mineralogy avoiding internal particle settlement. 12th International Congress for Applied Mineralogy. Istanbul, Turkey, 2015.

Bouzahzah H, Califice A, Benzaazoua M, Mermillod-Blondin R, Pirard E. Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction. Proceedings of International Congress for Applied Mineralogy ICAM08. AusIMM, Brisbane, Australia, 2008.

Caplat C, Texier H, Barillier D, Lelievre C. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. Marine Pollution Bulletin 2005; 50: 504-511.

Cappuyns V, Deweirt V, Rousseau S. Dredged sediments as a resource for brick production: Possibilities and barriers from a consumers' perspective. Waste Management 2015; 38: 372-380.

Casado-Martínez MC, Forja JM, DelValls TA. A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports. Journal of Hazardous Materials 2009; 163: 1353-1359.

Chatain V, Benzaazoua M, Loustau Cazalet M, Bouzahzah H, Delolme C, Gautier M, et al. Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. Environmental Science and Pollution Research 2013a: 1-9.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chatain V, Blanc D, Borschneck D, Delolme C. Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. Environmental Science and Pollution Research 2013b: 1-9.

Chatain V, Sanchez F, Bayard R, Moszkowicz P. Arsenic behavior in mining soil. Journal de Physique IV 2003 ; 107: 289-292.

Chatain V, Sanchez F, Bayard R, Moszkowicz P, Gourdon R. Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil. Journal of Hazardous Materials 2005; 122: 119-128.

Chen Q, Tyrer M, Hills CD, Yang X, Carey P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. Waste Management 2009; 29: 390-403.

Coussy S, Benzaazoua M, Blanc D, Moszkowicz P, Bussière B. Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens. Journal of environmental management 2012; 93: 10-21.

Couvidat J. Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé : caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier et évaluation environnementale. Université de Lyon. INSA de Lyon, 2015.

Couvidat J, Benzaazoua M, Chatain V, Zhang F, Bouzahzah H. An innovative coupling between column leaching and oxygen consumption tests to assess behavior of contaminated marine dredged sediments. Environmental Science and Pollution Research 2015: 1-13.

Cruz R, Méndez BA, Monroy M, González I. Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues. Applied Geochemistry 2001; 16: 1631-1640.

Dalton JL, Gardner KH, Seager TP, Weimer ML, Spear JC, Magee BJ. Properties of Portland cement made from contaminated sediments. Resources, conservation and recycling 2004; 41: 227-241.

Durand C, Ruban V, Amblès A. Characterisation of complex organic matter present in contaminated sediments from water retention ponds. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2005; 73: 17-28.

Fernández-Carrasco L, Torrens-Martín D, Morales LM, Martínez-Ramírez S. Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials. INTECH Open Access Publisher 2012.

French Official Journal. Arrêté du 09/08/06 relatif aux niveaux 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 publié au JORF n°222 du 24 septembre 2006 page 14082 texte n°15, 2006.

Gabrovšek R, Vuk T, Kaučič V. Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. Acta Chim. Slov 2006; 53: 159-165.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Gadd GM. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. Geoderma 2004; 122: 109-119.

Gardner KH, Tsiatsios CJ, Melton J, Seager TP. Leaching behavior of estuarine sediments and cement-stabilized sediments in upland management environments. Waste management 2007; 27: 1648-1654.

Hamer K, Karius V. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. Waste Management 2002; 22: 521-530.

Kundu S, Gupta A. Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. Journal of hazardous materials 2008; 153: 434-443.

Lafhaj Z, Samara M, Agostini F, Boucard L, Skoczylas F, Depelsenaire G. Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. Construction and Building Materials 2008; 22: 755-762.

Le Guyader C. Enquête "Dragage 2010" - Synthèse des données. In: CETMEF, editor. CETMEF, Margny Lès Compiègne, 2013, pp. 36.

Li XD, Poon CS, Sun H, Lo IMC, Kirk DW. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. Journal of Hazardous Materials 2001; 82: 215-230.

Limeira J, Agullo L, Etxeberria M. Dredged marine sand in concrete: An experimental section of a harbor pavement. Construction and Building Materials 2010; 24: 863-870.

Limeira J, Etxeberria M, Agulló L, Molina D. Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand. Construction and Building Materials 2011; 25: 4165-4174.

Lions J, Guérin V, Bataillard P, van der Lee J, Laboudigue A. Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. Environmental Pollution 2010; 158: 2857-2864.

Lions J, van der Lee J, Guérin V, Bataillard P, Laboudigue A. Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: Experiments and modelling. Journal of Soils and Sediments 2007; 7: 207-215.

Malviya R, Chaudhary R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. Journal of Hazardous Materials 2006; 137: 267-276.

Mamindy-Pajany Y, Geret F, Roméo M, Hurel C, Marmier N. Ex situ remediation of contaminated sediments using mineral additives: Assessment of pollutant bioavailability with the Microtox solid phase test. Chemosphere 2012; 86: 1112-1116.

Mermillod-Blondin F, François-Carcaillet F, Rosenberg R. Biodiversity of benthic invertebrates and organic matter processing in shallow marine

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

sediments: an experimental study. Journal of experimental marine biology and ecology 2005; 315: 187-209.

Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. Journal of Hazardous Materials 2001; 85: 145-163.

OSPAR. OSPAR guidelines for the management of dredged material. In: Commission O, editor. 2009/4, 2009.

Othmani MA, Souissi F, Benzaazoua M, Bouzahzah H, Bussiere B, Mansouri A. The geochemical behaviour of mine tailings from the Touiref Pb–Zn District in Tunisia in weathering cells leaching tests. Mine Water and the Environment 2013; 32: 28-41.

Paria S, Yuet PK. Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. Environmental Reviews 2006; 14: 217-255.

Peyronnard O, Benzaazoua M, Blanc D, Moszkowicz P. Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis: Part I: Experimental study. Cement and Concrete Research 2009; 39: 600-609.

Rajasekaran G. Sulphate attack and ettringite formation in the lime and cement stabilized marine clays. Ocean Engineering 2005; 32: 1133-1159.

Raudsepp M, Pani E. Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy. Environmental aspects of mine wastes. Mineralogical Association of Canada Short Course 2003; 3: 165-180.

Rekik B, Boutouil M. Geotechnical properties of dredged marine sediments treated at high water/cement ratio. Geo-Marine Letters 2009; 29: 171-179.

Rozière E, Samara M, Loukili A, Damidot D. Valorisation of sediments in self-consolidating concrete: Mix-design and microstructure. Construction and Building Materials 2015; 81: 1-10.

Samara M, Lafhaj Z, Chapiseau C. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. Journal of Hazardous Materials 2009; 163: 701-710.

Sha W, O'Neill EA, Guo Z. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. Cement and Concrete Research 1999; 29: 1487-1489.

Shi C. Hydraulic cement systems for stabilization/solidification. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. Editado por RD Spence y C. Shi 2004: 49-77.

Van Hullebusch ED, Lens PN, Tabak HH. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides. 3. Influence of chemical speciation and bioavailability on contaminants

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

immobilization/mobilization bio-processes. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 2005; 4: 185-212.

Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, Aubertin M. Assessment of interpretation methods for kinetic tests performed on tailings having a low acid generating potential. Proceedings of the 8th ICARD. Skelleftea, Sweden, 2009.

Villeneuve M, Bussière B, Benzaazoua M, Aubertin M, Monroy M. The influence of kinetic test type on geochemical response of low acid generating potential tailings. Proceedings of the 10th International Conference on Tailings and Mine Waste. Balkema Publ, Rotterdam, the Netherlands, 2003.

Wang L, Tsang DCW, Poon C-S. Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification. Chemosphere 2015; 122: 257-264.

WHO. Guidelines for Drinking-water Quality - 4th edition. WHO chronicle. 38. World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2011, pp. 541.

Xu Y, Yan C, Xu B, Ruan X, Wei Z. The use of urban river sediments as a primary raw material in the production of highly insulating brick. Ceramics International 2014; 40: 8833-8840.

Yan DYS, Tang IY, Lo IMC. Development of controlled low-strength material derived from beneficial reuse of bottom ash and sediment for green construction. Construction and Building Materials 2014; 64: 201-207.

Young RA. The Rietveld method. NYC, NY, USA: Oxford University Press, 1993.

Zentar R, Wang D, Abriak NE, Benzerzour M, Chen W. Utilization of siliceous–aluminous fly ash and cement for solidification of marine sediments. Construction and Building Materials 2012; 35: 856-863.

Zoubeir L, Adeline S, Laurent CS, Yoann C, Truc HT, Benoît LG, et al. The use of the Novosol process for the treatment of polluted marine sediment. Journal of Hazardous Materials 2007; 148: 606-612.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

A retenir

La stabilisation avec des liants hydrauliques, ciment Portland et laitier de haut-fourneau, est réalisée sur des sédiments fortement contaminés en Cu, Pb et Zn que l'on retrouve sous forme de sulfures (chalcopyrite, covéllite, autres sulfures non identifiés et probablement amorphes)

Les eaux de pore révèlent des quantités importantes de sulfates, en particulier dans les mortiers formulés avec le sédiment vieilli, qui décroissent avec le temps de cure, ainsi que de Cu.

Les deux tests environnementaux utilisés, test en mini-cellules d'altération et test de lixiviation en monolithe (TLM), montrent un relargage continu de calcium et de sulfates.

Avec les mini-cellules, le Cu est relargué pendant la moitié de l'expérience pour les mortiers de sédiments, avant d'atteindre un plateau à 30 jours de 30 mg/kg au maximum. Dans les TLM, le Cu est continuellement relargué selon un mécanisme de diffusion, et n'atteint pas de plateau. Le Pb est faiblement relargué dans les mini-cellules, à 2mg/kg maximum, tandis qu'il diffuse dans les TLM jusqu'à 50 mg/m². Les quantités relarguées étant très faibles, en particulier lorsqu'on les compare au réservoir total, ces deux éléments sont considérés comme bien stabilisés.

Le Zn n'est quasiment détecté dans aucun des deux tests, et est considéré comme bien stabilisé également.

Enfin, la comparaison à des valeurs de ligne-guides de l'OMS pour la potabilité de l'eau indique que pour les temps de contact les plus courts, les lixiviats ne sont pas considérés comme dangereux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 6
Etude de la valorisation en mortiers cimentés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Contexte, objectifs et méthodes

Le procédé de traitement aux liants hydrauliques permet de stabiliser correctement les métaux traces dans la matrice. L'objectif de ce traitement était ensuite d'étudier la possibilité d'utiliser les sédiments comme substitut au sable dans des mortiers cimentés afin de pouvoir les valoriser dans le génie civil pour des applications non structurantes.

Ainsi, les mortiers formulés vont être évalués pour leur résistance mécanique. La cimentation sera étudiée par l'analyse des microstructures et de la minéralogie. Un traitement par enlèvement des fines sera également évalué pour améliorer la résistance mécanique des mortiers formulés.

Ces résultats sont présentés dans l'article qui suit, intitulé « Feasibility of the reuse of total and processed contaminated marine sediments as fine aggregates in cemented mortars ». Cet article a été soumis le 30 juillet 2015 à la revue *Construction & Building Materials* (Elsevier).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cet article a été soumis le 30 juillet 2015 à la revue *Construction & Building Materials* (Elsevier).

Feasibility of the reuse of total and processed contaminated marine sediments as fine aggregates in cemented mortars

Julien Couvidat[1], Mostafa Benzaazoua[1,2,*], Vincent Chatain[1], Ahmed Bouamrane[1], Hassan Bouzahzah[2]

[1] *Université de Lyon, INSA Lyon, LGCIE – DEEP (Déchets Eau Environnement Pollutions), EA4126, 69621 Villeurbanne Cedex, France*

[2] *UQAT-Polytechnique, IRME (Institut de Recherche en Mines et Environnement (IRME), 445 Boul. de l'Université, Rouyn-Noranda, J9X 5E4 Canada*

* Corresponding author. Tel.: (+1) 819 762 0971 #2404; fax: (+1) 819 797 4727. *E-mail address*: mostafa.benzaazoua@uqat.ca (M. Benzaazoua).

Cet article a été soumis le 30 juillet 2015 à la revue *Construction & Building Materials* (Elsevier).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Abstract

The proper administration of harbors requires regular dredging, which generates large quantities of mineral wastes. Despite increasingly stringent legislation and efforts to promote sustainable management, landfill disposal and dumping at sea are still widely practiced. In this context, a valorization as a substitute for sand in non-structural cemented mortars constitutes a compatible alternative.

In the present study, two marine contaminated sediments (raw and weathered) were used as aggregates in mortars and a desliming was applied to both sediments to improve the mechanical behavior. Moreover, the mineralogical and physical impact on microstructure will be assessed. Mechanical behavior of formulated mortars will be evaluated and compared on basis of a simple unconfined compressive strength (UCS) test.

Inorganic contaminants are mainly present in fine fractions of sediments. UCS test showed that sizing at 80 µm led to a major improvement in the mechanical strength, particularly for the weathered sediment. Moreover, cement substitution by slag had no major effect neither on mineralogy nor mechanical strength. Mineralogical assessment has also shown well-formed calcium silicate hydrate (CSH) in all mortars. In fact, the high porosity observed in mortars formulated with total sediments (*ca.* 41 to 44 % of cumulative porosity), those exhibited the lowest mechanical resistance, was notably linked to the high water demand during formulation.

This research confirmed that the reuse of the coarser fraction of a marine sediment, raw or weathered, offered an interesting valorization potential as cemented mortars for non-structural applications. The fine fraction could be reserved for treatment and storage.

Keywords: marine sediment; inorganic contaminants; desliming; mineralogical assessment; mechanical behavior.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

1. Introduction

Harbors experience constant silting-up as a result of continental erosion and anthropogenic run-off. Consequently, regular dredging is required for the proper administration of harbors, generating large quantities of mineral wastes, classified in the European List of Waste by the Commission Decision 2000/532/EC. Up to 18.6 million tons of sediment (expressed as dry matter) were dredged in France (metropolitan and overseas) in 2010, and 33.56 million tons in 2009 (Le Guyader, 2013). Trace metals such as copper, zinc, lead or mercury are frequently encountered at various levels in marine sediments (Caplat et al., 2005; Casado-Martínez et al., 2009; Chatain et al., 2013a; Lions et al., 2010). Once dredged, such contaminated materials need to be adequately managed, in accordance with existing regulations, otherwise metals may be mobilized during weathering events (Caplat et al., 2005; Chatain et al., 2013b; Lions et al., 2007).

Until the early 90s, dredged sediments were in most cases disposed of at deeper seas or deposited on land. Both methods are inexpensive, but today dumping at sea is strictly regulated by the 1996 international protocol of the London convention and OSPAR convention (OSPAR commission, 2009), and upland disposal is only available for harmless sediments depending on local regulations. By the way, upland disposal on proof surfaces have been also used as a bioremediation technique when carefully monitored by conducting regular aeration of the contaminated sediments, to enhance degradation of organic contaminants and/or metal removal (Juhasz and Naidu, 2000; Lovley and Coates, 1997; Van Hullebusch et al., 2005). The alternative for most total contaminated materials is storage in landfill sites, which is costly and requires the careful monitoring of eluates. Treatment and reuse is therefore encouraged by European and national guidelines, but applications still remain very limited (Akcil et al., 2014).

Diverse treatments and reuse options are available, such as Portland cement production (Dalton et al., 2004), or brick production (Cappuyns et al., 2015; Hamer and Karius, 2002; Samara et al., 2009; Xu et al., 2014), sometimes after application of an effective treatment such as the Novosol® process combining combustion and phosphatation (Agostini et al., 2007; Lafhaj et al., 2008; Samara et al., 2009; Zoubeir et al., 2007). Among the available treatments, the use of a hydraulic binder with contaminated sediments couples an effective and inexpensive way to treat metallic contamination together with a solution for reuse in construction materials in certain mortar uses. After treatment to reduce their water content, dredged sediments are interesting for use in some geotechnical applications as in road basement construction, or backfill (Dubois et al., 2009; Rekik and Boutouil, 2009; Wang et al., 2012). The cost/performance ratio can be controlled by adjusting the cement proportion and admixtures addition, depending on the final use. In this case, immobilization of trace metals occurs through physical and chemical processes, by reducing permeability and porosity as well as a chemical fixation thanks to the creation of a nanometer-level gel structure with calcium-silicate-hydrate (CSH) phases.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Few studies have been conducted on the substitution of sand by dredged sediments in cemented mortars for civilian engineering use (Dubois et al., 2011), as most studies deal with a simple stabilization-solidification process (Chen et al., 2009; Gardner et al., 2007; Paria and Yuet, 2006; Zentar et al., 2012). In the case of a valorization process, cement proportions are usually higher to improve the mechanical behavior, and admixtures can be added to improve durability or other formulation parameters such as workability. Dredged sediments can fully substitute for sand aggregate (Ben Allal et al., 2011; Yan et al., 2014), as well as be used in partial substitution with co-valorization of other solid wastes (Wang et al., 2015). Another possibility is to use dredged sediments as a fine granular corrector with a coarser aggregate (Limeira et al., 2011, 2010). The cement percentage is usually between 15 and 35%, depending on the targeted use.

Furthermore, valorization of dredged sediments within cemented mortars may be limited by the high content of organic matter and/or clays as well as soluble sulfates production, which is often associated to major metal contamination (Chinchón et al., 1995; Harvey et al., 2010; Rajasekaran, 2005). These compounds being usually contained within the finest fraction, a particle size separation pretreatment may be applied before reuse to improve mortars mechanical behavior as well as to separate the recoverable fraction from the most contaminated one. Hydrocycloning for example may be used for separating the contaminated fine fraction (desliming) from the coarser one during the dredging, with further appropriate management of the polluted and less voluminous fraction as a dangerous waste.

In the present study, the work aim to evaluate the feasibility of reusing a raw and a weathered contaminated dredged sediments to fully replace sand in cemented mortars in a simple sustainable management technique. For this purpose, granulometric-chemistry distribution will be studied in order to determine the impact of a particle size separation on contamination. The contamination being proven as restrained in the fine fraction, a size cutoff treatment have been applied on both sediments (raw and weathered), and the mineralogical and physical impact on microstructure will be assessed. Mechanical behavior of formulated mortars will be evaluated and compared on basis of a simple unconfined compressive strength (UCS) test.

2. Material & methods

2.1 Aggregates and hydraulic binders

The two sediments assessed in this study come from the same sampling site, a harbor located in the south of France, where they were dredged with a mechanical shovel. The raw sediment was immediately placed in barrels after dredging with a marine water layer above to preserve the oxido-reduction state, and stored in a cold chamber in darkness at 4°C. The weathered sediment (labeled as 'Weath' in figures and tables) was sieved at 20mm and stored outside

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

to undergo natural aging after a short aeration pretreatment (bioremediation, which consists of regular mechanical turning to enhance bacterial degradation of organic contaminants). Both sediment samples were kept for 5 years. Prior to characterization, samples of sediments were homogenized by quartering and stored at 4°C in darkness. Prior to cement formulation, sediments were dried in a furnace at 45°C in order to avoid oxidation of the oxidizable fraction. These sediments are denoted as raw total and weathered total and labeled in mortars respectively 'R' and 'W'. Two hydraulic binders were used to prepare the mortars, blast furnace slag (Slag) and ordinary Portland cement (PC). Slag was used in the mortar formulations in order to improve the long-term durability towards sulfate attack (Benzaazoua et al., 2004; Rajasekaran, 2005). Reference mortars were made with technical sand for comparison purposes.

2.2 Granulometric chemistry study

In order to improve the mechanical behavior of formulated mortars, size treatment (desliming) of the contaminated sediments is considered. Usually, particle size separation is realized depending on the deportment of the contaminants into the different fractions. Hence, particle-mass distribution of chemical content was evaluated by wet sieving in 10 increasing mesh size sieves (25 µm, 40 µm, 63 µm, 80 µm, 140 µm, 200 µm, 500 µm, 1 mm, 2 mm, 5 mm) with tap water, then measuring the dry weight of each fraction, according to an internal method adapted from the XP P 94-041 method. Six fractions (0-25µm, 25-80 µm, 80-200 µm, 200-1000 µm, 1-2 mm, >2 mm) were analyzed for total content analysis at SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux, CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy) with a routine ICP-MS method (Carignan et al., 2001).

After analysis of the results, a particle size separation cut-off is chosen based on the repartition of metallic contaminants in fine fraction. Both total sediments were sieved in wet way similarly to the previous particle-mass distribution analysis method to valorize the coarse fraction as a basic component in cemented mortars. Mesh size cutoff will be specified later in Results section concomitantly to the granulometric chemistry results. Processed sediments will be labeled as raw processed ('RP') and weathered processed ('AP').

2.3 Mortar preparation and conditioning

The required amounts of mortar ingredients (dried sediments or sand, binding agent, and mixing water) were thoroughly mixed and homogenized in a double spiral concrete mixer for about 10 min to ensure homogeneity of the final paste. Mixing water was added progressively until the targeted paste consistency was reached (slump = 61 mm ± 2 mm on the Abrams cone). The mixtures were continuously mixed at a low to medium mixing speed (about 250-300 rpm). Immediately after mixing, samples were cast in 2 inch diameter, 4 inch high

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

cylindrical hermetically closed molds in three layers, each tamped 25 times with an iron rod to remove most of the air pockets within the sample. Cemented mortar samples were then sealed and cured for 14, 28 and 90 days in a humidity chamber controlled at 25 °C and more than 90% of relative humidity.

2.4 Sediment and mortar characterization

2.4.1 Aggregate and hydraulic binder characterization

Dredged sediments and mortar components (reference sand, Portland cement and slag) were characterized for specific gravity (Gs) and chemical content. Dredged sediment and sand were also analyzed for particle-mass distribution. Finally, dredged sediments were characterized for total carbon (TC), total organic carbon (TOC), and particle-size distribution (PSD).

The Gs of each sample was measured with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). Analysis of major and trace metals in the sediments was performed by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, model Perkin Elmer Optima 3100 RL) after a $HNO_3/Br_2/HF/HCl$ digestion carried out on a hot plate, and in mortar components by X-Ray Fluorescence (XRF) spectroscopy (Niton XL3t 900SHE). Before chemical elemental analysis, solid samples were prepared by grinding to a fine powder to facilitate their digestion. Particle-mass distribution was determined accordingly to the method previously described in the "Granulometric chemistry study" section. Total carbon was evaluated by an induction furnace analyzer (ELTRA CS-2000). Content of OM was determined by TOC through sample combustion in a furnace heated to 680°C. The released gas was then analyzed with a non-dispersive infrared gas apparatus. The PSD analysis was carried out by laser diffraction (Malvern Mastersizer 2000G) after sieving the sediment at 1mm mesh. During the PSD analysis, ultrasound was applied for 1 min to allow breakdown of the aggregates.

The mineralogy of samples was determined by X-ray diffraction (XRD) on a Bruker AXS D8 advance diffractometer equipped with a copper anticathode, scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 70°. Scan settings were 0.02° 2θ step size and 4s counting time per step. The DiffracPlus EVA software (v.9.0 rel.2003) was used to identify mineral species and the TOPAS software (v 2.1) implementing the Rietveld refinement was used to quantify the abundance of all the identified mineral species (Young, 1993). The absolute precision of this quantification method is of the order of ±0.5-1% (Bouzahzah et al., 2008; Raudsepp and Pani, 2003). The samples mineralogy identification was completed by optical microscopy observations on polished sections prepared with bulk sediment samples impregnated in an epoxy resin. Optical microscopy was carried out by reflected light microscopy (Zeiss Axio Imager.M2m) and allowed to define selected area for further SEM examination.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Thus, the chemical composition of the individual minerals (stoichiometry) was determined using a scanning electron microscope (Hitachi S-3500N) equipped with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS, Silicon Drift Detector X-Max 20 mm², Oxford) operated under the INCA software (450 Energy). The operating conditions were 20keV, ~100 µA and 15 mm working distance.

2.4.2 Mortar characterization

At each curing time, formulated mortars were sampled for characterization immediately after the UCS test. The samples were taken in the heart of the cylinder to avoid the exposed surfaces

Mortar pore waters were immediately characterized after extraction for pH and soluble sulfates after each UCS test. To do so, 25 g of fresh broken mortar was sampled and crushed with a metallic rolling-pin, and then poured into an Erlenmeyer with 50 mL of deionized water (1:2 solid to liquid ratio). The content was magnetically stirred for 5 minutes to extract the equilibrated porewater. The suspension was then suctioned using a 0.15µm filter on a vacuum flask, previously rinsed with a 1M HCl solution and deionized water. pH was measured on the filtrate using a portable multi-meter (VWR SympHony SB90M5) equipped with a pH Ag/AgCl electrode (Fischer AccupHast 13-620-114). Soluble sulfates were determined by automated spectrophotometry (Thermo Fisher Scientific Aquakem Photometric Analyzer) using a method adapted from NF T 90-040.

Free water content was determined by drying mortar samples at 40°C for 48 h until the mass stabilized, in triplicates. This temperature was chosen to avoid the dehydration of cementitious minerals, in particular C–S–H and to preserve sulfides from oxidation. The remaining of the analyses were performed on samples stove-dried at 40°C for at least 48 hrs.

The pore structure network of the dried mortar samples was then characterized using a mercury intrusion porosimeter (MIP) (Micromeritics Autopore III 9420). Pressures ranging from 0 to 414 MPa (60,000 psi) were applied to measure the throat pore diameter to 0.003 µm. MIP was analyzed according to the ASTM D 4404 standard. After UCS testing, representative mortar samples weighing between 1.6 and 3.2 g (D × H = 12 × 24 mm) were taken from locations as far as possible from the shear zone to avoid stress concentration effects that could affect material properties. Mortar specimens were then oven-dried at 50 °C for at least 24 h and then stored in a desiccator over silica gel to minimize pore alteration due to hydration, product destruction and moisture ingress.

Thermal analysis was used for the identification of cementitious mineral phases and aggregate components (Gabrovšek et al., 2006; Sha et al., 1999). TGA/DSC tests were performed using the SDT Q600 apparatus from TA Instruments which allows simultaneous recording of weight loss and heat flow during thermal treatment of the sample. The thermal behavior of samples was registered in an inert nitrogen atmosphere at a rate of 20 °C/min up to 800 °C

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

with a 30 min delay at 50 °C to remove free water from the samples. Approximately 35 mg of material, placed in a 90 µL alumina cup and covered by an alumina lid, was used for each test.

2.4.3 Mechanical testing

The mechanical behavior of cured mortars was assessed at each curing time by performing uniaxial compression tests. Determination of their unconfined compression strength (UCS) was realized on a *MTS* hydraulic press (50 kN capacity and 1 mm/min deformation rate). Each test was triplicated to ensure its validity. Before the trials, the samples were rectified to obtain a length to diameter ratio (*L*/*D*) of 2 with an accuracy of 1 mm. The UCS presented hereafter is the mean value of the three replications. Compression tests were performed after 14, 28 and 90 days of curing to evaluate the short term (14 days), medium term (28 days) and long term (90 days) strength for all mortars.

3. Results

3.1 Granulometric chemistry study of total sediments

Trace and major elements distribution was assessed through 7 size fractions in both total raw and weathered sediments, compared to the respective mass of each fraction (Table 1). Mass-sieving distribution clearly shows the high weight percentage of the fine fraction (< 25 µm) in both raw and weathered total sediments (53.5 *vs.* 48.5 wt.%). In raw sediment, trace metals are not exclusively distributed in the finest fraction <25µm even though 41 to 53% of metals are concentrated in this fraction. Contrariwise, in the weathered sediment the <25µm fraction contains between 78 and 85% of Cu, Pb and Zn. The fraction under 25 µm contains 41.3 % of Cu, 53.1 % of Pb, and 49.4 % of Zn, whereas the fine fraction of weathered sediment contains respectively 81.8, 84.8 and 78.3 % of Cu, Pb and Zn. Bioremediation and weathering during aging probably caused a shift of trace metals from the coarse fraction to the fine fractions, by probable oxidation of sulfides followed by adsorption on fine particles as clays or iron-oxihydroxides, or chelation by organic matter(Caille et al., 2003; Calmano et al., 1993; Claff et al., 2010; Lions et al., 2007). In raw sediment, Cu is also found at high concentrations (30 % of total Cu) in the 200-1000 µm fraction (13.4 wt.%), and to a lesser extent Zn (23.8 % of total Zn).

On the purpose of studying the effective reuse of a dredged sediment, sieving of fine particles may be studied as an alternative to the whole reuse in cemented mortars, with the intention to valorize coarser fractions and managing a lower quantity of contaminated waste. In this context, both raw and weathered sediments have to be deslimed. Granulometric chemistry was used to determine

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

the size cut-off in order to enhance trace metals decontamination of sediments. Contaminated fine fractions have to be adequately managed with an efficient treatment and storage. Indeed, Cu, Pb and Zn are highly concentrated in the finest fraction of both sediments, particularly for the weathered one. Based on these results, size cut-off was so set at 80 µm.

Table 1 Distribution of Cu, Pb and Zn in 6 size fractions.

		Sediment mass proportion	Cu		Pb		Zn	
		%	ppm	% of total	ppm	% of total	ppm	% of total
Raw	0-25µm	53,5	1144	41,3	896	53,1	1785	49,4
	25-80 µm	7,3	1294	6,4	899	7,3	1860	7,0
	80-200 µm	7,1	2233	10,8	958	7,6	2889	10,7
	200-1000 µm	13,4	3319	30,0	792	11,8	3434	23,8
	1-2mm	3,8	2754	7,1	4377	18,7	2238	4,5
	> 2mm	14,8	449	4,5	95	1,6	597	4,6
Weathered	0-25µm	48,5	1656	81,8	2194	84,8	2466	78,3
	25-80 µm	5,9	1570	9,4	1570	7,3	2724	10,4
	80-200 µm	5,0	590	3,0	642	2,6	1066	3,5
	200-1000 µm	18,7	258	4,9	306	4,6	532	6,5
	1-2mm	8,7	80	0,7	89	0,6	157	0,9
	> 2mm	13,2	15	0,2	12	0,1	38	0,3

3.2 Sediment and mortar components characteristics

The physical, chemical and mineralogical characteristics of total and processed raw and weathered sediments are presented in Table 2, as well as Portland cement, slag and sand characteristics.

The measured Gs of total and processed sediments are very similar (2.5 *vs.* 2.7 g/cm³), close to the Gs of quartz and carbonate minerals which are usually the predominant constituents of sediments. This assumption is confirmed by XRD mineralogy; quartz (15.7 *vs.* 15.3 wt.%), calcite $CaCO_3$ (31.1 *vs.* 38.9 wt.%) and dolomite $CaMgCO_3$ (6.8 *vs.* 13.6 wt.%) being the major well-crystallized minerals in both sediments. The sieving treatment only impacted the weathered>80 sample, with an increase of about 0.2 g/cm³. For PSD, the fine fraction of both total sediments seems similar with D_{50} (19.2 *vs.* 22.1 µm), but D_{90} shows that the coarse fraction is higher in the raw material (152.7 µm). The mass distributions of cumulated sieved fractions at 63 and 25 µm show that the proportion of fine particles is greater in raw than in weathered sediment (59.1

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

vs. 53.2 and 53.5 *vs.* 48.5 wt.% for raw and weathered sediments respectively). The particle mass distribution of the sand material indicates that 76% of particle mass is between 63 and 500 µm, unlike the two total sediments which are mainly composed of fine particles.

Table 2 Physical, chemical, and mineralogical characteristics of total and processed raw and weathered sediments, and mortar components.

			Raw	Weath	Raw>80	Weath>80	Portland	Slag	Sand
Physical	Gs	g/cm^3	2.5	2.6	2.5	2.7	3.1	2.9	2.7
	D_{90}	µm	152.7	80.0	-	-	-	-	-
	D_{50}	µm	22.1	19.2	-	-	-	-	-
	500 µm mass fraction	wt.%	76.6	69.4	-	-	-	-	83.7
	63 µm mass fraction	wt.%	59.1	53.2	-	-	-	-	7.2
	25 µm mass fraction	wt.%	53.5	48.5	-	-	-	-	1.1
Chemical	C	wt.%	9.3	9.9	-	-	-	-	-
	TOC	wt.%	5.8	6.3	-	-	-	-	-
	Ca	wt.%	13.9	19.7	16.0	26.8	44.3	28.1	1.91
	Fe	wt.%	3.72	3.38	3.55	1.88	2.07	0.46	4.17
	Mg	wt.%	1.64	2.07	1.05	1.97	0.92	3.85	0.29
	S	wt.%	1.89	2.02	1.13	0.96	2.85	1.44	< LOD
	Cu	mg/kg	1445	835	2048	276	67	< LOD	< LOD
	Pb	mg/kg	760	1260	666	210	< LOD	< LOD	< LOD
	Zn	mg/kg	2085	2550	2445	429	527	17	43
Mineralogical (XRD)	Quartz	wt.%	15.7	15.3	-	-	-	-	-
	Muscovite	wt.%	< LOD	9.2	-	-	-	-	-
	Chamosite	wt.%	6.5	4.5	-	-	-	-	-
	Illite	wt.%	13.2	1.6	-	-	-	-	-
	Kaolinite	wt.%	9.8	4.0	-	-	-	-	-
	Dolomite	wt.%	6.8	13.6	-	-	-	-	-
	Calcite	wt.%	31.1	38.9	-	-	-	-	-
	Halite	wt.%	3.8	0.8	-	-	-	-	-
	Pyrite	wt.%	3.5	2.0	-	-	-	-	-
	Chalcopyrite	wt.%	0.3	< LOD	-	-	-	-	-
	Magnétite	wt.%	0.2	1.1	-	-	-	-	-
	Gypse	wt.%	<LOD	5.0	-	-	-	-	-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

The chemical characteristics of sediments indicate that carbon is a major constituent (9.3 *vs.* 9.9 wt.%), mainly as organic matter since TOC represents about 60% of the carbon (5.8 *vs.* 6.3 wt.%). Other forms of carbon are mainly carbonates, dolomite and calcite, as indicated by XRD mineralogy. Calcium is another major element in the sediments, with a higher concentration in weathered (13.9 *vs.* 19.7 wt.%) and weathered>80 (16.0 *vs.* 26.8 wt.%) sediment. Three major sources of Ca are suggested by the XRD analysis, with carbonates (dolomite and calcite), and sulfates (gypsum mineral $CaSO_4.2H_2O$ for weathered sediment (5.0 wt.%)). Sulfur content is likewise high, because it can occur in various speciation, in particular as sulfides and sulfates which can be a threating factor against sulfate attacks when formulated in cemented mortars (Rajasekaran, 2005). Sulfur content is about 2 wt.% in both sediments (1.89 *vs.* 2.02 wt.%), but decreases when the sediments are processed (1.13 *vs.* 0.96 wt.%). According to SEM mineralogy investigation, sulfur is present as sulfides with pyrite FeS_2 (3.5 *vs.* 2.0 wt.%) in both total sediments, chalcopyrite $FeCuS_2$ (0.3 wt.%) in raw, and sulfates with gypsum in weathered sediment.

The three trace metals assessed, namely Cu, Pb and Zn, are highly concentrated in sediments, above the N2 threshold levels according to French legislation (French Official Journal, 2006). Behavior of the total weathered sediment was previously assessed for reactivity. Oxidation still occurs despite the years of weathering, even if in circumneutral conditions the leaching of trace metals remains limited (Couvidat et al., 2015). However, previous studies on trace metal leachability have shown the high sensitivity of such dredged sediments to pH variations (Chatain et al., 2013b).

3.3 Mechanical behavior of the mortars

Total and processed sediments were formulated as cemented mortars, and reference mortars were formulated with generic sand. Mortar mixes characteristics are given in Table 3. Abbreviations PC and S stand for Portland cement and slag in formulations. The cement proportion was fixed at 25%, and slump at 60 mm. These conditions make it possible to compare the water demand of each mix through the Water/Cement (W/C) ratio. Mixtures made with raw sediment required more water than those made with weathered sediment, for both total and processed material. However, this ratio decreased strongly with the sediments sizing, approaching that of reference mixtures around 1 (0.87 and 0.96 for S-PC and S-PCS), in particular for weathered>80 mixtures (1.06 and 1.17 for WP-PC and WP-PCS). The removal of fine particles decreases the W/C ratio, underlining the well-known role played by fine particles in water adsorption in mortar preparation.

The mechanical strength of reference mortars increased with curing time (Fig. 1). Slag does not seem to have an impact on the mechanical behavior of reference mortars, as the UCS can be considered similar given the standard deviation, compared to those only formulated with Portland cement. Reference

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

mortars appear to have a high strength from the 14th day of curing (about 13.5 MPa), reaching more than 17 MPa at 90 days.

Table 3 Mortar recipes and preparation characteristics.

	Aggregate	Portland cement	Slag	Cement proportion	W/C	Slump
		%	%	%		mm
R-PC	Raw	100	0	25.00	2.50	62
R-PCS	Raw	20	80	25.01	2.34	60
W-PC	Weath.	100	0	25.00	2.11	61
W-PCS	Weath.	20	80	25.00	2.14	59
S-PC	Sand	100	0	25.00	0.87	62
S-PCS	Sand	20	80	25.00	0.96	60
RP-PC	Raw >80µ	100	0	24.76	1.53	63
RP-PCS	Raw >80µ	20	80	25.03	1.47	62
WP-PC	Weath >80µ	100	0	25.04	1.06	60
WP-PCS	Weath >80µ	20	80	25.00	1.17	63

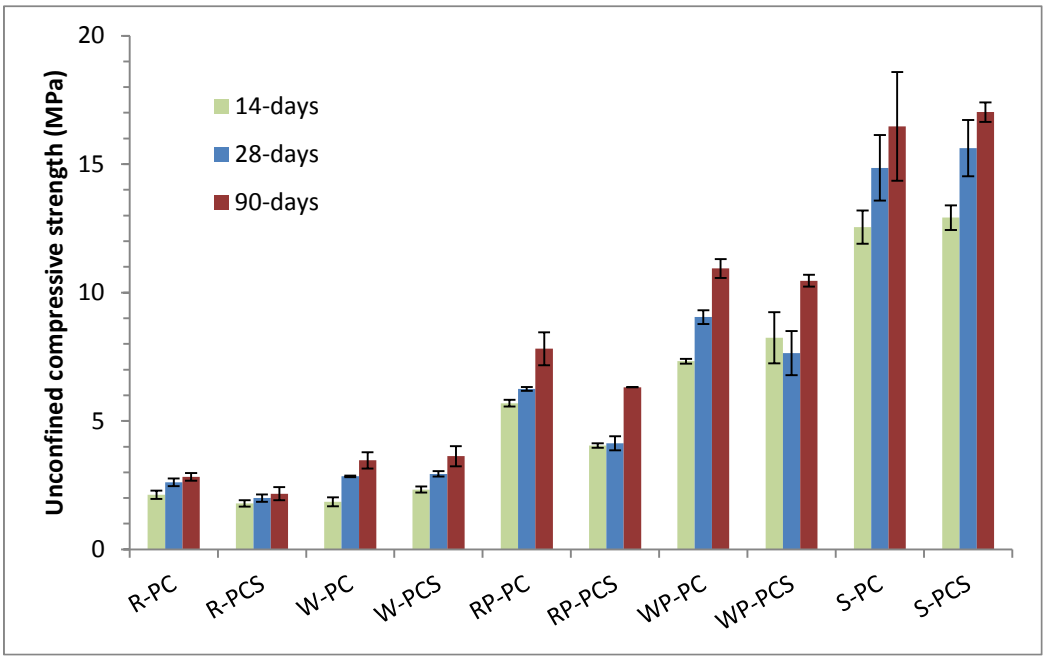


Fig. 1. Evolution of UCS mechanical behavior of mortars with total and processed sediments, and reference mortars, with curing time.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.1 Total sediment

The mechanical strength increased slightly with curing time for all total sediment based mortar samples, whatever Portland cement-based, or slag-based (Fig. 1). Initial strength is low compared to that of the reference mortars, whether mortars are formulated with raw (1.8 *vs.* 2 MPa for R-PCS and R-PC) or weathered sediment (1.8 *vs.* 2.2 MPa for W-PC and W-PCS). The effect of slag-based mortar is negligible for sediment mortars mechanical behavior: it decreases the raw mortar strength slightly, and increases the weathered mortar strength slightly. The final strength is 20% lower than the strength of the reference mortars, for all total sediment mortars, below 4 MPa, and 2.2 MPa for R-PCS. The formulation of total sediments as cemented mortars does not reach a satisfactory mechanical strength, even at 90 days, despite the use of slag.

3.3.2 Processed sediment

The mechanical strength of processed sediment mortars increased with curing time for Portland cement-based RP-PC and WP-PC, but decreased at the 28th day of curing time for slag-based RP-PCS and WP-PCS (Fig. 1). Initial strength is much higher than for total sediment-based mortars. Mortars with raw sediments have a UCS at 14 days of curing of 5.7 and 4.0 MPa (RP-PC and RP-PCS), and 7.3 and 8.2 MPa (WP-PC and WP-PCS) for mortars with weathered sediments. Consistently with total sediment-based mortars, the use of slag with raw sediments decreased the strength compared with Portland cement-based mortar, unlike for weathered sediment. At 90 days, the strength of all the mortars increased according to the strength at 14 days, 7.8, 6.3, 11.0, and 10.5 MPa respectively for RP-PC, RP-PCS, WP-PC and WP-PCS.

The use of a sizing cutoff as a sediment treatment allows an effective reuse potential of a moderately contaminated fraction which appears to offer interesting mechanical properties, even if the UCS results of sediment mortars do not reach the level of reference with sand. This discrepancy in mechanical properties is linked to the composition of dredged sediments, which have an influence on the cementation process and thereby on microstructures and mineralogical composition.

3.4 Mortar characterization

3.4.1 Microstructures

The mortars were characterized in order to highlight the relationship between their mechanical behavior, microstructures and mineralogical composition. In this objective, SEM coupled with a microanalysis spectroscopy

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

has to be used. Figure 2 displays the textures and cementitious phases microstructures of studied mortars.

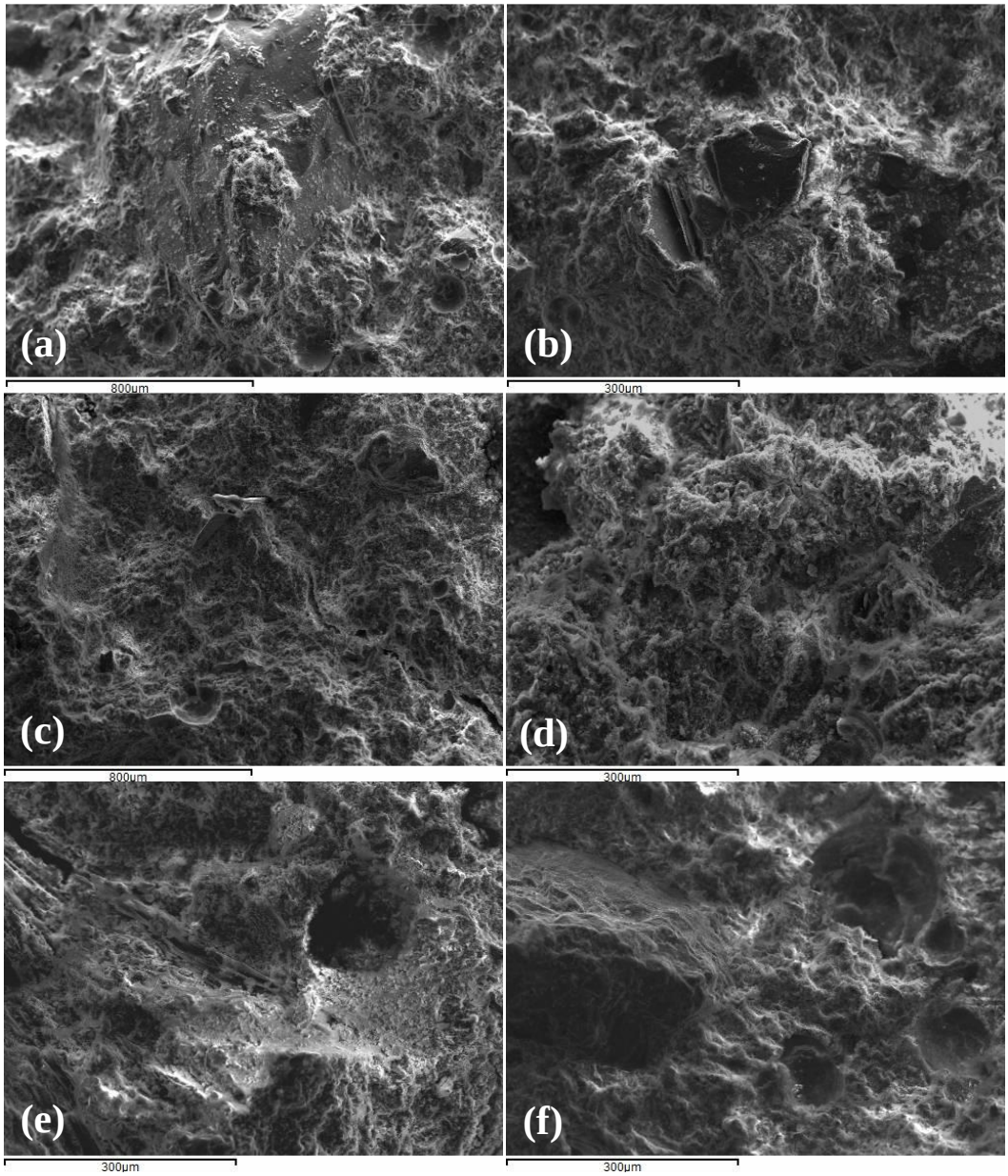


Fig. 2. SEM with back-scattered electron pictures of different mortar samples at 28 days of curing time; S-PC with massive mineral coated by cement hydrates (a), S-PCS with alumino-silicates coated by cement hydrates (b), R-PC microstructure detail (c, d), W-PC microstructure detail (e), and R-PCS alumino-silicate mineral coated with cement hydrates (f).

From a qualitative point of view, no major differences in terms of cement matrixes can be observed between the formulated mortars in the SEM images (Fig. 2). The mortars are noticeably constituted with minerals belonging

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

to the initial aggregates, cemented by probable CSH mineral phases. Some sparse bubbles measuring 50 to 200µm can be observed in all studied mortars, resulting from the initial formulation. However, the microporosity in reference mortars is likely to be thinner than that observed in mortars with total sediments.

Microstructure was quantitatively assessed by MIP analysis. Figure 3 presents the pore size distribution within the samples. Mixtures formulated with total sediments (Fig. 3a and 3b) appear clearly as highly porous matrices compared to reference mortars (Fig. 3c and 3d), with between 41 and 44% of cumulative porosity, versus 22-23% for reference materials. Moreover, porosity of total sediments mortars is larger than that of reference or processed sediments mortars (Fig. 3b and 3d). Mortars with processed sediment are in the same order of magnitude as the reference formulation, with lower porosity values than mortars with total sediments (Fig. 3c). However, RP-PC and WP-PCS have a lower porosity than the reference, with 14-15% of cumulative porosity.

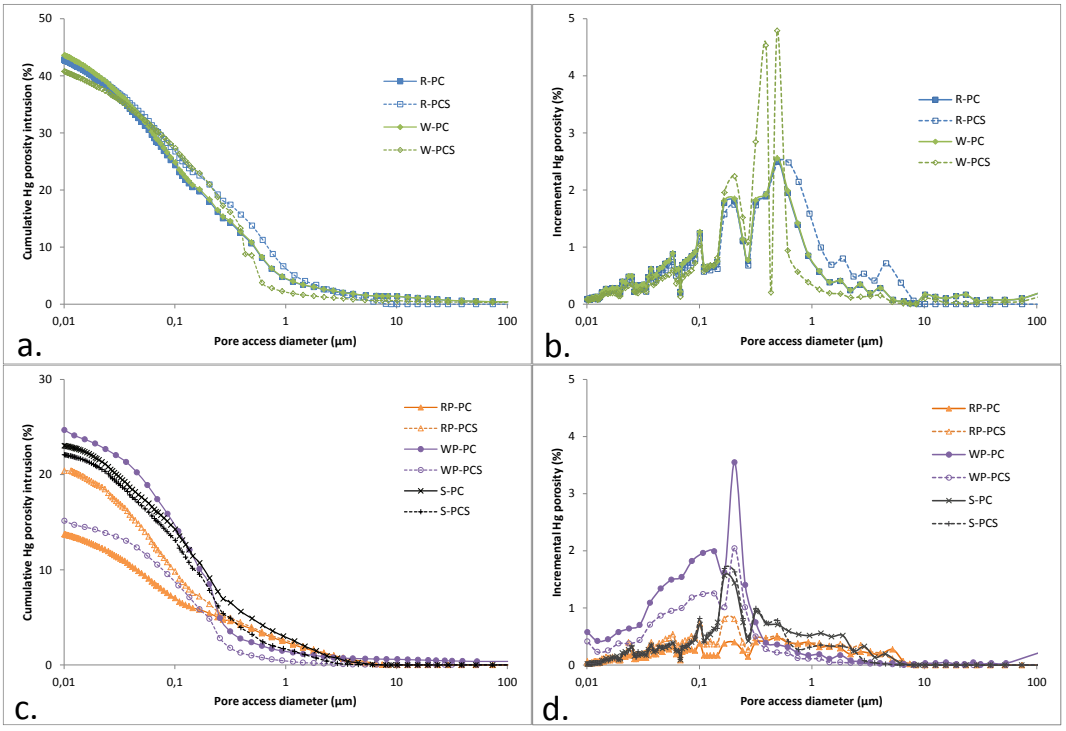


Fig. 3. Cumulative and incremental microporosimetry by Hg intrusion of total sediments mortars (a, b) and reference and processed deslimed sediments mortars (c ,d) , at 28 days of curing time.

3.4.2 Mineralogical characterization

Mineralogical properties strongly influence the mechanical behavior of mortar formulation, particularly through the formation of typical cementitious mineral phases. Portlandite and CSH are the most abundant products of the hydration reaction of Portland cement, with ettringite and calcium

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

monosulfoaluminate (AFm) (Taylor, 1997). Except for CSH, most of the cementitious phases can be assessed with XRD analysis, which was conducted on mixtures at 28 days of curing for reference mortars and those formulated with total sediments (Table 4). No significant differences are found between mixtures with and without slag. Furthermore, major minerals in the initial aggregates were also detected in mortars. Quartz was identified in all mixtures as well as calcite, in trace amounts for reference mortars, originating probably either from aggregate and/or carbonation during curing. Other minerals such as dolomite, muscovite and sulfides were present in sediment mortars, or as traces. Moreover, the baseline deformation of the diffractograms indicates the probable presence of amorphous minerals such as CSH.

Table 4 XRD analyses of mortars with total sediment and reference sand at 28 days of curing time.

	R-PC	R-PCS	W-PC	W-PCS	S-PC	S-PCS
Quartz	x	x	x	x	x	x
Calcite	x	x	x	x	Traces	Traces
Dolomite	x	x	x	x	-	-
Muscovite	x	x	x	x	-	-
Pyrite	x	x	Traces	Traces	-	-
Chalcopyrite	Traces	-	Traces	Traces	-	-
Sulfates1	x	x	-	-	-	-
Halite	x	-	-	-	-	-
Chlorite	-	Traces	x	x	-	-
Ettringite	-	-	x	x	-	-
Portlandite	-	-	x	x	x	x

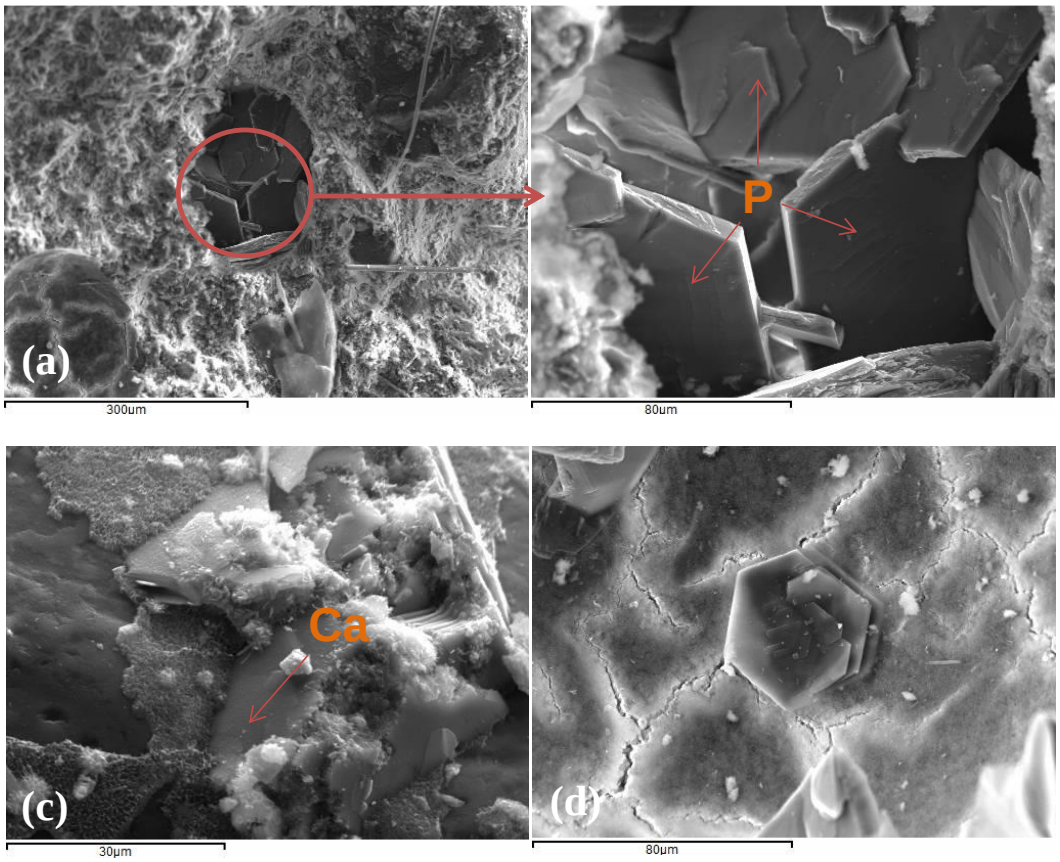
[1] These sulfate minerals were not identified in aggregates or cement constituents

For mortars with raw sediments, some complex sulfate minerals were detected in their corresponding mixtures but because of peaks superposition, their precise identification was difficult: they could be either ferrinatrite ($Na_3Fe(SO_4)_3;3H_2O$) or rapidcreekite ($Ca_2(SO_4)(CO_3);4H_2O$), together with mallardite ($MnSO_4;7H_2O$). These sulfate phases were not observed in raw aggregate and were probably formed during the curing process following the oxidation of sulfide minerals. No portlandite or sulfoaluminate, such as ettringite or AFm minerals, were identified by XRD analysis in raw mortars. In contrast, ettringite and portlandite were detected in mortars with weathered sediments, and only portlandite in reference mortars. Theoretically, ettringite must have been mostly consumed at this point of curing time and transformed into AFm phases. Its presence in W-PC and W-PCS mortars might be the consequence of the high gypsum content of weathered aggregate, added to the gypsum content of Portland and slag binders.

SEM-EDS analyses were also conducted on formulated mortars for mineralogical observations (Fig. 4). As observed in Fig. 2, CSH mineral phases are well-formed in all mortars and no differences can be visually noticed

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

between any of the formulations. Minerals composing the initial aggregates are included within amorphous CSH, such as massive crystals of calcite (Fig. 4c). In addition, hydrates resulting from cement curing detected by XRD analysis are confirmed with SEM. Thin hexagonal portlandite crystals fill some microscopic pores in reference mortars (Fig. 4a and 4b). In fact, portlandite is expected to have mostly precipitated and grown in void volume after 28 days of curing. Less crystallized portlandite can be observed in R-PC mortars with probable entangled minerals (Fig. 4e and 4f). Alumina ferric oxide monosulfate phases (AFm) are also spotted with SEM-EDS, under particular hexagonal imbricated phases in reference mortars (Fig. 4d), but none in either raw or weathered mortars. In fact, after 28 days of curing time ettringite tends to be replaced by AFm phases when the ratio of calcium sulfate to tri-calcium aluminate is low, whereas when this ratio is higher, ettringite is unlikely to convert to AFm (Bapat, 2012). However, CSH phases covered with ettringite needles were observed in weathered mortar, and also in raw mortars despite the fact that those minerals were not detected by XRD. In this case, weathered aggregate contributes an extra content of gypsum (Table 2), and raw aggregate contains amorphous sulfides that are easily oxidizable to sulfates during curing (Couvidat et al., 2015). Hence, numerous sulfate phases were detected in raw mortars through XRD, but minerals were poorly identified (Table 4) (Matschei et al., 2007).



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

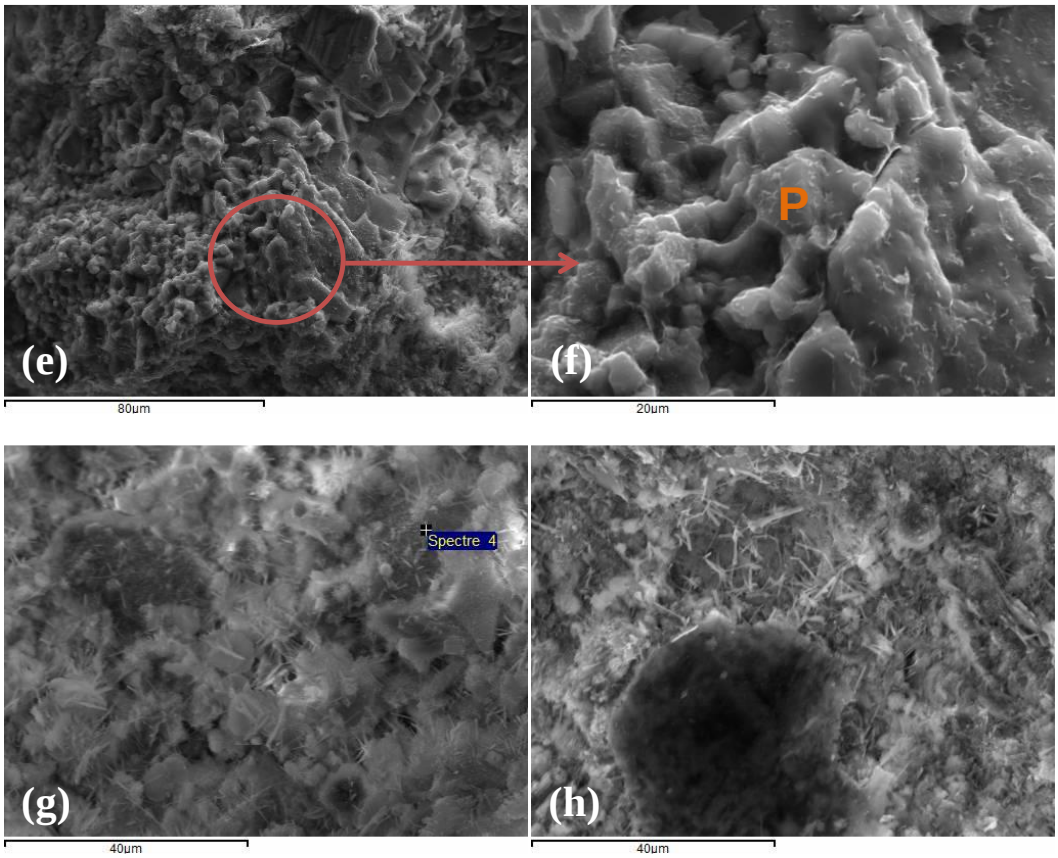


Fig. 4. SEM-EDS with back-scattered electron analysis images of formulated mortars at 28 days : S-PC sample showing a hole filled with thin hexagonal portlandite (P) crystals (a, b), S-PC sample with calcite (Ca) covered with CSH phases (c), S-PC sample with probable AFm hexagonal imbricated phases (d), R-PC sample showing probable entangled portlandite (P) (e, f), and CSH phases and probably ettringite needles on R-PCS sample (g) and W-PC sample (h).

3.4.3 Thermal analysis

CSH as a gel undergoes an endothermic dehydration reaction over an extended range of temperature, usually starting from 50°C up to 300°C in some cases, making it hard to distinguish from other reactions on DTA-DSC graphs (Fig. 5). The first endothermic peak between 50°C and 150°C can be attributed to the dehydration of CSH, and to ettringite when a DTA peak A is present around 100°C (Gabrovšek et al., 2006; Sha et al., 1999). Yet, it appears that ettringite is mostly present in W-PC mortars, and to a lesser extent in R-PC, but very little in S-PC although the endothermic reaction is significant in the three mortars. Therefore, a major contribution to the endothermic reaction may come from CSH gels in all mortars. An endothermic peak B is also observed in the three mortars around 470°C, and can be attributed to the dehydroxylation of portlandite. The intensity of this reaction decreases in the following order of samples: S-PC > W-PC > R-PC. This is in accordance with XRD analysis (Table

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

4), as Portlandite is detected in weathered and reference mortars, although some entangled portlandite is observed in R-PC mortars with SEM-EDS analysis (Fig. 4). Then, two strong endothermic peaks C and D are mostly present in R-PC and W-PC mortars, due to the carbonates in aggregates, calcite and dolomite. In S-PC, this peak C is almost nonexistent and comes from poorly crystallized carbonates minerals. Between 250°C and 600°C, an exothermic deformation of the DSC curve is observed in R-PC mortar, and to a lesser extent in W-PC mortar. This peak corresponds to the calcination of the remaining organic matter, which was also observed with chemical TOC analysis.

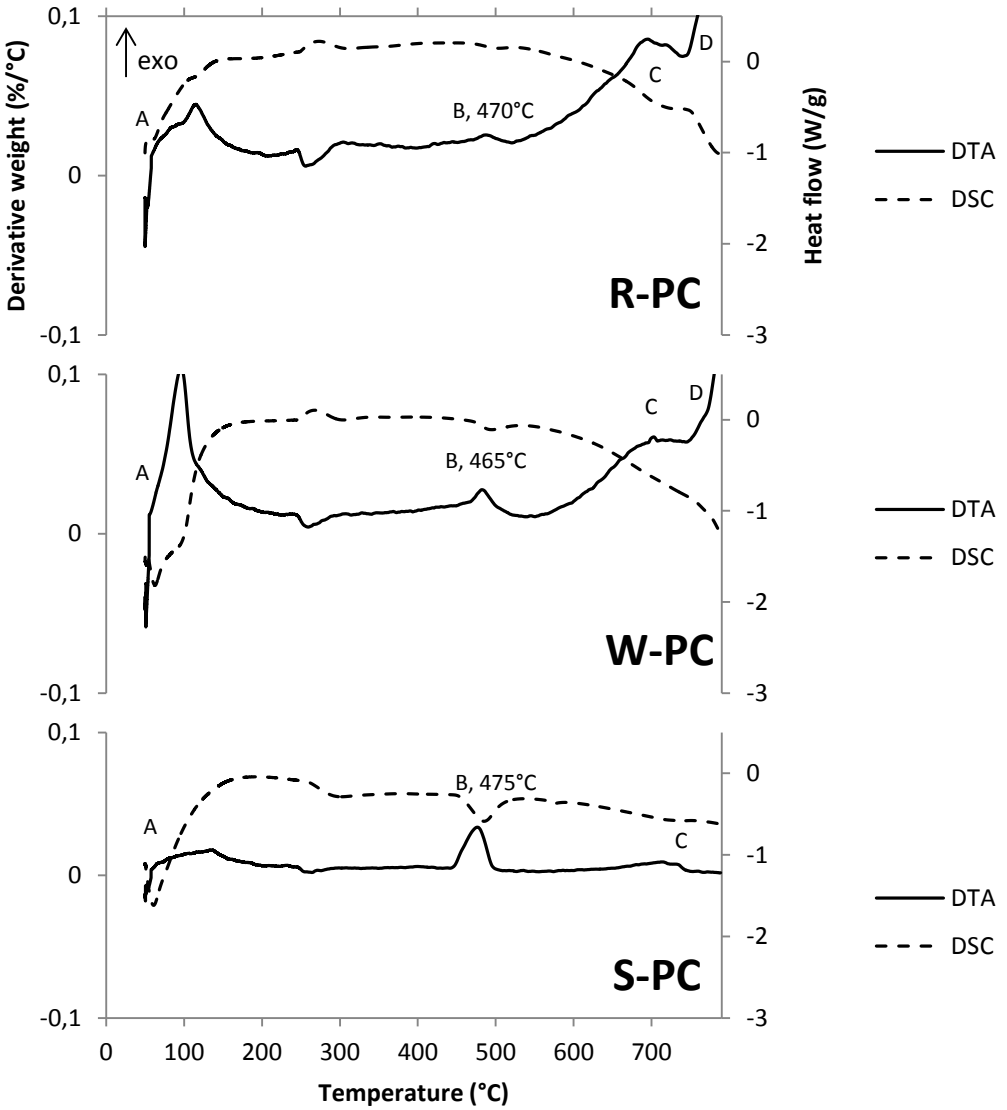


Fig. 5. DTA-DSC spectra of R-PC, W-PC and S-PC mortars at 28 days.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

3.4.4 Porewater analysis

Analysis of porewater extracted from the mortars confirms the occurrence of soluble sulfates, particularly in weathered sediment mortars (Fig. 6). After a short curing period, sulfates are up to 7000 mg/L in W-PC and W-PCS, whereas in R-PC and R-PCS, concentrations are lower down to 1000 mg/L, and between 100 and 200 mg/L for reference mortars. At 28 days, sulfate concentrations in porewater decreased for all mortars to 2500-2800 mg/L for W-PC and W-PCS, and 300-600 mg/L for R-PC and R-PCS. For both raw and weathered mortars, sulfate concentrations reached 800-1000mg/L. In reference mortars, these concentrations did not exceed 200 mg/L. The high concentration of sulfates in weathered mortar porewater agrees with the occurrence of ettringite after 28 days of curing, preventing the formation of AFm phases. In raw mortars, the increase observed between 28 and 90 days might be the result of sulfide oxidation.

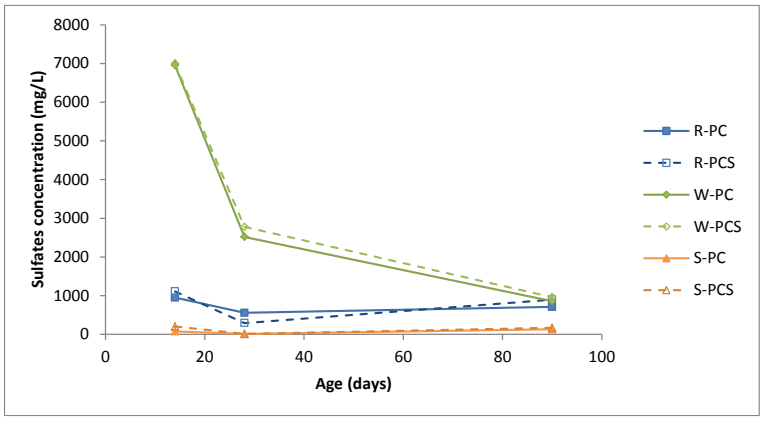


Fig. 6. Sulfate concentration evolution in mortar porewater of total sediment and reference sand at 14, 28, and 90 days of curing time.

Moreover, pH measured in the porewater of mortars was between 12.2 and 12.7 over the whole curing range. Basicity marginally increased in the porewater of all the samples at 28 days of curing time (increase of about 0.1-0.2 unit). No particular acidification was observed, despite the pHs of reference mortars being slightly higher at 14 and 90 days of curing time than those of weathered and raw mortars.

4. Discussion

Technical requirements for the reuse of sediments as an aggregate in cemented mortars will vary depending on the intended use. In this study, the mortars were formulated for a general use for non-structural purposes, such as a cemented slab. Two different reuse management strategies for dredged sediment were assessed. Total sediments were formulated so that the whole sediment undergoes a valorization, whereas the processed sediments aimed to reuse the

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

coarse fraction while reducing the amount of contaminated waste to be processed. The fine fraction is the most contaminated part of both weathered and raw sediments, and will require a proper management, although the three metals followed in this study are far more concentrated in this fraction for weathered sediments (Table 3). Hence, the size cut-off at 80 µm was chosen to maximize metal removal in accordance with the results of the granulometric content analysis.

A considerable difference in mechanical strength was observed between mortars using total and processed sediments as aggregates and reference mortars on one hand, and between mortars with total sediments and processed sediments on the other hand (Fig 1). The impact of the desliming process is noticeable, as shown by the difference in UCS between mortars formulated with total and processed sediments. At 28 days, the UCS of mortars with total sediments ranged between 2.0 to 2.9 MPa, whereas with processed sediments it ranged between 4.1 and 9.0 MPa. At 90 days, the UCS of mortars with total sediments increased up to 3.6 MPa, whereas with processed sediments it increased up to 11 MPa, even though it remained less than half the resistance of reference mortars. The sieving treatment efficiently improved the mechanical performances of mortars formulated with sediments as aggregates.

Few studies have particularly assessed the mechanical behavior of mortars in which 100% of sand was replaced by dredged sediments, for valorization purposes. Similar strengths were observed for total sediments, in highly similar operational conditions. Yan & al. replaced 100% of sand by coarser sediment in mortars with 25% of cement. The water demand was noticeably higher, with a W/C of 2.6. As a result, the UCS of the mortars reached 2.5 MPa (Yan et al., 2014). When the cement percentage was increased to 33% and the W/C ratio kept low, close to 0.6, replacing 100% of the sand by coarse sediment resulted in a higher mechanical strength. With sediments originating from different sources, the UCS reached between 18 to 29 MPa (Ben Allal et al., 2011). To maintain a low W/C, the authors added a plasticizer. Lower mechanical performances are also obtained when lower quantities (60-70%) of fine sediments are substituted in mortars, with a lower cement proportion of 15-20%, even if the W/C is kept low at close to 0.6. In this case, the UCS reached 1.2-2.1 MPa (Wang et al., 2015). However, for a non-structural purpose such as a pavement base, mechanical requirements are not high. For example, the compressive strength required for controlled low-strength material to make a durable pavement base is between 2.8 and 8.3 MPa (Ramme, 2005).

Mechanical strength comes foremost from the formation of cemented products. The use of marine dredged sediments as aggregates, compared to technical sand, may alter the hydrating processes. Organic matter is especially known to be a component of sediment that can interfere with the hydration process of cement (Tremblay et al., 2002). It was demonstrated that the most acid fraction in particular avoids the formation of CSH phases by decreasing the pH of porewater. However, although about 6 wt.% of TOC were quantified in raw and weathered sediments (Table 2) and the presence of organic matter was confirmed in formulated mortars by thermal analysis (Fig. 5), SEM-EDS

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

observations highlighted that CSH phases are well formed in all the samples analyzed (Fig. 2, Fig. 4). Besides, no acidification was observed in the porewater of mortars. Thus, mineralogy does not explain the degraded mechanical performance of mortars using sediments as aggregates compared to reference mortars.

Porosimetry analysis revealed that the total porosity of mortars formulated with total sediments is higher than the one of mortars formulated with processed sediments, the latter being close to reference mortars, between 15 and 25% (Fig. 3). Substantial porosity was observed elsewhere for total solidified sediments, varying with the cement proportion and the type of storage (air or mold) (Boutouil and Levacher, 2001). When this porosity is high, mechanical performances are heavily impacted (Fig. 7). Another study on solidified sediments observed that the increase in total pore area and average pore diameter are linearly correlated with the decrease in compressive strength (Wang et al., 2015).

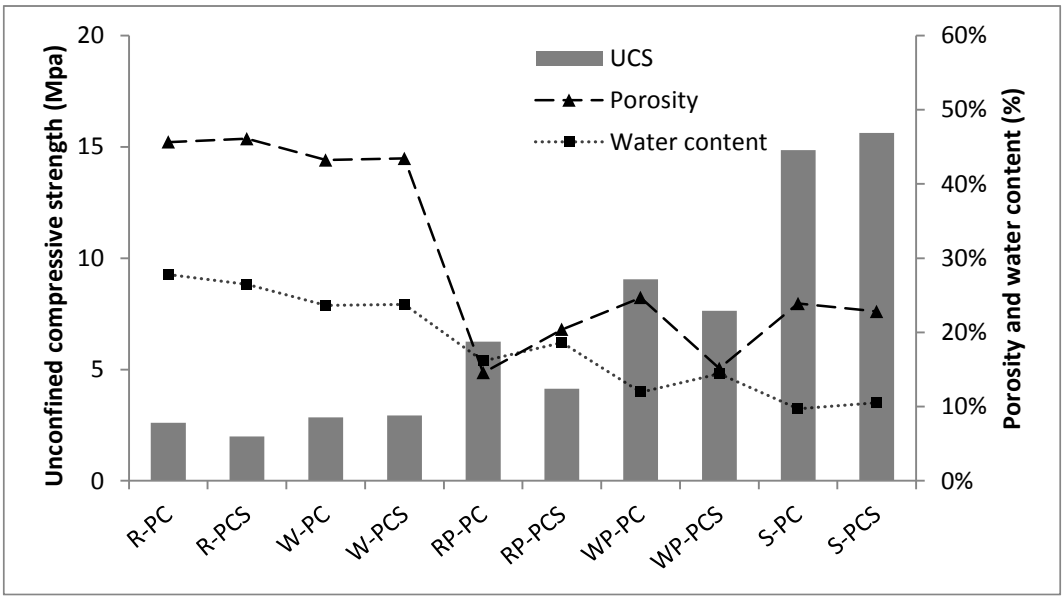


Fig. 7. UCS resistance of total and processed mortars linked to porosity and water content at 28 days of curing time.

Porosity is linked to initial factors of formulation, in particular to water demand, visible through the W/C ratio. In fact, the major part of total porosity is constituted by macropores and mesopores, and comes mainly from water loss upon heating (Paria and Yuet, 2006). Consequently, global porosity usually increases with the W/C ratio. The aggregate used for the formulation may partly influence the water demand, depending on its mineralogical constitution. High concentrations of organic matter and clays, as are usually found in dredged sediments, increase the water demand. In addition to the impact of acid organic matter on CSH formation, humic substances are particularly hydrophilic. Furthermore, organic matter is able to form a very porous aggregate with fine

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

particles, especially clays, and hydrophilic properties lead to retention of 20 times their volume in water (Rekik and Boutouil, 2009).

In the present study, water content decreased when mechanical performances increased (Fig. 7). The removal of fine particles also removed clays and organic matter (according to previous SEDIGest results, OM set preferentially in the fine fraction <100 µm), reducing the porosity from 41-44% to 15-25%. Still, the mechanical performances of mortars with processed sediments are still lower than those of reference mortars. However, a mechanical strength up to 8 MPa enables non-structural applications.

The fineness of sediments could be a problem in the formulation of cemented mortars by replacement of sand. But in contrast, the granulometric skeleton has to be complete to ensure the strength of mortars. Some authors propose to use DMS (dredged marine sand) as a corrector of the granulometric skeleton of coarser fractions(Limeira et al., 2011, 2010).

5. Conclusion

This work has aimed to assess the feasibility of reusing dredged sediments to fully replace sand in cemented mortars for use in non-structural applications, such as pavement base. It appears that full substitution of sand by fine total dredged sediments requires a substantial use of mixing water to maintain the workability of mortars. This has a major impact on the mechanical behavior, and strength is low compared to reference mortars. In fact, the substitution by processed sediments with 80µm size cutoff greatly improved the UCS. This treatment offers the possibility to achieve both the reusing of coarse fraction in sand substitution and to improve mechanical strength. Moreover, the use of slag to replace 80% of standard Portland cement has no substantial short-term effect on strength, although its use is highly recommended in aggressive environments and high sulfate contents to avoid sulfate attack (Rajasekaran, 2005). Cementitious mineral phases (portlandite, ettringite, AFm) were identified, and CSH in particular were well-formed in all mortars. Total porosity varied between mortars formulated with total and processed sediments, and the increase in porosity is linked to the decrease in UCS. This work falls within the sustainability recommendations of the European Union. The reuse of the coarser fraction is considered as a possible substitute of sand for non-structural applications in cemented mortars, whereas the smaller fine fraction could be reserved for treatment and storage.

6. Acknowledgments

The authors are grateful to the University of Quebec (UQAT) and the Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale (URSTM) for their support in the mineralogical and physicochemical analyses as well as mortar preparations and characterization. The authors' acknowledgments also go to EEDEMS (French research network on waste and polluted materials

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

management) for experimental support. Finally, the authors are grateful to the Région Rhône-Alpes and Université de Lyon for financial support.

7. References

Agostini, F., Skoczylas, F., Lafhaj, Z., 2007. About a possible valorisation in cementitious materials of polluted sediments after treatment. Cem. Concr. Compos. 29, 270–278. doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.11.012

Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F., 2014. A Review of Approaches and Techniques Used in Aquatic Contaminated Sediments: Metal Removal and Stabilization by Chemical and Biotechnological Processes. J. Clean. Prod. 86, 24–36. doi:10.1016/j.jclepro.2014.08.009

Bapat, J.D., 2012. Mineral Admixtures in Cement and Concrete. CRC Press.

Ben Allal, L., Ammari, M., Frar, I., Azmani, A., Clastres, P., Jullien, S., 2011. Stabilization of contaminated canal sediments. Eur. J. Environ. Civ. Eng. 15, 293–302. doi:10.1080/19648189.2011.9693323

Benzaazoua, M., Fall, M., Belem, T., 2004. A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. Miner. Eng. 17, 141–152. doi:10.1016/j.mineng.2003.10.022

Boutouil, M., Levacher, D., 2001. Étude expérimentale de la solidification d'une vase de dragage à base de ciments: évaluation de la porosité et de la structure poreuse après solidification. Mater. Struct. 34, 186–192. doi:10.1007/BF02480510

Bouzahzah, H., Califice, A., Benzaazoua, M., Mermillod-Blondin, R., Pirard, E., AusIMM, 2008. Modal analysis of mineral blends using optical image analysis versus X ray diffraction.

Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L., 2003. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. Sci. Total Environ. 301, 239–250. doi:10.1016/S0048-9697(02)00289-9

Calmano, W., Hong, J., Forstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Water Sci. Technol.

Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C., 2005. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. Mar. Pollut. Bull. 50, 504–511. doi:10.1016/j.marpolbul.2004.08.004

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cappuyns, V., Deweirt, V., Rousseau, S., 2015. Dredged sediments as a resource for brick production: Possibilities and barriers from a consumers' perspective. Waste Manag. 38, 372–380. doi:10.1016/j.wasman.2014.12.025

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. Geostand. Geoanalytical Res. 25, 187–198. doi:10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x

Casado-Martínez, M.C., Forja, J.M., DelValls, T. a., 2009. A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports. J. Hazard. Mater. 163, 1353–1359. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.106

Chatain, V., Benzaazoua, M., Loustau Cazalet, M., Bouzahzah, H., Delolme, C., Gautier, M., Blanc, D., de Brauer, C., 2013a. Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 51–59. doi:10.1007/s11356-012-1141-4

Chatain, V., Blanc, D., Borschneck, D., Delolme, C., 2013b. Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 66–74. doi:10.1007/s11356-012-1233-1

Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P., 2009. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. Waste Manag. 29, 390–403. doi:10.1016/j.wasman.2008.01.019

Chinchón, J., Ayora, C., Aguado, A., Guirado, F., 1995. Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability. Cem. Concr. Res. 25, 1264–1272.

Claff, S.R., Burton, E.D., Sullivan, L. a., Bush, R.T., 2010. Effect of sample pretreatment on the fractionation of Fe, Cr, Ni, Cu, Mn, and Zn in acid sulfate soil materials. Geoderma 159, 156–164. doi:10.1016/j.geoderma.2010.07.007

Couvidat, J., Benzaazoua, M., Chatain, V., Zhang, F., Bouzahzah, H., 2015. An innovative coupling between column leaching and oxygen consumption tests to assess behavior of contaminated marine dredged sediments. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 22, 10943–55. doi:10.1007/s11356-015-4323-z

Dalton, J.L., Gardner, K.H., Seager, T.P., Weimer, M.L., Spear, J.C.M., Magee, B.J., 2004. Properties of Portland cement made from contaminated

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

sediments. Resour. Conserv. Recycl. 41, 227–241. doi:10.1016/j.resconrec.2003.10.003

Dubois, V., Abriak, N.E., Zentar, R., Ballivy, G., 2009. The use of marine sediments as a pavement base material. Waste Manag. 29, 774–782. doi:10.1016/j.wasman.2008.05.004

Dubois, V., Zentar, R., Abriak, N.-E., Grégoire, P., 2011. Fine sediments as a granular source for civil engineering. Eur. J. Environ. Civ. Eng.

French Official Journal, 2006. Arrêté du 09/08/06 relatif aux niveaux 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 publié au JORF n°222 du 24 septembre 2006 page 14082 texte n°15.

Gabrovšek, R., Vuk, T., Kaučič, V., 2006. Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. Acta Chim. Slov. 53, 159–165.

Gardner, K.H., Tsiatsios, C.J., Melton, J., Seager, T.P., 2007. Leaching behavior of estuarine sediments and cement-stabilized sediments in upland management environments. Waste Manag. 27, 1648–1654. doi:10.1016/j.wasman.2006.09.002

Hamer, K., Karius, V., 2002. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. Waste Manag. 22, 521–530. doi:10.1016/S0956-053X(01)00048-4

Harvey, O.R., Harris, J.P., Herbert, B.E., Stiffler, E. a., Haney, S.P., 2010. Natural organic matter and the formation of calcium-silicate-hydrates in lime-stabilized smectites: A thermal analysis study. Thermochim. Acta 505, 106–113. doi:10.1016/j.tca.2010.04.007

Juhasz, A.L., Naidu, R., 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. Int. Biodeterior. Biodegrad. 45, 57–88. doi:10.1016/S0964-8305(00)00052-4

Lafhaj, Z., Samara, M., Agostini, F., Boucard, L., Skoczylas, F., Depelsenaire, G., 2008. Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. Constr. Build. Mater. 22, 755–762. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.01.023

Le Guyader, C., 2013. Enquête "Dragage 2010" - Synthèse des données. CETMEF, Margny Lès Compiègne.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Limeira, J., Agullo, L., Etxeberria, M., 2010. Dredged marine sand in concrete: An experimental section of a harbor pavement. Constr. Build. Mater. 24, 863–870. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.011

Limeira, J., Etxeberria, M., Agulló, L., Molina, D., 2011. Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand. Constr. Build. Mater. 25, 4165–4174. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.04.053

Lions, J., Guérin, V., Bataillard, P., van der Lee, J., Laboudigue, A., 2010. Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: field measurements and geochemical modeling. Environ. Pollut. 158, 2857–64. doi:10.1016/j.envpol.2010.06.011

Lions, J., van der Lee, J., Guerin, V., Bataillard, P., Laboudigue, a, 2007. Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: experiments and modelling. J. Soils Sediments 7, 207–215. doi:10.1065/jss2007.05.226

Lovley, D.R., Coates, J.D., 1997. Bioremediation of metal contamination. Curr. Opin. Biotechnol. 8, 285–289. doi:10.1016/S0958-1669(97)80005-5

Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., 2007. The AFm phase in Portland cement. Cem. Concr. Res. 37, 118–130. doi:10.1016/j.cemconres.2006.10.010

OSPAR commission, 2009. OSPAR guidelines for the management of dredged material.

Paria, S., Yuet, P.K., 2006. Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. Environ. Rev. 14, 217–255. doi:10.1139/a06-004

Rajasekaran, G., 2005. Sulphate attack and ettringite formation in the lime and cement stabilized marine clays. Ocean Eng. 32, 1133–1159. doi:10.1016/j.oceaneng.2004.08.012

Ramme, B.W., 2005. ACI 229R-99 Controlled Low-Strength Materials. Am. Concr. Inst. 99, 1–15.

Raudsepp, M., Pani, E., 2003. Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy. Environ. Asp. mine wastes. Mineral. Assoc. Canada Short Course 3, 165–180.

Rekik, B., Boutouil, M., 2009. Geotechnical properties of dredged marine sediments treated at high water/cement ratio. Geo-Marine Lett. 29, 171–179. doi:10.1007/s00367-009-0134-x

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Samara, M., Lafhaj, Z., Chapiseau, C., 2009. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. J. Hazard. Mater. 163, 701–710. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.153

Sha, W., O'Neill, E. a., Guo, Z., 1999. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. Cem. Concr. Res. 29, 1487–1489. doi:10.1016/S0008-8846(99)00128-3

Taylor, H.F.W., 1997. Cement Chemistry.

Tremblay, H., Duchesne, J., Locat, J., Leroueil, S., 2002. Influence of the nature of organic compounds on fine soil stabilization with cement. Can. Geotech. J. 39, 535–546. doi:10.1139/t02-002

Van Hullebusch, E.D., Lens, P.N.L., Tabak, H.H., 2005. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides. 3. Influence of chemical speciation and bioavailability on contaminants immobilization/mobilization bio-processes. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 4, 185–212. doi:10.1007/s11157-005-2948-y

Wang, D.X., Abriak, N.E., Zentar, R., Xu, W., 2012. Solidification/stabilization of dredged marine sediments for road construction. Environ. Technol. 33, 95–101. doi:10.1080/09593330.2011.551840

Wang, L., Tsang, D.C.W., Poon, C.-S., 2015. Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification. Chemosphere 122, 257–64. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.11.071

Xu, Y., Yan, C., Xu, B., Ruan, X., Wei, Z., 2014. The use of urban river sediments as a primary raw material in the production of highly insulating brick. Ceram. Int. 40, 8833–8840. doi:10.1016/j.ceramint.2014.01.105

Yan, D.Y.S., Tang, I.Y., Lo, I.M.C., 2014. Development of controlled low-strength material derived from beneficial reuse of bottom ash and sediment for green construction. Constr. Build. Mater. 64, 201–207. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.087

Young, R.A., 1993. The Rietveld method. Oxford University Press, NYC, NY, USA.

Zentar, R., Wang, D., Abriak, N.E., Benzerzour, M., Chen, W., 2012. Utilization of siliceous-aluminous fly ash and cement for solidification of marine sediments. Constr. Build. Mater. 35, 856–863. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.024

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Zoubeir, L., Adeline, S., Laurent, C.S., Yoann, C., Truc, H.T., Benoît, L.G., Federico, A., 2007. The use of the Novosol process for the treatment of polluted marine sediment. J. Hazard. Mater. 148, 606–612. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.029

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale – Synthèse et perspectives

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Synthèse

Les sédiments de dragage représentent un enjeu environnemental et industriel dans des installations au rôle économique majeur comme les ports maritimes ou les barrages hydroélectriques, pour nombre de pays à travers le monde et notamment la France. Leur qualité de réservoir final pour les contaminants favorise l'accumulation des polluants organiques et inorganiques. En particulier, les métaux traces peuvent interagir de multiples manières avec les composants des sédiments, favorisant leur immobilisation ou au contraire leur relargage. Dans ce contexte, les législations internationales et nationales durcissent les conditions de rejet dans l'environnement de ces matériaux une fois dragués. Une gestion à terre devient donc une nécessité, et confère de facto le statut légal de déchets aux sédiments de dragage. Ces déchets doivent ensuite être gérés, que ce soit à travers un traitement suivi d'un stockage, comme des déchets ultimes classiques, ou dans une filière de valorisation comme matières premières secondaires.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans une notion de développement durable, avec pour objectif d'apporter une contribution permettant de répondre à la problématique de la gestion des sédiments de dragage au travers d'un schéma favorisant leur valorisation dans le génie civil. En effet, les sédiments marins peuvent constituer un sable servant d'agrégats dans des formulations de mortiers avec des liants hydrauliques. Ces formulations pourront être adaptées pour des usages de mortiers non-structurants, tels que des chapes en mortier de ciment sur dalle de béton.

Nos recherches ont eu pour objectifs de décrire d'une part et de comprendre d'autre part les caractéristiques de ce sédiment de dragage stocké dans deux modes différents de conservation. En particulier, nous nous sommes attachés à évaluer la réactivité biogéochimique potentielle de ce sédiment. Enfin, la formulation avec des liants hydrauliques a été évaluée non seulement au niveau environnemental, mais aussi au niveau mécanique.

Des sédiments contaminés potentiellement réactifs

Les sédiments de dragage étudiés ont été stockés selon deux modes différents de conservation. Une première partie a été conservée dans des barils étanches sous 10 cm d'eau de mer à l'abri de la lumière à 4°C, afin de préserver au maximum les conditions anoxiques qui prévalent dans l'environnement marin. Il est appelé 'sédiment brut'. Le second a été stocké à l'extérieur sans précautions particulières dans des conditions oxiques, soumis aux aléas climatiques et à l'altération météorique, et est appelé 'sédiment vieilli'.

La caractérisation minéralogique de ces sédiments a montré que ceux-ci possèdent une composition minérale typique des sédiments marins. L'analyse par DRX des minéraux cristallisés démontre ainsi la présence importante de quartz, de minéraux alumino-silicatés (muscovite, chamosite, illite, kaolinite),

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

ainsi que de carbonates (dolomite et calcite) qui représentent à eux seuls 37 et 52 % de la MS du sédiment brut et du sédiment vieilli respectivement. La présence de sulfures de fer (pyrite FeS_2), minéral de soufre réduit, couramment rencontré dans les milieux anoxiques tels que les sédiments, est confirmée dans le brut et le vieilli à des teneurs de 3,4 %MS et 2 %MS, respectivement ; ainsi que de la chalcopyrite $CuFeS_2$ dans le sédiment brut. Une analyse microscopique (MET et MEB-EDS) de la minéralogie des deux sédiments a également fait apparaître la présence de pyrite framboïdale dans les deux sédiments, et de pyrrhotite dans le sédiment brut, que l'oxydation partielle a recouvert d'oxydes de Fe de type magnétite et/ou hématite ; des sulfures de Cu sont également détectés (chalcopyrite, covéllite, ou sulfure non déterminé $CuFe_4S_5$) ainsi que du Cu sous forme native. L'examen du contenu total élémentaire, après digestion acide des échantillons étudiés, met ainsi en lumière l'importante contamination inorganique représentée par le cuivre (1145 et 835 mg/kg MS, respectivement dans le brut et le vieilli), le plomb (760 et 1260 mg/kg), et le zinc (2085 et 2550 mg/kg). Il est intéressant de souligner que dans les échantillons étudiés, le Pb n'est retrouvé associé à aucune phase minérale, et le Zn est retrouvé associé au soufre, bien qu'aucune phase de sulfure de zinc, telle que la sphalérite (ZnS) n'ait été observée à la DRX, laissant présager qu'une partie des sulfures est sous une forme amorphe. Des produits d'oxydation des sulfures ont par contre été observés dans le sédiment vieilli, notamment la magnétite (1,1 %MS) et le gypse (5 %MS).

L'étude granulométrique souligne la prédominance d'une fraction fine dans les deux sédiments, puisque 44 et 48 % de la MS des sédiments brut et vieilli, respectivement, est composé de particules inférieures à 20 µm de diamètre. Celle-ci, de par sa composition minéralogique et chimique est plus susceptible de concentrer les cations métalliques (Eggleton and Thomas, 2004; Isaure et al., 2002). L'analyse granulochimique a permis de mettre en évidence que les trois métaux cibles, le Cu, le Pb et le Zn, sont bien concentrés dans cette fraction massique inférieure à 25 µm.

Une des particularités des sédiments par rapport à d'autres déchets comme les résidus miniers, les déchets de construction ou les mâchefers d'incinération, est la présence importante de matière organique. Dans les sédiments brut et vieilli, la matière organique est analysée par le biais du COT respectivement à des teneurs de 5,8 et 6,3 % MS. Elle contribue également en grande partie à la perte au feu à 550°C, qui est de l'ordre de 12,5 % MS pour le sédiment brut, et de 7,9 % MS pour le sédiment vieilli. La plus grande partie de la matière organique est souvent naturelle, issue de la décomposition des organismes végétaux ou animaux, mais une partie plus faible est anthropique et possède souvent des propriétés dangereuses pour l'environnement ou pour l'homme. C'est le cas des HAP issus des processus de combustion, dont la somme des 16 congénères considérés comme prioritaires est de 62 et 22 mg/kg en moyenne pour le brut et le vieilli respectivement ; les PCB également sont significativement présents dans les deux sédiments, avec en moyenne pour les 7 congénères réglementaires 0,97 et 1,14 mg/kg dans le brut et le vieilli respectivement. Enfin, les organoétains tels que le TBT et ses dérivés (MBT,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

DBT), issus des peintures antisalissures des bateaux, sont accumulés jusqu'à des concentrations de 65,5 mg/kg dans le sédiment brut, et de 5,9 mg/kg dans le sédiment vieilli.

Il apparait clairement de tous ces résultats que les conditions distinctes de stockage ont eu des impacts différents sur les deux sédiments. Le vieillissement à l'air libre en particulier permet à l'oxygène de s'infiltrer dans le sédiment lors de la diminution de la saturation en eau, et d'augmenter le potentiel d'oxydoréduction du milieu. Les phases sensibles à l'oxydation, comme la matière organique et les sulfures, peuvent alors réagir avec l'oxygène moléculaire de l'atmosphère et le consommer. Dans le cas de la pyrite, son oxydation nécessite des conditions d'humidité suffisantes et un oxydant tel que l'oxygène moléculaire (Éq. 1) (Lowson, 1982) :

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad \textbf{Eq. 1}$$

Les produits d'oxydation de la pyrite sont l'acide sulfurique H_2SO_4 et Fe^{2+}. Dans les environnements particulièrement riches en sulfures, l'acidité libérée auto-entretient la réaction d'oxydation en favorisant l'oxydation du fer ferreux relargué en fer ferrique Fe^{3+} par catalyse des bactéries ferro- et sulfooxydantes ; cela donne ainsi naissance au drainage minier acide (DMA) (Baker and Banfield, 2003; Blowes et al., 2003; Edwards et al., 2000; Mustin et al., 1992). Dans le cas des sédiments de dragage, la forte concentration en carbonates entraine un important pouvoir tampon limitant fortement ce phénomène comme observé dans les eaux de pores dont le pH se maintient autour de 7,5. Le potentiel de génération d'acidité découlant de l'oxydation des sulfures peut-être calculé par le PA, tandis que le potentiel de neutralisation est calculé par le PN. Les sédiments brut et vieilli possédant un PN supérieur de 7 à 10 fois au PA, ils ne sont donc pas susceptibles de générer d'acidité. Cette réaction de neutralisation qui suit l'oxydation des sulfures peut être caractérisée par une courbe d'oxydation-neutralisation typique des matériaux granulaires sulfurés, que l'on retrouve pour les deux sédiments (Benzaazoua et al., 2004). Les sulfates produits ont précipité en partie sous forme de gypse, suite à la neutralisation de l'acidité par les carbonates. Le fer forme des oxyhydroxydes, comme la goethite, la magnétite ou l'hématite, qui peuvent précipiter à la surface des sulfures et les protègent partiellement de l'oxydation par un phénomène de passivation (Chandra and Gerson, 2010; Jerz and Rimstidt, 2004; Nesbitt and Muir, 1998). De plus, une fois que les phases oxydables telles que les sulfures, ou la matière organique la plus labile, sont oxydées, elles libèrent les métaux qu'elles contiennent sous forme soluble dans les lixiviats ou les eaux de pores. Leur transfert dans le milieu environnant dépend essentiellement des conditions pH/Eh qui règnent au sein des sédiments (Calmano et al., 1993; Chatain et al., 2013b; Zoumis et al., 2001). Dans les sédiments de dragage, les métaux comme le Cu ou le Zn sont rapidement ré-adsorbés sur les oxydes de Fe/Mn ou par les complexes argilo-humiques (Caille et al., 2003; Lions, 2004; Stephens et al., 2001). Il est en effet observé que soumis à un test d'altération accéléré tel que les mini-cellules d'altération (MCA), les sédiments brut et vieilli ne relarguent que de faibles quantités en Cu (2,5 et 0,7 mg/kg cumulés,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

respectivement), en Pb et en Zn (0,5 mg/kg maximum en cumulé pour les deux sédiments). Ce phénomène se traduit également par une modification de la répartition des métaux dans les fractions granulométriques. En effet, le Cu, le Pb et le Zn se retrouve particulièrement concentrés dans la fraction inférieure à 25 µm dans le sédiment vieilli, alors qu'ils sont plus dispersés dans le sédiment brut.

La matière organique est également dépendante des conditions de stockage, puisqu'un important abattement des HAP est observé dans le sédiment vieilli (près de 70% de diminution), ainsi que des organoétains (près de 90% de diminution). Les PCB en revanche, contaminants organiques reconnus comme persistants, n'ont pas été dégradés dans le sédiment vieilli (Miller, 1982). La matière organique (MO) de manière générale est bien conservée dans le sédiment vieilli, comme le montre la stabilité du COT. C'est le fait d'une modification structurale importante qui transforme la MO en acides humiques complexes peu solubles et peu dégradables (Capel et al., 2006; Puget et al., 2000; Sutton and Sposito, 2005). Les substances humiques peuvent notamment se combiner avec les argiles pour former des complexes argilo-humiques (Rashid, 2012). Ces agrégats sont probablement ceux que l'on retrouve, agrégeant les différents minéraux entre eux dans le sédiment vieilli. Ils sont susceptibles d'offrir une autre forme de protection aux sulfures, ralentissant de fait l'oxydation qu'ils peuvent subir, et expliquant la présence de pyrites framboïdales pourtant particulièrement réactives.

La présence de sulfures métalliques dans les sédiments est cependant un élément préoccupant, du fait de leur réactivité dans des conditions partiellement saturées. Bien que partiellement protégés, ils peuvent être de nouveau réactivés par des modifications structurales ou chimiques du milieu. Les métaux associés aux sulfures, qu'ils soient précipités, co-précipités, ou adsorbés, peuvent alors être relargués de nouveau (Huerta-Diaz et al., 1998) ; ces métaux peuvent ensuite être transférés par la solution percolante dans le milieu récepteur ou être immédiatement ré-immobilisés dans le sédiment.

***

Afin d'évaluer ce comportement, nous avons cherché à développer un outil innovant permettant de tester le comportement réactif à l'oxydation d'un sédiment de dragage, en couplant un test de consommation d'oxygène à une colonne de lixiviation. En effet, la plupart des études dans la littérature se concentrent sur le comportement géochimique des sédiments, qu'ils évaluent à l'aide de tests de lixiviation, conformément aux législations en cours (Caplat et al., 2005; Chatain et al., 2013a; Chatain et al., 2013b; Guevara-Riba et al., 2004; Prokop et al., 2003; Sundaray et al., 2011). Pour ce faire, ces tests contrôlent la plupart des paramètres physico-chimiques dans les lixiviats comme le pH, le potentiel redox ou les concentrations des métaux traces et majeurs (Cappuyns and Swennen, 2008). L'ajout d'un dispositif évaluant l'oxygène ayant réagi avec le sédiment peut permettre une caractérisation plus fine de la réactivité d'un tel matériau. Ce test est adapté du domaine minier, où il était utilisé pour évaluer le potentiel du DMA et des techniques de restauration (Demers et al., 2009;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Elberling et al., 2003; Elberling and Nicholson, 1996; Mbonimpa et al., 2003; Ouellet et al., 2006). Il apparaît que, pour des matériaux assez fins comme les sédiments de dragage, la consommation d'oxygène est maximale pour un degré de saturation compris entre 60 et 90%. En effet, les sulfures sont réactifs à l'oxygène en présence d'eau (Éq. 1), mais si le milieu est trop saturé l'oxygène diffuse mal, tandis que si la saturation est trop basse, l'eau est moins disponible et la réactivité chute (Ouangrawa et al., 2009). De plus, la consommation d'oxygène ne se produit que durant quelques minutes une fois le pilote fermé, probablement du fait d'une moindre concentration de sulfures que dans les résidus miniers. Le calcul de la réactivité est donc réalisé sur la base des deux premières minutes. Enfin, la matière organique est également susceptible d'intervenir dans le processus de consommation, dépendamment de sa maturité et de sa réactivité.

L'essai de consommation d'oxygène est réalisé systématiquement une dizaine de jours après la lixiviation, afin d'atteindre un degré de saturation d'environ 75%. Le test du sédiment vieilli montre que la consommation d'oxygène est effective et importante dans les premières semaines de l'essai, supérieure à 100 mol(O_2)/m^2/s entre la 2éme et la 8éme semaine de test. Puis, une diminution rapide et progressive de la consommation d'oxygène est ensuite constatée autour de la 12éme semaine jusqu'à atteindre 0 à partir de la 20éme semaine, bien que le degré de saturation reste constant autour de 65-70%. Les lixiviations sont réalisées toutes les 2 semaines durant toute la durée de l'expérience, soit 28 semaines, et la qualité des lixiviats est analysée à chaque fois. Le milieu est bien tamponné par les carbonates comme observé plus tôt, puisque le pH des lixiviats est stable autour de 7,5. Les conditions sont oxydantes, avec un POR oscillant autour de +500 mV/ESH durant les 7 premiers cycles, puis diminuant brutalement en chutant au 8éme cycle à +275 mV/ESH, oscillant jusqu'à la fin du test autour de +370 mV/ESH. Ce comportement est associé à un relargage important de sulfates pendant les 7 premiers cycles de lixiviation, avec des teneurs dans les lixiviats entre 800 et 1200 mg/kg MS, correspondant à un épuisement du stock de soufre de près de 11% en 14 semaines. Après cette période, les relargages de sulfates se stabilisent autour de 400 mg/kg MS. Dans le même temps, la concentration moyenne en Ca dans les lixiviats passe de 250 à 130 mg/kg MS après le 7éme cycle, tandis que le relargage de Mg diminue continuellement, passant de 150 mg/kg MS au début du test à un relargage résiduel de 25 mg/kg MS pendant les 7 derniers cycles.

Ce couplage entre le test de consommation d'oxygène et la colonne de lixiviation permet de mettre en évidence la probable oxydation des sulfures qui intervient surtout durant la première phase du test. Malgré leur relative stabilité apportée par leur agrégation et leur recouvrement partiel par les produits d'oxydation, observée initialement lors de l'étude minéralogique, il apparaît que cette réactivité peut être réactivée par des modifications structurelles comme un échantillonnage, un déplacement, une modification des conditions environnantes. La consommation d'oxygène est ici attribuée à l'oxydation des sulfures, bien que la MO constitue une phase importante des sédiments. L'impact de la MO est considéré comme mineur par rapport aux sulfures sur une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

courte période de temps, comme l'indique le COD qui atteint un plateau après la deuxième lixiviation. En effet, avec le temps la MO labile réagit et se dégrade ou forme de nouveaux composés plus stables, en particulier les substances humiques qui peuvent produire avec les argiles des complexes argilo-humiques (Mtambanengwe et al., 2004; Puget et al., 2000) ; ceux-ci sont stables, peu réactifs, et constituent des phases réactives vis-à-vis des contaminants inorganiques (Rashid, 2012).

En revanche, comme attendu, le sédiment ne génère pas d'acidité du fait de sa composition carbonatée induisant un PN élevé. L'acidité qu'entraîne l'oxydation des sulfures est immédiatement neutralisée par les carbonates (calcite et dolomite) ; ces réaction peuvent être observées par une courbe typique d'oxydation-neutralisation entre les sulfates et les cations neutralisants Ca et Mg (Mn est aussi considéré dans le domaine minier, mais il reste en dessous des limites de détection dans les lixiviats).

Dans un second temps, l'oxydation des sulfures diminue comme indiqué par la chute de la consommation d'oxygène autour de la 14éme semaine. Les causes identifiées précédemment peuvent intervenir, et en particulier la précipitation en surface des sulfures des produits d'oxydation tels que les oxydes et oxyhydroxydes de Fe ou des précipités de sulfates (phénomène de passivation) (Chandra and Gerson, 2010; Jerz and Rimstidt, 2004; Nesbitt and Muir, 1998). Cependant, il a été observé au démontage de la colonne que la couche supérieure du sédiment était indurée ; ce phénomène rappelle en pédologie le durcissement des sols appelé « hardpan », et qui est retrouvé par exemple dans les parcs à résidus miniers sulfurés (Blowes et al., 1991; Graupner et al., 2007). La présence d'argiles favorise le phénomène, et il est vraisemblable que ce durcissement limite la pénétration de l'oxygène dans la colonne, en cohérence avec la diminution observée du POR. Cependant, les sulfates sont toujours relargués dans les eaux de lixiviation. A la suite de la diminution de l'oxydation des sulfures, le gypse, qui est présent en quantité non négligeable avec près de 5 %MS selon la DRX, peut commencer à se dissoudre. En effet, cette réaction libère également dans les lixiviats des ions calcium et sulfates. La dissolution du gypse était auparavant probablement inhibée, en grande partie par la compétition des ions libérés par les réactions d'oxydation-neutralisation (Tanji, 1969; Visconti et al., 2010) ; quand l'oxydation des sulfures diminue, la concentration en ions Ca et sulfates diminue également et la dissolution du gypse devient la réaction majoritaire libérant ces ions dans les eaux percolantes.

En ce qui concerne les métaux traces, le Zn semble être le seul dont le comportement peut être attribué en partie aux sulfures, puisqu'il est plus fortement relargué durant les 8 premiers cycles, avec une concentration en moyenne autour de 0,35 mg/kg MS, qui diminue autour de 20 mg/kg MS jusqu'à la fin du test. La minéralogie a montré par cartographie des rayons X que le Zn était en partie associé au S mais pas à l'O, bien que la sphalérite ZnS ou d'autres sulfures de zinc n'aient été détectés, ainsi qu'aux agrégats argilo-humiques. En effet, le Zn est connu pour avoir des affinités avec les phyllosilicates, les carbonates et la MO (Chatain et al., 2013b; Isaure et al., 2005; Sauvé et al.,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

2000). Le Cu quant à lui est lixivié à des concentrations de 0,2 mg/kg MS en début d'essai, mais les concentrations dans les éluats diminuent tout au long du test jusqu'à atteindre 0,02 mg/kg MS. Il est couramment associé à la MO et aux sulfures, mais la chalcopyrite n'ayant pas été détectée dans le sédiment vieilli, le Cu est probablement associé plutôt aux complexes argilo-humiques (Caplat et al., 2005; Förstner et al., 1981). Enfin, le Pb n'est pas observé dans les lixiviats.

***

Le dispositif de lixiviation des sédiments couplé à la mesure de la consommation d'oxygène a permis d'étudier le comportement géochimique des sédiments, et le test de consommation d'oxygène d'apporter des précisions sur leur réactivité globale. Seulement, l'oxydation des sulfures, comme la pyrite, dans des conditions abiotiques est supposée être cinétiquement lente (Wang et al., 2007). Celle-ci est connue pour être favorisée voire catalysée par l'activité bactérienne, qui elle-même dépend de la disponibilité en espèces de fer et de soufre, ainsi que de carbone (Lors et al., 2004; Nordstrom et al., 2015). D'ailleurs, l'abattement observé dans les composés organiques comme les HAP, ou organométalliques comme les organoétains, est le fruit d'une activité microbiologique autochtone intense (Johnsen et al., 2005; Juhasz and Naidu, 2000; Straube et al., 2003). En ce qui concerne le fer, dans les conditions pH/Eh du test de lixiviation, celui-ci est supposé se trouver précipité sous la forme de $Fe(OH)_3$, ce qui explique qu'il n'est que peu détecté dans les lixiviats. Mais le fer est l'un des principaux moteurs de la catalyse bactérienne, puisque celle-ci réside dans l'entretien de la réaction par régénération des ions fer ferriques Fe^{3+}, qui à leur tour oxydent les sulfures (Nordstrom and Southam, 1997). Cette réaction se passe essentiellement à pH acide (< 4). En effet, le pH va influencer directement l'activité et le développement des bactéries, qui à leur tour vont avoir une influence sur d'autres paramètres physico-chimiques, et en particulier le pH et le POR.

La catalyse microbienne de l'oxydation des sulfures en milieu aérobie à des pH acides est bien documentée, notamment dans le domaine des résidus miniers où le DMA est un problème environnemental majeur (Baker and Banfield, 2003; Johnson, 1998; Schippers et al., 1996; Wielinga et al., 1999). Ces organismes chimiolithoautotrophes sont principalement des bactéries acidophiles ferrooxydantes ou sulfooxydantes comme *Acidithiobacillus ferrooxydans* et *thiooxidans*. Seulement, les sédiments marins sont souvent tamponnés à un pH circumneutre par les carbonates, ce qui n'empêche pas la lixiviation des métaux et l'oxydation des sulfures (Lions et al., 2010; Moses and Herman, 1991). L'impact des bactéries dans ces conditions est plus méconnu ; des pH entre 4,5 et 8,0 peuvent également stimuler la croissance et l'activité de bactéries sulfooxydantes modérément acidophiles ou neutrophiles (Emerson and Floyd, 2005; Leduc et al., 2002). Ces communautés n'ont pas d'action catalytique mais participent à diminuer le pH, qui en atteignant une valeur minimale peut activer les communautés acidophiles exerçant une activité catalytique (Nordstrom and Southam, 1997).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

A notre connaissance, peu de recherches ont porté sur l'impact des bactéries aérobies autochtones sur la réactivité de sédiments contaminés (Lors et al., 2004; Sabra et al., 2011). Cet aspect est souvent mis de côté à cause de sa complexité, bien que les bactéries jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques comme celui du carbone, du phosphore, de l'azote ou du soufre. Ainsi, après avoir mis en place un outil permettant d'élucider la réactivité géochimique d'un sédiment de dragage, nous avons voulu tenter d'en étudier la composante microbiologique d'un point de vue qualitatif.

L'influence des populations bactériennes sur le pH et le POR a été étudiée à l'aide d'un test simple utilisé lui aussi dans le domaine des rejets miniers (Ouangrawa 2007, Zagury et al. 1997). Trois communautés ont été ciblées pour leur impact sur l'oxydation des sulfures : les bactéries acidophiles ferrooxydantes (AFO), les bactéries acidophiles sulfooxydantes (ASO), et les bactéries neutrophiles sulfooxydantes (NSO). La communauté des bactéries NSO est celle qui a joué un rôle-clé dans le cas des sédiments de dragage évalués. Pour les deux sédiments, le pH des échantillons non-stérilisés a diminué de 7 à 4 pour le brut et 5 pour le vieilli. L'acidité libérée est donc suffisante pour combattre le pouvoir-tampon, en dépit du PN élevé garanti par les carbonates et calculé pour les sédiments. A partir d'un pH de 4,5-5,0, leur activité a toutefois semblé réduite. En effet, le pH optimal de croissance pour les bactéries de cette communauté est de 5,9-9,0 tandis qu'elles sont capables d'acidifier le milieu jusqu'à des pH de 4,6 à 4,0 (Chen and Lin, 2001; Ouangrawa, 2007). Cette acidification n'a pas été accompagnée de modifications du POR. En théorie, suite à cette baisse de pH, les bactéries ASO peuvent prendre le relais et continuer la baisse du pH, mais dans notre cas cette communauté est apparue comme inactive dans les deux sédiments. En ce qui concerne les bactéries AFO, les seules à pouvoir catalyser la réaction d'oxydation puisqu'elle régénère le Fe^{3+}, elles n'ont eu d'impact que sur le sédiment brut. En effet, dans le sédiment vieilli, le pH a augmenté très rapidement à 7,0 vraisemblablement du fait du pouvoir tampon des carbonates. Dans le sédiment brut, même si l'acidification est en partie géochimique, la communauté des bactéries AFO a causé la diminution du pH jusqu'à 2,5, mais pas au-delà. Le pH a été maintenu à cette valeur tout au long de l'expérience. De plus, le POR s'est retrouvé significativement augmenté de 30 à 100 mV/ESH par rapport aux échantillons abtiotiques. Il est intéressant de souligner que les contenants du sédiment brut arboraient une couleur orangée, indiquant certainement la présence d'un précipité à base de fer comme le $Fe(OH)_3$.

Le sédiment brut, conservé sous eau, est donc le plus réactif puisqu'il est impacté à la fois par les bactéries AFO et NSO. L'évaluation de l'activité des bactéries sulfato-réductrices (BSR) a également montré qu'elles étaient présentes et actives dans le sédiment brut ($5,78 \times 10^2$ cellules/g de sédiment), mais pas dans le sédiment vieilli. Ces bactéries jouent un rôle essentiel dans la formation des sulfures par sulfato-réduction dans les sédiments marins, et dans la mobilité des métaux puisqu'ils peuvent ensuite précipiter/co-précipiter sous forme de sulfures métalliques. Bien qu'elles constituent des organismes anaérobies stricts, les BSR ont des mécanismes de défense efficaces pour

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

survivre temporairement dans des environnements oxiques (Dolla et al., 2006). Ainsi, pour des sédiments récemment sortis de l'eau et stockés à l'air libre, un effet « réversible » de formation de sulfures métalliques limitant la mobilité des métaux pourraient intervenir si le sédiment était replacé dans des conditions anoxiques.

En dehors de l'effet de catalyse de l'oxydation des sulfures que peuvent apporter les bactéries ferrooxydantes, l'impact majeur des microorganismes dans les sédiments marins est potentiellement la baisse du pH, qui lui dépend également du contenu en carbonates des sédiments (potentiel de neutralisation). La présence d'un tampon des carbonates maintenant la neutralité du pH n'empêche pas la lixiviation des métaux traces (Lions et al., 2010) ; nous avons de plus observé en calculant les métaux simultanément extraits aux AVS que ceux-ci sont très susceptibles d'être mobilisés par l'acidité. Les bactéries NSO jouent ainsi un rôle probable dans ces phénomènes en participant à la diminution du pH, ce qui peut favoriser la remise en solution des métaux disponibles. La réactivité biogéochimique de ces sédiments, et en particulier du sédiment brut, amène ainsi à envisager l'application d'un traitement afin de limiter les risques de relargage.

Gestion par traitement et valorisation

Dans l'optique d'une gestion durable, l'application d'un traitement est examinée ici afin d'une part de réduire le risque de contamination que peut représenter le sédiment, en particulier sous sa forme brute et donc proche de son état en sortie d'eau, et d'autre part afin de d'envisager à terme la valorisation du sédiment. Parmi les procédés existants, certains sont spécfiques à des industries pré-existantes, comme la fabrication de ciment ou de briques à partir de sédiments (Cappuyns et al., 2015; Dalton et al., 2004; Hamer and Karius, 2002; Lafhaj et al., 2008; Samara et al., 2009; Xu et al., 2014). Ces solutions, bien qu'intéressantes, demandent à ce que le tissu industriel local soit adapté, ou de l'adapter à l'usage. Il n'est pas possible, pour des raisons de coûts, de transporter des sédiments de dragage sur de longues distances. Ainsi, pour un usage non-spécifique, c'est-à-dire qui ne s'inscrit pas dans un usage industriel local bien établi, il est nécessaire d'envisager une solution qui puisse être adoptée dans différents contextes. La formulation des sédiments en mortiers cimentés permet un usage relativement large dans des ouvrages de génie civil non-structurant, comme par exemple des chappes sur dalle de béton. Cette solution possède l'avantage de pouvoir être déployée dans de nombreux contextes lorsque le choix des filières est limité. De plus, la stabilisation-solidification à base de liants hydrauliques est reconnue comme un traitement efficace des sédiments contaminés par des métaux traces (Chen et al., 2009; Paria and Yuet, 2006).

Dans ce type de traitement, le choix des liants peut être important, et dépend de l'usage envisagé pour le mortier, ainsi que des conditions dans

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

lesquelles on souhaite l'employer. Le ciment Portland (CEM I) permet d'envisager des usages classiques, ainsi que de tester la résistance de ces formulations avec un liant courant. Nous avons également envisagé une composition cimentaire plus adapté aux caractéristiques de notre granulat, à savoir les sédiments marins. La présence de sulfures pouvant s'oxyder dans le sédiment brut, et de sulfates dans le sédiment vieilli sous forme de gypse, peut faire craindre une attaque sulfatique post-durcissement causant lorsqu'elle a lieu la ruine du composite qui les renferment. L'attaque sulfatique est une réaction intrinsèque de fragilisation du béton qui apparaît lors de la formation d'ettringite secondaire à partir de sulfates disponibles dans les eaux interstitielles. De plus, la particularité des sédiments marins par rapport à un autre déchet comme un sol ou des rejets miniers, c'est sa composition riche en chlorures. En tenant compte de ces caractéristiques particulières de notre granulat (sédiments marins), nous avons également décidé d'envisager une formulation de ciment Portland et de laitier de haut-fourneau (*slag*) dans des proportions massiques 20/80, ce qui correspondrait selon les normes françaises à un ciment CEM III/B assorti des caractéristiques ES (pour travaux en Eaux à haute teneur en Sulfates, ou SR pour '*sulfate resisting*' selon les normes européennes) pour sa résistance particulière vis-à-vis des sulfates limitant le phénomène d'attaque sulfatique, et PM (ciment Prise Mer) pour la possibilité offerte par sa résistance aux chlorures de l'employer dans des ouvrages en bord de mer (Rajasekaran, 2005). Ensuite, les sédiments ont été préalablement séchés, et formulés intégralement en substitution du sable, et des échantillons de référence ont été réalisés avec un sable d'usage courant.

De ces mélanges, il apparaît que le processus de cimentation est correctement réalisé puisque visuellement à l'échelle microscopique les phases de type C-S-H, les principaux hydrates du ciment formant un réseau de gel donnant ses caractéristiques mécaniques aux bétons et mortiers, sont bien formées à la fois dans les mortiers de référence et dans les mortiers formulés avec les sédiments. En revanche, la microstructure des mortiers de sédiments montre une porosité totale très élevée de 41-44 %, bien supérieure à celle des mortiers de référence qui est d'environ 22-23 %. La taille des pores est également plus élevée, avec une plus grande quantité de pores dépassant 0,4 µm, tel que montré par la microporosimétrie au Hg.

D'un point de vue minéralogique, les mortiers sont majoritairement formés des phases qui composent les agrégats utilisés, comme la calcite présente à de fortes concentrations dans les mortiers à base de sédiments (entre 52 et 55 %MS), et dans une moindre mesure dans les mortiers de référence (environ 3-4 %MS). Parmi les phases néoformées détectées, la plupart des hydrates cimentaires sont présents, comme la portlandite, l'ettringite ou les monosulfoaluminates (AFm), mais pas dans tous les mortiers. Les mortiers de sédiment brut (R-PC et R-PCS) ne présentent aucune de ces phases, du moins à la DRX. Les observations MEB montrent un peu de portlandite amorphe, ainsi que de l'ettringite. La présence très faible, voire l'absence des sulfoaluminates peut être due au fait que les eaux de pore ne contenaient plus assez de sulfates, ayant probablement précipités préalablement sous forme de ferrinatrite puisque

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

cette phase apparait dans les mortiers à des teneurs de 3,2 à 4 %MS. L'analyse des eaux porales, en particulier à 14 jours puisque l'ettringite se forme dès les premières heures après la gâchée, montre une concentration substantielle de sulfates pour les mortiers R-PC et R-PCS, mais bien inférieure de 7 fois à la concentration en sulfates dans les mortiers de sédiment vieilli (W-PC et W-PCS) qui présentent entre 2 et 4 %MS d'ettringite à la DRX. On observe par ailleurs que le gypse présent à l'origine dans le sédiment vieilli ne l'est plus une fois formulé, certainement dissous puis précipité sous forme d'ettringite. La portlandite est majoritairement détectée dans les mortiers de référence (S-PC et S-PCS), à des concentrations entre 5,1 et 5,3 %MS, et dans une moindre mesure dans les mortiers W-PC et W-PCS avec 1,2 à 1,8 %MS. Cette analyse est corroborée par l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle et (ATG-ATD), qui donne l'ordre suivant en terme de quantités : S-PC > W-PC > R-PC. La portlandite se développe en particulier dans les trous laissés par les bulles d'air, comme on peut l'observer par microscopie électronique ; ces observations permettent également d'examiner ce qui semble être des cristaux hexagonaux imbriqués d'AFm dans les mortiers de référence. Cette phase se forme par suite de la dissolution de l'ettringite dans les eaux de pore après 3 à 4 semaines de cure. Cependant, la concentration en AFm doit être trop faible pour être observée par DRX. La matière organique, présente dans les sédiments, est également retrouvée dans les mortiers, comme l'attestent l'analyse calorimétrique, avec la déformation exothermique entre 250 et 600 °C pour les mortiers des deux sédiments, et l'analyse infra-rouge, avec de nombreuses bandes d'absorption (bande des groupements hydroxyles à 3400 cm^{-1}, pics multiples des alkyles à 2870 et 2935 cm^{-1}, bande des alcènes à 1660 cm^{-1}). La MO peut interférer dans le processus de cimentation, soit en retardant la prise en formant une couche protectrice autour des grains de ciment, soit en perturbant la formation des phases de type C-S-H par acidification du milieu (Harvey et al., 2010; Paria and Yuet, 2006). Il apparaît de ces observations minéralogiques qu'aucune phase porteuse de métaux n'est détectée, hormis des traces de chalcopyrite.

Les eaux porales ont été analysées durant le temps de cure, afin de pouvoir fournir des informations sur les modifications s'opérant dans les mortiers. Le pH est globalement très basique, entre 12,2 et 12,7, comme attendu. La disparité en terme de phases sulfatées apparaît ici, puisque les mortiers W-PC et W-PCS ont des concentrations élevées en sulfates dans les eaux porales à 14 jours (7000 mg/L), qui diminuent ensuite fortement à 28 jours (3000 mg/L), tandis que dans les sédiments R-PC et R-PCS les concentrations ne dépassent pas 1000 mg/L, et 200 mg/L dans les mortiers de référence. Ces teneurs importantes en sulfates dans le sédiment vieilli peuvent expliquer la présence d'ettringite dès 28 jours de cure dans les mortiers W-PC et W-PCS. On observe également que dans ces conditions de basicité, le cuivre est dissous de façon notable dans les eaux des pores extraites des mortiers à base de sédiments. Les concentrations mesurées dépassent quasiment toujours 10 mg/L pour les mortiers R-PC et R-PCS, et même 35 mg/L pour W-PC et W-PCS. En théorie, le Cu forme principalement l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ dans ces conditions pH/Eh (Pourbaix et al., 1963), composé dont la solubilité est négligeable dans l'eau

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

pure mais élevée dans les milieux aqueux basiques. Ainsi, le Cu doit former des complexes avec des ligands organiques ou inorganiques, qui doivent modifier sa mobilité. L'analyse du plomb dans les eaux porales montre en revanche que celui-ci est retrouvé dans tous les mortiers, y compris de références, à des concentrations inférieures à 2 mg/L qui décroissent jusqu'à atteindre 0 mg/L à 90 jours de cure. Le zinc quant à lui n'est pas détecté dans les eaux de pore.

Nous avons voulu effectuer une évaluation environnementale de ces formulations, afin d'étudier le comportement des mortiers lorsqu'ils sont mis en contact avec l'eau et le relargage éventuel de métaux. Deux essais permettant d'étudier la lixiviation des éléments et leurs cinétiques ont été utilisés : le test de lixiviation en monolithe (TLM), et le test en mini-cellules d'altération (TMCA).

Les cellules d'altération constituent un dispositif lixiviant agressif, puisque le matériau à tester est broyé grossièrement, puis soumis à des cycles alternant humidification et séchage pendant 2 mois. L'analyse du pH des lixiviats montre globalement deux comportements, entre les mortiers de sédiments, et les mortiers de référence. Le pH diminue jusqu'à un pH pseudo-stationnaire de 7,5-8 dans les deux types de mortiers, mais dans le cas des mortiers de référence, la dissolution de la portlandite ralentit probablement cette diminution en maintenant le pH autour de 12 durant les 6 premiers cycles de lixiviation (Chatain et al., 2013a; Peyronnard et al., 2009). D'ailleurs, le relargage de Ca dans ces mortiers diminue ensuite fortement après les 6 premiers cycles. Les C-S-H également peuvent se dissoudre ensuite, participant ainsi au relargage observé de silicium. Dans les mortiers de sédiments, il n'y a pas de diminution notable dans le relargage de calcium, qui atteint près de 6000 mg/kg en cumulé à la fin du test, et qui provient probablement de la dissolution des carbonates. Le soufre est l'autre élément relargué à des concentrations importantes dans les mortiers de sédiments, dépassant pour la plupart les 4000 mg/kg cumulé. Dans les conditions oxydantes du test, le POR passe de 200 mV/ESH dans les premières lixiviations à 500 mV/ESH à la fin, le soufre est majoritairement sous forme de sulfates. Celui-ci provient certainement de la dissolution de la ferrinatrite pour les mortiers R-PC et R-PCS, et de l'ettringite pour les mortiers W-PC et W-PCS. Il est également probable que les sulfates soient les produits de l'oxydation des sulfures présents dans les sédiments.

En ce qui concerne les métaux, le cuivre est relargué de façon notable dans les mortiers de sédiments puisque des concentrations cumulées de 20 à 30 mg/kg sont déterminées dans les lixiviats, mais sa cinétique de lixiviation diminue dès le 4ème cycle jusqu'à être presque nulle autour du 30ème jour. Cette cinétique est à mettre en regard de ce qui a été observé avec le pilote de lixiviation. Elle est assez similaire en termes de quantités relarguées pour le sédiment vieilli, même si dans le cas du pilote la lixiviation du Cu continue même à de faibles concentrations, alors que dans les mortiers, celle-ci atteint un palier. Le Pb est lui détecté dans les lixiviats de tous les mortiers. Les concentrations cumulées atteignent entre 0,7 et 1,7 mg/kg pour les mortiers de sédiments, et 0,4 mg/kg pour les mortiers de référence, mais un palier est également atteint dès 40 jours. Cette présence de Pb dans les références est due à la composition des ciments, qui incluent souvent des métaux tels que Pb, Ni ou

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Zn. De plus, la faible sensibilité de la XRF explique pourquoi nous n'avons pas détecté ce métal durant l'analyse du ciment Portland et du laitier. A contrario, le Zn est bien fixé puisqu'il n'est quasiment pas retrouvé dans les lixiviats, alors que dans le cas du pilote de lixiviation, ce métal était relargué de manière importante (entre 0,2 et 0,4 mg/kg MS à chaque lixiviation) et continue. On observe donc une diminution de la lixiviation du zinc, et du cuivre dans une moindre mesure, mais une remise en solution limitée du Pb qui s'arrête au 40 ème jour.

Le TLM est un test conservant l'intégrité structurelle des mortiers. A travers les lixiviations successives que subissent des échantillons monolithiques de mortiers, dont le temps de contact à chaque lixiviation augmente de façon exponentielle, on peut évaluer la mobilité des éléments chimiques ainsi que déduire de la cinétique le mécanisme qui prévaut à leur libération. Le comportement des mortiers est globalement similaire en ce qui concerne le pH qui reste fortement basique tout au long du test, avec un pH en début de test de 11,8 qui augmente jusqu'à 11,9-12,7. Vis-à-vis du potentiel d'oxydoréduction, le comportement des mortiers n'est pas linéaire puisque le POR se maintient autour de 550 mV/ESH durant les 6 premières lixiviations, avant de chuter plus ou moins brutalement à 250 et 330 mV/ESH. Même si le renouvellement de l'eau pour les lixiviations rapporte de l'oxygène dans le système, il est intéressant de souligner que ces baisses n'interviennent que pendant les 2 lixiviations les plus longues, soit un temps de contact de 20 et 28 jours. On peut aussi supposer qu'une action bactérienne de type fermentation puisse intervenir, ou une consommation chimique de l'oxygène dissous. Les éléments majeurs tels que le Ca et le S sont relargués continuellement, probablement contrôlés par la diffusion dans les mortiers. La portlandite est une source de calcium probable pour les mortiers de référence et pour les mortiers W-PC et W-PCS, tandis que les C-S-H sont également susceptibles d'être relargués, ce qui corrobore la présence de silicium dans les lixiviats de tous les mortiers. De même que dans les tests en MCA, le soufre est ici considéré majoritairement sous forme de sulfates. Ces sulfates proviennent de la ferrinatrite et de l'ettringite pour les mortiers de sédiments, et les faibles quantités relevées dans les lixiviats des références doivent provenir de la dissolution de sulfoaluminates formés.

Le Cu est continuellement relargué durant le TLM, sans ralentissement jusqu'à la fin du test, atteignant 3,3 mg/L en concentrations cumulées pour les mortiers W-PC et W-PCS. Cela signifie donc qu'il diffuse dans les mortiers depuis les phases les plus accessibles, jusqu'à épuisement. Si l'on compare ces quantités à celles qui ont été lixiviées lors des tests en MCA, on s'aperçoit qu'elles sont inférieures de près d'un ordre de grandeur pour les TLM. On peut supposer que le cuivre ayant atteint un palier dans les tests en MCA, il devrait être lixivié dans des quantités du même ordre à terme dans les TLM, mais sur une période de temps beaucoup plus grande. D'un autre côté pour le Pb, les quantités cumulées durant les 64 jours de la lixiviation atteignent 0,2 mg/L pour les mortiers de référence, et 0,5 mg/L pour les mortiers de sédiments, ce qui est de 2 à 3 fois inférieur aux concentrations dans les tests en MCA (7 fois dans le cas particulier du mortier W-PC). En revanche, la cinétique de lixiviation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

semble amorcer un ralentissement notable en fin de test. Le Zn, de manière similaire aux MCA, n'est quasiment pas détecté dans les lixiviats des TLM, et est considéré comme bien fixé dans la matrice cimentaire.

Dans l'optique d'une valorisation future, nous avons cherché à qualifier ces relargages en termes de quantités, afin de conclure sur l'innocuité des formulations proposées. Pour ce faire, les concentrations de Cu et de Pb dans les eaux de lixiviation des TLM ont été comparées aux valeurs-seuils de 2011 pour l'eau potable de l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS). Pour le Cu, le guide préconise de ne pas dépasser 2 mg/L, et pour le Pb 0,01 mg/L. Dans le cas du Cu, cette valeur n'est dépassée dans aucun cas, même après 28 jours de contact. En revanche, pour le Pb, tous les mortiers, y compris les références, dépassent de plusieurs fois cette valeur. Il est cependant intéressant de remarquer que pour des temps de contact assez courts (< 5 jours), les concentrations en Pb pour les mortiers de sédiments sont du même ordre que celles des références. De plus, après la 7ème lixiviation, les quantités de Pb dans les lixiviats diminuent notablement. Ainsi, dans la mesure où même les références dépassent ces valeurs-seuils, il est difficile de considérer les mortiers de sédiments comme plus polluants.

***

D'un point de vue environnemental, cette première étude autorise donc de poursuivre dans le développement de cette filière, afin d'envisager non plus seulement une stabilisation, mais une valorisation. Pour cela, l'étude des performances mécaniques est nécessaire. De ce point de vue, les mortiers dont les sédiments substituent intégralement le sable s'avèrent peu résistants puisque la résistance en compression à l'UCS ne dépasse pas 4 MPa en fin de cure (90 jours), là où les références dépassent 17 MPa. Cet écart dans la résistance mécanique ne provient pas d'une différence de formation des hydrates cimentaires responsables de la solidité des mortiers, puisque les C-S-H en particulier ont été observés dans tous les mortiers. En revanche, comme révélé par l'étude de la microporosité, les mortiers de sédiments ont une porosité totale 2 fois plus élevée que celle des références. Une porosité élevée est associée à de mauvaises performances mécaniques (Boutouil and Levacher, 2001; Wang et al., 2015). Cette porosité est fortement associée à la demande en eau initiale, qui a été ajustée pour travailler avec une consistance ('*slump*') constante au cône d'Abrams. On observe ainsi que pour les mélanges de sable et de ciment, le ratio eau/ciment (E/C) est inférieur à 1, alors que pour les mélanges de sédiments celui-ci est compris entre 2,1 et 2,5. Cette eau est ensuite retrouvée dans les mortiers après le cassage, et forme la majeure partie des macropores et mésopores après évaporation (Paria and Yuet, 2006).

Le contenu en eau après cassage à 28 jours des mortiers de sédiment est de 20 à 25 % tandis que celui des mortiers de référence est d'environ 10%. La raison principale à l'origine de cette différence dans la demande en eau est la composition de l'agrégat utilisé. La présence importante de la MO, et des fines d'argiles, augmente la demande en eau. La MO humique est fortement hydrophile et forme des agrégats poreux avec les particules fines comme les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

argiles. Ceux-ci peuvent alors retenir jusqu'à 20 fois leur volume en eau (Rekik and Boutouil, 2009). Ces particules sont principalement situés dans les fractions fines du sédiment, < 64 µm voire < 25 µm. Ainsi, un traitement consistant à enlever la fraction fine du sédiment (*« déshlamage »*) peut être envisagé pour améliorer les performances mécaniques des mortiers.

La granulochimie a également été utilisée pour choisir un seuil de coupure permettant d'enlever la partie la plus importante de la contamination. Dans le cas du sédiment brut, la proportion des métaux dans la fraction 0 – 80 µm est à peu près équivalente à la proportion massique de cette fraction dans tout le sédiment, mais pour le sédiment vieilli, les métaux sont beaucoup plus concentrés dans cette fraction. Il a donc été décidé de couper à 80 µm, afin d'envisager une fraction grossière plus faiblement contaminée qui serait valorisée en mortiers cimentés, et une fraction fine contaminée qui suivrait une seconde filière de traitement, valorisée comme correcteur granulométrique par exemple (Limeira et al., 2010; Limeira et al., 2011), ou en stockage. L'application de ce traitement a ainsi permis de baisser fortement la demande en eau, proche de celle des mortiers de référence, le contenu en eau à 12 – 18 %, et la porosité totale jusqu'à 15 – 25 %. Ces résultats sont suivis d'une bonne amélioration des performances mécaniques puisqu'à 90 jours les mortiers de sédiment brut traité ont ainsi atteint 6,3 et 7,8 MPa, alors que les mortiers de sédiment vieilli traité ont atteint 10,5 et 11 MPa.

On peut donc conclure que sur la période de temps étudiée, soit 90 jours, l'utilisation de la fraction grossière est tout à fait réutilisable pour la mise en place d'ouvrages non-structurants, tels que des chapes sur dalle de béton. En revanche, s'interroger sur la durabilité des mortiers formulés s'avère intéressant du fait des concentrations en sulfates présentes dans les sédiments, et dans les mortiers, ainsi que celles en sulfures potentiellement réactifs. La diminution de sulfates dans les eaux porales des mortiers de sédiments, en particulier vieilli, indique que ceux-ci ont certainement précipité. Cela est lié à la formation importante d'ettringite primaire (non nuisible) dans les mortiers de sédiment vieilli, et à la formation de ferrinatrite selon la DRX pour les mortiers de sédiment brut. Le risque futur peut venir de la dissolution de ces phases, qui précipiteraient pour former de l'ettringite secondaire, ou du gypse, causant une diminution des performances mécaniques par attaque sulfatique (Rajasekaran, 2005). Ainsi, même si l'utilisation de laitier de haut fourneau dans les mélanges n'a pas montré d'impact particulier sur les performances mécanique ou environnementale, il permet d'éviter à plus long terme l'apparition de ce problème, et augmente ainsi la durabilité potentielle de ces mortiers.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Perspectives

Cette thèse s'est focalisée sur un schéma de gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé, depuis son dépôt à terre jusqu'à sa valorisation. Plusieurs aspects ont été étudiés, allant de sa composition minéralogique, sa réactivité biogéochimique et l'évaluation environnementale du composite à base des sédiments et de liants hydrauliques, jusqu'à sa valorisation potentielle. De nombreuses perspectives peuvent ainsi être envisagées, tant dans la continuité de ce travail que dans des aspects parallèles, ou plus globaux.

Au niveau de la caractérisation, il apparaît que la matière organique joue un rôle important dans les sédiments de dragage. Sa réactivité est au cœur de la problématique des sédiments puisqu'elle est en interaction tant avec les minéraux qu'avec les éléments traces métalliques. Une première approche pourrait être d'envisager l'extraction et le fractionnement des matières humiques. L'étude des différentes fractions permettrait d'approfondir leur affinité avec les cations métalliques, que ce soit par simple analyse élémentaire, ou par fragmentation à la spectrométrie de masse (MS/MS). Une seconde approche serait d'étudier plus finement la MO relarguée lors des tests de lixiviation, en effectuant différentes filtrations afin de prendre également en compte la fraction particulaire, ainsi que la fraction colloïdale. Ces différentes filtrations pourraient ensuite être suivies d'une analyse poussée par HPLC-MS.

La spéciation des métaux en général peut également être affinée, pour déterminer la spéciation précise du cuivre, du plomb et du zinc dans la matrice. Cela pourrait se faire par l'utilisation de techniques plus précises (mais plus complexes) comme l'analyse par ionisation secondaire associée à un spectromètre de masse à haute résolution (nanoSIMS), ou l'analyse spectrométrique d'absorption des rayons X (EXAFS). Cette dernière technique demande en revanche d'avoir une bonne connaissance sur les phases recherchées, pour pouvoir comparer à des échantillons purs des composés recherchés (standards). L'avantage de ces techniques, hormis la bonne résolution, serait également de pouvoir analyser des échantillons qui ne sont pas cristallisés. Ce qui permettrait de compléter des techniques comme la DRX couramment utilisée.

Sur la réactivité du sédiment, l'utilisation des mini-cellules d'altération pourrait être une voie intéressante pour étudier des changements de spéciation, l'évolution de la minéralogie, la dégradation de la matière organique. Le sédiment subirait une altération dans des conditions que l'on contrôle, proches de celles d'une bioremédiation, et l'analyse avant/après de paramètres tels que la minéralogie, les phases porteuses des métaux ou la répartition granulochimique permettrait, avec une étude des lixiviats, de mieux caractériser son évolution et sa réactivité. Ce test pourrait de plus être couplé avec des lixiviations à pH ou POR différents, de type ANC.

Concernant le dispositif mis au point dans ce doctorat couplant lixiviation en colonne et test de consommation d'oxygène, plusieurs pistes de développement ont été envisagées. La partie la plus souvent ignorée concernant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

la réactivité d'un matériau comme les sédiments est l'espace gazeux. Le test de consommation d'oxygène vient pallier ce manque en offrant une information supplémentaire fortement reliée à cette réactivité. Mais d'autres gaz pourraient être suivis par l'ajout d'une instrumentation suivant la concentration des gaz dans l'espace de tête, comme le CO_2, le H_2S ou le CH_4. Leur suivi pourrait offrir de nouveaux paramètres à relier à l'évolution du matériau. Egalement, dans la même optique, l'ajout de capteurs pour instrumentaliser la colonne et automatiser les mesures serait à envisager. Des informations sur le degré de saturation, le pH ou le POR dans la colonne, voire à plusieurs étages, pourraient être des informations précieuses pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

Il serait également intéressant de réaliser une modélisation hydrogéochimique de la colonne de lixiviation, tenant compte des épisodes d'oxydation des sulfures. L'intérêt serait de coupler à la fois la réactivité de la matrice, par la modélisation géochimique, et les spécificités de la colonne et du transport des éléments dans le flux de lixiviation, par la modélisation hydrodynamique. Ce modèle pourrait ainsi offrir des informations supplémentaires sur le fonctionnement de la colonne et compléter l'évaluation environnementale sur les aspects changement d'échelle et prédiction.

Concernant les tests d'impact de la réactivité biogéochimique des bactéries aérobies sur le pH et le POR, les protocoles pourraient être modifiés pour évaluer directement le relargage des métaux, voire d'ions importants comme les sulfates. Il serait intéressant de réaliser un bilan de matière après les tests, ou tout du moins d'analyser par DRX les sédiments ayant subi ces protocoles pour quantifier les phases formées, et les phases consommées.

D'autres traitements que la stabilisation/solidification aux liants hydrauliques pourraient être envisagés, mais certains traitements plus spécifiques, et donc potentiellement plus efficaces, demanderaient une connaissance extrêmement fine de la spéciation et de la répartition des métaux. C'est le cas en particulier de la flottation, dont le principe repose sur l'hydrophobicité de composés d'intérêt, utilisée dans le domaine de la métallurgie par exemple pour isoler les sulfures. Cette technique a été appliquée avec succès sur des sédiments de dragage dont les métaux cibles étaient bien liés aux sulfures (Cauwenberg et al., 1998a; Cauwenberg et al., 1998b; Palakkeel veetil et al., 2012). Des essais préliminaires n'ont, dans notre cas, pas donné de bons résultats à cause de la présence extrêmement importante de mousse. L'attrition pourrait également être envisagée, ayant donné de bons résultats par ailleurs (Pétavy et al., 2009).

Les usages envisagés des sédiments de dragage contaminés, que ce soit la valorisation de la fraction grossière, la S/S du sédiment entier, le traitement et le stockage ou la valorisation de la fraction fine, pourraient faire l'objet de scénarios pour des ACV, qui seraient ensuite comparés à des scénarios classique du type rejet en mer, ou stockage en décharge. De ce fait, le coût global de ces différentes techniques pourrait être comparé, non seulement d'un point de vue économique, puisque le coût d'un stockage s'étale dans la durée avec la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

nécessité de contrôler et retraiter les lixiviats, mais aussi d'un point de vue écologique avec par exemple le coût d'un rejet en mer. Les solutions de valorisation représentent certainement une solution viable sur le long terme, puisqu'elles permettent de limiter l'accumulation de déchet ultime, mais aussi de limiter l'utilisation de ressources naturelles.

Cependant, dans certains cas la valorisation de déchets ou de matériaux potentiellement contaminés peut rencontrer un certain scepticisme de la part du public (Cappuyns et al., 2015). Que ce soit dans un ouvrage public, ou pour la commercialisation de produits fabriqués à partir d'anciens déchets, la barrière psychologique peut être un frein au développement de ces solutions. D'une part le déchet est associé dans nos esprits à quelque chose d'usé, de mauvaise qualité, et en fin de vie. C'est notre habitude de consommateur qui nous dicte de préférer un produit « neuf ». Pourtant, certaines techniques sont rentrées dans nos habitudes telles que le recyclage du papier, du verre ou de l'aluminium, autant de secteurs où la pédagogie à force de patience a su être efficace. D'autre part, la notion de « contaminé » ou de « pollué » génère un imaginaire négatif, chargé par un lourd tribut hérité de nombreuses catastrophes sanitaires, industrielles et écologiques. Ces considérations sont à même d'inquiéter tout citoyen concerné par l'environnement, et qui plus est son environnement immédiat. Et c'est cette inquiétude, nécessaire parce qu'elle répond à la juste interrogation citoyenne, qui demande un réel effort de pédagogie pour montrer les qualités de tels projets, et expliquer les questionnements en suspens, les points de débat, ainsi que les enjeux auxquels ils répondent. Cette transmission est le devoir de tout scientifique, et elle en constitue probablement la perspective la plus réjouissante et la plus enrichissante.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Références

Baker BJ, Banfield JF. Microbial communities in acid mine drainage. FEMS Microbiology Ecology 2003; 44: 139-152.

Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais AM, Archambault M. Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environmental Geology 2004; 46: 1086-1101.

Blowes DW, Ptacek CJ, Jambor JL, Weisener CG. 9.05 - The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In: Holland HD, Turekian KK, editors. Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, 2003, pp. 149-204.

Blowes DW, Reardon EJ, Jambor JL, Cherry JA. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. Geochimica et Cosmochimica Acta 1991; 55: 965-978.

Boutouil M, Levacher D. Étude expérimentale de la solidification d'une vase de dragage à base de ciments: évaluation de la porosité et de la structure poreuse après solidification. Materials and Structures 2001; 34: 186-192.

Caille N, Tiffreau C, Leyval C, Morel JL. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. Science of The Total Environment 2003; 301: 239-250.

Calmano W, Hong J, Förstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Technische Universität Hamburg-Harburg, 1993.

Capel EL, de la Rosa Arranz JM, González-Vila FJ, González-Perez JA, Manning DAC. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the Atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. Organic Geochemistry 2006; 37: 1983-1994.

Caplat C, Texier H, Barillier D, Lelievre C. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. Marine Pollution Bulletin 2005; 50: 504-511.

Cappuyns V, Deweirt V, Rousseau S. Dredged sediments as a resource for brick production: Possibilities and barriers from a consumers' perspective. Waste Management 2015; 38: 372-380.

Cappuyns V, Swennen R. The Use of Leaching Tests to Study the Potential Mobilization of Heavy Metals from Soils and Sediments: A Comparison. Water, Air, and Soil Pollution 2008; 191: 95-111.

Cauwenberg P, Verdonckt F, Maes A. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. Science of The Total Environment 1998a; 209: 113-119.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Cauwenberg P, Verdonckt F, Maes A. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions. Science of The Total Environment 1998b; 209: 121-131.

Chandra AP, Gerson AR. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. Surface Science Reports 2010; 65: 293-315.

Chatain V, Benzaazoua M, Loustau Cazalet M, Bouzahzah H, Delolme C, Gautier M, et al. Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. Environmental Science and Pollution Research 2013a: 1-9.

Chatain V, Blanc D, Borschneck D, Delolme C. Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. Environmental Science and Pollution Research 2013b: 1-9.

Chen Q, Tyrer M, Hills CD, Yang X, Carey P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. Waste Management 2009; 29: 390-403.

Chen S-Y, Lin J-G. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. Chemosphere 2001; 44: 1093-1102.

Dalton JL, Gardner KH, Seager TP, Weimer ML, Spear JC, Magee BJ. Properties of Portland cement made from contaminated sediments. Resources, conservation and recycling 2004; 41: 227-241.

Demers I, Bussière B, Mbonimpa M, Benzaazoua M. Oxygen diffusion and consumption in low-sulphide tailings covers. Canadian Geotechnical Journal 2009; 46: 454-469.

Dolla A, Fournier M, Dermoun Z. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. Journal of Biotechnology 2006; 126: 87-100.

Edwards KJ, Bond PL, Druschel GK, McGuire MM, Hamers RJ, Banfield JF. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. Chemical Geology 2000; 169: 383-397.

Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. Environment International 2004; 30: 973-980.

Elberling B, Balić-Žunić T, Edsberg A. Spatial variations and controls of acid mine drainage generation. Environmental Geology 2003; 43: 806-813.

Elberling B, Nicholson RV. Field determination of sulphide oxidation rates in mine tailings. Water Resour. Res. 1996; 32: 1773-1784.

Emerson D, Floyd MM. Enrichment and Isolation of Iron-Oxidizing Bacteria at Neutral pH. Methods in enzymology 2005; 397: 112-123.

Förstner U, Calmano W, Conradt K, Jaksch H, Schimkus C, Schoer J. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Universitätsbibliothek der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Hamburg-Harburg, 1981.

Graupner T, Kassahun A, Rammlmair D, Meima JA, Kock D, Furche M, et al. Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany). Applied Geochemistry 2007; 22: 2486-2508.

Guevara-Riba A, Sahuquillo A, Rubio R, Rauret G. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. Science of The Total Environment 2004; 321: 241-255.

Hamer K, Karius V. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. Waste Management 2002; 22: 521-530.

Harvey OR, Harris JP, Herbert BE, Stiffler EA, Haney SP. Natural organic matter and the formation of calcium-silicate-hydrates in lime-stabilized smectites: A thermal analysis study. Thermochimica Acta 2010; 505: 106-113.

Huerta-Diaz MA, Tessier A, Carignan R. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. Applied Geochemistry 1998; 13: 213-233.

Isaure M-P, Laboudigue A, Manceau A, Sarret G, Tiffreau C, Trocellier P, et al. Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ-PIXE, μ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 2002; 66: 1549-1567.

Isaure M-P, Manceau A, Geoffroy N, Laboudigue A, Tamura N, Marcus MA. Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. Geochimica et Cosmochimica Acta 2005; 69: 1173-1198.

Jerz JK, Rimstidt JD. Pyrite oxidation in moist air. Geochimica et Cosmochimica Acta 2004; 68: 701-714.

Johnsen AR, Wick LY, Harms H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. Environmental Pollution 2005; 133: 71-84.

Johnson DB. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. FEMS Microbiology Ecology 1998; 27: 307-317.

Juhasz AL, Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. International Biodeterioration & Biodegradation 2000; 45: 57-88.

Lafhaj Z, Samara M, Agostini F, Boucard L, Skoczylas F, Depelsenaire G. Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. Construction and Building Materials 2008; 22: 755-762.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Leduc D, Leduc LG, Ferroni GD. Quantification of bacterial populations indigenous to acidic drainage streams. Water, air, and soil pollution 2002; 135: 1-21.

Limeira J, Agullo L, Etxeberria M. Dredged marine sand in concrete: An experimental section of a harbor pavement. Construction and Building Materials 2010; 24: 863-870.

Limeira J, Etxeberria M, Agulló L, Molina D. Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand. Construction and Building Materials 2011; 25: 4165-4174.

Lions J. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude in situ et modélisations. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

Lions J, Guérin V, Bataillard P, van der Lee J, Laboudigue A. Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. Environmental Pollution 2010; 158: 2857-2864.

Lors C, Tiffreau C, Laboudigue A. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. Chemosphere 2004; 56: 619-630.

Lowson RT. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. Chemical Reviews 1982; 82: 461-497.

Mbonimpa M, Aubertin M, Aachib M, Bussière B. Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. Canadian Geotechnical Journal 2003; 40: 916-932.

Miller S. The persistent PCB problem. Environmental science & technology 1982; 16: 98A-99A.

Moses CO, Herman JS. Pyrite oxidation at circumneutral pH. Geochimica et Cosmochimica Acta 1991; 55: 471-482.

Mtambanengwe F, Mapfumo P, Kirchmann H. Decomposition of organic matter in soil as influenced by texture and pore size distribution. Managing nutrient cycles to sustain soil fertility in sub-Saharan Africa Ed., Bationo, A. Centro Internacional de Agriculture Tropical. pp 2004: 261-276.

Mustin C, Berthelin J, Marion P, de Donato P. Corrosion and Electrochemical Oxidation of a Pyrite by Thiobacillus ferrooxidans. Applied and Environmental Microbiology 1992; 58: 1175-1182.

Nesbitt HW, Muir IJ. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. Mineralogy and Petrology 1998; 62: 123-144.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Nordstrom DK, Blowes DW, Ptacek CJ. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. Applied Geochemistry 2015; 57: 3-16.

Nordstrom DK, Southam G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. Reviews in mineralogy 1997; 35: 361-390.

Ouangrawa M. Étude expérimentale et analyse numérique des facteurs qui influencent le comportement hydro-géochimique de résidus miniers sulfureux partiellement saturés. Département des génies civil, géologique et des mines. Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal, 2007.

Ouangrawa M, Molson J, Aubertin M, Bussière B, Zagury GJ. Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. Applied Geochemistry 2009; 24: 1312-1323.

Ouellet S, Bussière B, Mbonimpa M, Benzaazoua M, Aubertin M. Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. Minerals Engineering 2006; 19: 407-419.

Palakkeel veetil D, Mercier G, Blais J-F. Removal of Heavy Metals (Cu, Pb, and Zn) from Contaminated Sediment Using a Flotation Technique. Journal of ASTM International 2012; 9: 11.

Paria S, Yuet PK. Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. Environmental Reviews 2006; 14: 217-255.

Pourbaix M, de Zoubov N, Van Muylder J. Atlas d'équilibres électrochimiques. Vol 1: Gauthier-Villars Paris, 1963.

Prokop Z, Vangheluwe ML, Van Sprang PA, Janssen CR, Holoubek I. Mobility and toxicity of metals in sandy sediments deposited on land. Ecotoxicology and Environmental Safety 2003; 54: 65-73.

Puget P, Chenu C, Balesdent J. Dynamics of soil organic matter associated with particle-size fractions of water-stable aggregates. European Journal of Soil Science 2000; 51: 595-605.

Pétavy F, Ruban V, Conil P. Treatment of stormwater sediments: Efficiency of an attrition scrubber – laboratory and pilot-scale studies. Chemical Engineering Journal 2009; 145: 475-482.

Rajasekaran G. Sulphate attack and ettringite formation in the lime and cement stabilized marine clays. Ocean Engineering 2005; 32: 1133-1159.

Rashid A. Geochemistry of Marine Humic Compounds: Springer New York, 2012.

Rekik B, Boutouil M. Geotechnical properties of dredged marine sediments treated at high water/cement ratio. Geo-Marine Letters 2009; 29: 171-179.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Sabra N, Dubourguier H, Benmimouna A, Duval M, Camuzeaux S, Hamieh T. Lithotrophic bacterial leaching of heavy metals from sediments dredged from the Deûle Canal, France. Open Environmental Sciences 2011; 5: 18-29.

Samara M, Lafhaj Z, Chapiseau C. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. Journal of Hazardous Materials 2009; 163: 701-710.

Sauvé S, Hendershot W, Allen HE. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. Environmental Science & Technology 2000; 34: 1125-1131.

Schippers A, Von Rège H, Sand W. Impact of microbial diversity and sulfur chemistry on safeguarding sulfudic mine waste. Minerals Engineering 1996; 9: 1069-1079.

Stephens SR, Alloway BJ, Parker A, Carter JE, Hodson ME. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. Environmental Pollution 2001; 114: 407-413.

Straube WL, Nestler CC, Hansen LD, Ringleberg D, Pritchard PH, Jones-Meehan J. Remediation of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) through Landfarming with Biostimulation and Bioaugmentation. Acta Biotechnologica 2003; 23: 179-196.

Sundaray SK, Nayak BB, Lin S, Bhatta D. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. Journal of Hazardous Materials 2011; 186: 1837-1846.

Sutton R, Sposito G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. Environmental Science & Technology 2005; 39: 9009-9015.

Tanji KK. Solubility of gypsum in aqueous electrolytes as affected by ion association and ionic strengths up to 0.15M and at 25.deg. Environmental Science & Technology 1969; 3: 656-661.

Visconti F, De Paz JM, Rubio JL. Calcite and gypsum solubility products in water-saturated salt-affected soil samples at 25°C and at least up to 14 dS m−1. European Journal of Soil Science 2010; 61: 255-270.

Wang H, Bigham JM, Tuovinen OH. Oxidation of marcasite and pyrite by iron-oxidizing bacteria and archaea. Hydrometallurgy 2007; 88: 127-131.

Wang L, Tsang DCW, Poon C-S. Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification. Chemosphere 2015; 122: 257-264.

Wielinga B, Lucy JK, Moore JN, Seastone OF, Gannon JE. Microbiological and Geochemical Characterization of Fluvially Deposited Sulfidic Mine Tailings. Applied and Environmental Microbiology 1999; 65: 1548-1555.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

Xu Y, Yan C, Xu B, Ruan X, Wei Z. The use of urban river sediments as a primary raw material in the production of highly insulating brick. Ceramics International 2014; 40: 8833-8840.

Zoumis T, Schmidt A, Grigorova L, Calmano W. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. Science of The Total Environment 2001; 266: 195-202.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES LYON

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : COUVIDAT DATE de SOUTENANCE : prévue le 13/10/2015

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Julien Norbert Lucien

TITRE : Gestion d'un sédiment de dragage marin contaminé par des métaux traces : caractérisation de la réactivité biogéochimique, valorisation en mortier cimenté et étude de l'impact environnemental

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 2015ISAL0091

Ecole doctorale : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité : Environnement

RESUME : Le dragage de sédiments marins produit des millions de tonnes de déchets chaque année qu'il faut gérer durablement. Les deux sédiments étudiés, conservés dans des conditions anoxiques sous eau (sédiment brut), et oxiques soumis à l'altération naturelle (sédiment vieilli), présentent une contamination élevée en cuivre, plomb et zinc prépondérante surtout dans les fractions fines. Des phases réactives ont été identifiées telles que sulfures et matière organique, auxquelles le cuivre et le zinc sont en grande partie liés. Un dispositif expérimental innovant couplant un test de consommation d'oxygène à une colonne de lixiviation a été développé ; il a permis de mettre en évidence la réactivité des sulfures encore présent dans le sédiment vieilli malgré les conditions de stockage à l'air ambiant. La composante biologique a été étudiée également, à travers un test qualitatif mesurant l'impact des bactéries sulfo- et ferrooxydantes sur les paramètres pH et Eh des sédiments. Malgré l'importante concentration en carbonates conférant un pouvoir de neutralisation élevé, la communauté des bactéries neutrophiles sulfooxydantes a été capable d'abaisser le pH jusqu'à 4,5 – 5 unités. Cette réactivité a été contrôlée en soumettant les sédiments à un traitement de stabilisation-solidification avec des liants hydrauliques. L'évaluation environnementale par des tests cinétiques en mini-cellules d'altération et des tests de lixiviation en monolithe a démontré la bonne stabilisation des éléments métalliques pour les deux sédiments. Leur valorisation en mortiers cimentés a donc été envisagée. L'étude de la résistance mécanique de la substitution du sable par les sédiments entiers a montré la mauvaise résistance mécanique. En revanche, après

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés

application d'un traitement d'enlèvement de la fraction fine contaminée, la résistance s'est montrée satisfaisante pour des applications non-structurantes et constitue ainsi une filière de traitement et de valorisation pertinente dans la gestion de sédiments.

MOTS-CLÉS : sédiment de dragage marin – caractérisation minéralogique – sulfures – réactivité biogéochimique – valorisation – mortier cimenté – analyse environnementale

Laboratoire (s) de recherche : LGCIE-DEEP

Directeurs de thèse: Mostafa Benzaazoua et Vincent Chatain

Président de jury : Rémy Gourdon

Composition du jury : Agnès Laboudigue, Zoubeir Lafhaj, Carmen Mihaela Neculita, Cécile Dlolme, Rémy Gourdon, Vincent Chatain, Mostafa Benzaazoua

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2015ISAL0091/these.pdf
© [J. Couvidat], [2015], INSA Lyon, tous droits réservés