



HAL
open science

Devenir de contaminants métalliques (Pb, Zn) depuis un dépôt minier ancien : développement d'un modèle de transport réactif

Samuel Mertz

► To cite this version:

Samuel Mertz. Devenir de contaminants métalliques (Pb, Zn) depuis un dépôt minier ancien : développement d'un modèle de transport réactif. Géochimie. Université d'Orléans, 2021. Français. NNT : 2021ORLE3152 . tel-03702445

HAL Id: tel-03702445

<https://theses.hal.science/tel-03702445v1>

Submitted on 23 Jun 2022

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par : **Samuel MERTZ**

soutenue le : **02 décembre 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science de la Terre et de l'Univers

**Devenir de contaminants métalliques
(Pb, Zn) depuis un dépôt minier ancien :
développement d'un modèle de
transport réactif**

THÈSE dirigée par :
LE FORESTIER Lydie

Maître de conférences HDR, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :
TERTRE Emmanuel
GUILLON Sophie

Professeur, Université de Poitiers
Maître de conférences HDR, MINES ParisTech Fontainebleau

JURY :
COURTIN-NOMADE Alexandra
DEVAU Nicolas
GUILLON Sophie
LE FORESTIER Lydie
TERTRE Emmanuel
TOURNASSAT Christophe

Professeur, Université Paris-Saclay
Chercheur, BRGM Orléans
Maître de conférences HDR, MINES ParisTech Fontainebleau
Maître de conférences HDR, Université d'Orléans
Professeur, Université de Poitiers
Professeur, Université d'Orléans

Remerciements

Pour avoir encadré durant toutes ces années mes travaux de recherche et pour la confiance qu'elle m'a accordée depuis mes stages de Master, je souhaite profondément remercier ma directrice de thèse Lydie Le Forestier de l'ISTO. Elle m'a accompagné durant toutes les étapes de ma thèse, de la bibliographie aux simulations tout en passant par la rédaction des articles et de ce manuscrit.

Je souhaite ensuite remercier mon co-encadrant Nicolas Devau du BRGM pour son aide précieuse en modélisation. Ses conseils et ses remarques m'ont permis de progresser tout au long de la thèse et je lui en suis fortement reconnaissant.

Je voudrais également remercier mon co-encadrant Philippe Bataillard du BRGM. Son engagement au sein du projet et son expertise en pédologie ont permis de mener à bien plusieurs projets.

Merci à Hugues Thouin, Fabienne Battaglia-Brunet, Marie-Paule Norini, Marc Crampon et Pascale Gautret pour leurs travaux réalisés au sein du projet Phytoselect. Les données issues de leurs expériences m'ont permis de mener à bien cette thèse, en développant mon modèle de transport réactif.

Merci à mon cher collègue doctorant Quentin Guillemoto que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces années.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer cette thèse : Emmanuel Tertre, Sophie Guillon, Alexandra Courtin-Nomade et Christophe Tournassat.

Je remercie profondément la Région Centre-Val de Loire et le BRGM pour avoir financé et encadré cette thèse.

Je voudrais également remercier l'ISTO dirigé par Lionel Mercury pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire, ainsi que toute l'équipe du grand programme Biogéosystèmes continentaux sous la direction de Christophe Tournassat. Merci à toute l'équipe GDR du BRGM dirigée par Pascal Audigane de m'avoir si chaleureusement accueilli.

Enfin une pensée pour ma famille sur laquelle j'ai toujours pu compter, ainsi qu'a tous mes amis : Gwendal, Olivier, Robin, Emilien, Antho, Guillaume et Thibault.

Sommaire

Liste des figures	6
Liste des tableaux	11
Glossaire	12
Liste des symboles	13
Introduction Générale	17
Chapitre 1 - Synthèse bibliographique	20
PARTIE 1 : Activité minière	21
1.1. Historique de l'activité minière	21
1.1.1) Au niveau mondial	21
1.1.2) En France	21
1.2. L'exploitation minière : une activité génératrice de déchets.....	22
1.2.1) Les différents types d'exploitation minière	22
1.2.2) Les phases de l'exploitation minière.....	23
1.3. Typologie des résidus miniers.....	25
PARTIE 2 : La problématique des sites miniers abandonnés	27
2.1. Contexte	27
2.2. Voies de transfert des contaminants	29
2.2.1) Vecteur air	30
2.2.2) Vecteur eau	32
2.3. Impact des métaux sur l'homme et l'environnement	33
2.3.1) Impact sur l'homme	34
2.3.2) Impact sur l'environnement	35
2.4. Anthrosols miniers	36
2.5. Méthodes de réhabilitation des sites miniers.....	38
2.5.1) Méthodes d'élimination de la pollution.....	38
2.5.1.1) Lavage du sol	38
2.5.1.2) Électrocinétique	39
2.5.1.3) Dépollution biologique	40
2.5.1.3.1) Phytoextraction	40
2.5.1.3.2) Apport des microorganismes	41
2.5.2) Méthodes de stabilisation.....	42
2.5.2.1) Solidification et stabilisation.....	42

2.5.2.2) Procédés biologiques	43
2.5.2.2.1) Effets des microorganismes sur les métaux	43
2.5.2.2.2) Phytostabilisation	43
PARTIE 3 : Processus contrôlant la mobilité des métaux	45
3.1. Phases minérales et organiques des sols	45
3.1.1) Les tectosilicates	45
3.1.2) Les carbonates	46
3.1.3) Les minéraux argileux	46
3.1.4) Sulfures et sulfates	48
3.1.5) Les oxydes	48
3.1.6) La matière organique	49
3.2. Processus biogéochimiques	50
3.2.1) Spéciation aqueuse	50
3.2.2) Dissolution/Précipitation	53
3.2.2.1) Thermodynamique des processus de dissolution/précipitation	53
3.2.2.2) Cinétique des processus de dissolution/précipitation	54
3.2.3) Dynamique et solubilisation de la matière organique des sols	56
3.2.4) Sorption	57
3.2.5) Processus d'oxydo-réduction	60
3.3. Processus de transport	62
3.3.1) Propriétés des milieux poreux	62
3.3.2) Écoulement et transport	64
PARTIE 4 : Apport de la modélisation	67
4.1. Processus de transport	67
4.1.1) Ecoulement dans un milieu variablement saturé	67
4.1.2) Transport de solutés	69
4.1.3) Transport de gaz	70
4.2. Cinétique des processus de dissolution/précipitation	71
4.2.1) Vitesse de réaction	71
4.2.2) Théorie de l'état de transition	72
4.3. Dynamique et solubilisation de la matière organique des sols	74
4.4. Sorption	75
4.4.1) Isothermes d'adsorption	75
4.4.2) Modèles d'échange d'ions	77
4.4.3) Modèles de complexation de surface	78

4.4.3.1) La double couche électrique	79
4.4.3.2) Principaux modèles de complexation de surface	80
4.5. Processus d'oxydo-réduction	83
PARTIE 5 : Objectifs de la thèse	88

Chapitre 2 - Lixiviation de contaminants métalliques (Pb, Zn) depuis des résidus miniers anciens : nouvelles perspectives en modélisation géochimique

1. Introduction	94
2. Matériels et méthodes.....	97
2.1) Site d'étude	97
2.2) Caractéristiques du tailing de Roure-les-Rosiers	98
2.3) Expérience de lixiviation	99
2.4) Modèle de transport par mélange.....	100
2.4.1) Conditions initiales	100
2.4.2) Conditions aux limites	104
2.4.3) Sorption.....	105
2.4.3.1) Oxydes de Fe.....	105
2.4.3.2) Matière Organique	105
2.4.4) Dissolution et précipitation	106
2.4.5) Respiration microbienne	107
2.5) Critères de performance du modèle	109
3. Résultats et discussion.....	109
3.1) Tailing sans amendement (T).....	109
3.2) Tailing amendé avec l'ochre (TO).....	113
3.3) Tailing amendé avec l'ochre et le fumier (TOM).....	116
4. Conclusion.....	121
Annexes.....	122

Chapitre 3 - Migration des contaminants métalliques à travers une colonne métrique remplie de résidus miniers: développement d'un modèle de transport réactif

1. Introduction	131
2. Matériel et méthode.....	134
2.1) Tailings	134
2.2) Expérience de lixiviation en mésocosme	135
2.3) Modèle de transport réactif	136
2.3.1) Conditions initiales	137

2.3.2) Conditions aux limites	138
2.3.3) Ecoulement et transport	139
2.3.4) Processus géochimiques.....	140
2.4) Analyses statistiques	141
3. Résultats	141
3.1) Bilan de flux et bilan de masse	141
3.2) Evolution des propriétés géochimiques de l'eau porale et de l'assemblage minéralogique.....	143
4. Discussion	148
4.1) Contrôle des paramètres géochimiques	148
4.2) Validité des processus.....	149
4.3) Apport des RTM dans la gestion des sites miniers	151
5. Conclusion.....	152
Annexes.....	153

Chapitre 4 - Evaluation de l'efficacité des amendements et des plantes à limiter durablement la mobilité des métaux au sein de résidus miniers anciens..... 154

1. Introduction	157
2. Matériels et Méthodes	160
2.1) Tailings et amendements.....	160
2.2) Expérience de lixiviation en mésocosme	160
2.3) Modèle de transport réactif	161
2.3.1) Conditions initiales	162
2.3.2) Conditions aux limites	164
2.3.3) Ecoulement et transport	164
2.3.4) Processus géochimiques.....	166
2.4) Analyses statistiques	168
3. Résultats	168
3.1) Bilan de flux et bilan de masse	168
3.2) Evolution des paramètres géochimiques et de l'assemblage minéralogique	170
4. Discussion	177
4.1) Contrôle des paramètres géochimiques	177
4.1.1) Zone amendée	177
4.1.2) Zone non amendée	178
4.2) Validité des processus.....	181
4.3) Efficacité des amendements.....	183

5. Conclusion.....	184
Annexes.....	186
Conclusion Générale	188
Références	198
Annexes	221

Liste des figures

Figure 1.1. Opérations d'une exploitation minière (S. Mertz, inspiré de BRGM, 1997).....	23
Figure 1.2. Inventaire des exploitations minières en France métropolitaine en 2020 (Données : http://sigminesfrance.brgm.fr).....	28
Figure 1.3. Emplacement des déchets miniers et de carrières menaçant fortement l'environnement ou la santé humaine (Service de la donnée et des études statistiques, 2018).	29
Figure 1.4. Différents modes de transport des particules sous l'effet du vent en fonction de leur diamètre : charriage (surface creep), saltation et suspension (Ravi et al., 2011).	30
Figure 1.5. Spécificité de la pédogenèse des anthroposols artificiels (Huot et al., 2015).....	38
Figure 1.6. Schéma d'un lavage d'un sol in situ (Trellu et al., 2016).....	39
Figure 1.7. Impact des plantes et des microorganismes sur le comportement des métaux du sol.	41
Figure 1.8. Structures des argiles fréquemment présentes dans les sols : a) Illite (TOT), b) Smectite (TOT), c) Kaolinite (TO).	47
Figure 1.9. Diagramme de Pourbaix d'un système Pb-eau à 25°C, 1 bar et à une activité en Pb de 10^{-3} mol L ⁻¹ (Nikolaychuk, 2018).....	52
Figure 1.10. Surface d'un cristal cubique (Mertz, modifié d'Appelo and Postma, 2005).	55
Figure 1.11: Dynamique de la MO dans les sols. Les lignes orange indiquent la décomposition en matières organiques du sol facilement décomposable (SOM-P1), les lignes marrons indiquent la décomposition en matières organiques du sol lentement décomposable (SOM-P2), les lignes vertes indiquent l'assimilation par la biomasse (Biomass), les lignes bleues indiquent la respiration et la production de carbone inorganique (CO ₂), et les lignes rouges indiquent la décomposition en matières organiques du sol lessivable (SOM-L). La ligne noire pointillée représente l'échange cinétique entre la matière organique du sol solubilisable et la matière organique dissoute (Jacques et al., 2018).	56
Figure 1.12. Schéma des différents complexes possibles à la surface d'un solide : Complexe de Sphère Interne (CSI) monodenté, bidenté et Complexe de Sphère Externe (CSE).	58
Figure 1.13. Proportion de cations adsorbés à la surface d'oxyde de fer amorphe (Hydrous ferric oxides) en fonction du pH (Gaillardet et al., 2003).....	59

Figure 1.14. Mécanismes de sorption (adsorption, échange d'ions) prenant place sur une argile de type smectite.	60
Figure 1.15. Représentation simplifiée d'une chaîne respiratoire générant de l'ATP. D = Donneur d'e ⁻ , A = Accepteur d'e ⁻ , c = coenzyme. (Mertz, inspiré de Jin and Bethke, 2002)...	62
Figure 1.16. Systèmes de classification des tailles de grains dans les sols.	63
Figure 1.17. Evolution d'un panache de concentration après un temps t suivant 3 modes de transport : advection (1), diffusion (2) et advection-dispersion (3).	65
Figure 1.18. Dispersion cinématique dans un milieu poreux (Fetter, 1994).	66
Figure 1.19. Influence de l'ordre de réaction sur l'évolution de la concentration en fonction du temps et sur l'évolution de la vitesse de réaction (rate) en fonction de la concentration (Appelo and Postma, 2005).	72
Figure 1.20. Variation de l'énergie des composés suivant le degré d'avancement d'une réaction.	73
Figure 1.21. Représentation des différents isothermes d'adsorption.	76
Figure 1.22. Principaux modèles de la double couche électrique (Merlet, 2013).	80
Figure 1.23. Représentation schématique de l'adsorption de cations sur la matière organique (acide humique) et les oxydes de Fe selon le modèle de la double couche diffuse.	83
Figure 1.24. Représentation schématique des différents processus affectant la mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes dans un résidu minier.	88
Figure 1.25 : Représentation simplifiée des phases solides d'un sol et de leurs relations avec les différents paramètres géochimiques.	89
Figure 2.1. Localisation de l'ancien site de laverie et des dépôts de résidus miniers de Rourelles-Rosiers : localisation au niveau national (encart noir), dans la vallée de la Sioule (encart bleu), et au niveau local (encart rouge).	97
Figure 2.2. Évolution en fonction du temps de (a) la concentration en Pb, (b) le pH, (c) la concentration en SO ₄ ²⁻ et (d) la concentration en Zn dans la solution, dans le cas des expériences de lixiviation avec le tailing sans amendement. Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et les lignes aux valeurs calculées.	111
Figure 2.3. Modélisation de la dynamique des phases minérales pendant l'expérience de lixiviation du tailing sans amendement (T) : (a) teneur en anglésite (ligne bleue continue) et en plumbojarosite (ligne verte continue), (b) teneur en ferrihydrite (ligne rouge continue).	112
Figure 2.4. Évolution en fonction du temps de (a) la concentration en Pb, (b) le pH, (c) la concentration en SO ₄ ²⁻ et (d) la concentration en Zn dans la solution, dans le cas des expériences de lixiviation avec le tailing amendé avec 5 pds% d'ochre (TO). Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et les lignes aux valeurs calculées.	114
Figure 2.5. Modélisation de la dynamique des phases minérales pendant l'expérience de lixiviation pour le tailing amendé avec de l'ochre (TO) : (a) teneur en plumbojarosite (trait vert plein) et en anglésite (trait bleu foncé plein), (b) teneur en aragonite (trait bleu clair plein) et en	

gypse (trait violet plein), (c) teneur en ferrihydrite (trait rouge plein), (d) teneur en zincite (trait orange plein).....	115
Figure 2.6. Évolution en fonction du temps de (a) la concentration en Pb, (b) le pH, (c) la concentration en SO_4^{2-} et (d) la concentration en Zn dans la solution, dans le cas des expériences de lixiviation avec du tailing amendé avec 5 pds% d'ochre et du fumier en proportions variables (TOM). Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et les lignes aux valeurs calculées. La ligne rouge correspond à 2 pds% de fumier, la ligne bleue à 1 pds% de fumier et la ligne verte à 0,15 pds% de fumier. La ligne continue bleu clair représente les trois proportions, l'évolution de la concentration en SO_4^{2-} étant indépendante de la quantité de fumier.....	116
Figure 2.7. Modélisation de la dynamique des phases minérales pendant les expériences de lixiviation pour le tailing amendé avec de l'ochre et du fumier (TOM). Les lignes rouges correspondent à 2 pds% de fumier, les lignes bleues à 1 pds% de fumier, les lignes vertes à 0,15 pds% de fumier et les lignes orange à une évolution moyenne similaire des trois proportions : (a) teneur en carbone organique solubilisable, (b) Log pCO ₂ , (c) teneur en plumbojarosite (ligne pleine) et en anglésite (ligne pointillée), (d) teneur en aragonite, (e) teneur en zincite (ligne pointillée) et en gypse (ligne pleine), (f) teneur en ferrihydrite.....	119
Figure 3.1. Schéma du mésocosme représentant son instrumentation permettant la mesure de la teneur en eau, de la température et du prélèvement de l'eau porale.....	136
Figure 3.2. Evolution au cours du temps des flux sortants cumulés (a), de la teneur en eau volumétrique aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (c) et Lv3 (d). Les lignes rouges représentent les données mesurées et les lignes bleues les valeurs simulées.....	142
Figure 3.3. Evolution en fonction de la profondeur du rapport C/C ₀ du traceur non réactif (Trc), où C est la concentration à un temps donné et C ₀ sa concentration initialement présente dans l'eau d'arrosage.....	143
Figure 3.4. Evolution avec le temps du pH aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (c) et Lv3 (e), et de la concentration de Pb en solution aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (d) et Lv3 (f). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.....	144
Figure 3.5. Evolution avec le temps de la concentration de Zn aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (b) et Lv3 (c), de SO_4^{2-} aux niveaux Lv1 (d), Lv2 (e) et Lv3 (f), et de Ca aux niveaux Lv1 (g), Lv2 (h) et Lv3 (i). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.....	146
Figure 3.6. Evolution suivant la profondeur de la quantité des phases minérales présentes dans le tailing : plumbojarosite (a), ferrihydrite (b), anglésite (c) et anorthite (d).....	147
Figure 4.1. Schéma du mésocosme instrumenté avec ajout d'une zone amendée et de plantes (Thouin et al., soumis).....	161
Figure 4.2. Evolution au cours du temps des flux sortants cumulés (a), de la teneur en eau volumétrique aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (c) et Lv3 (vert)/Lv4 (rouge) (d). Les points rouges et verts représentent les données mesurées et les lignes bleues les valeurs simulées.....	169

Figure 4.3. Evolution en fonction de la profondeur du rapport C/C_0 du Trc, où C est la concentration à un temps donné et C_0 sa concentration initialement présente dans l'eau d'arrosage.	170
Figure 4.4. Evolution avec le temps du pH aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (c) Lv3 (e) et Lv4 (g), et de la concentration de Pb en solution aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (d), Lv3 (f) et Lv4(h). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.	172
Figure 4.5. Evolution avec le temps de la concentration de zinc aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (b), Lv3 (c) et Lv4 (d), de sulfates aux niveaux Lv1 (e), Lv2 (f), Lv3 (g) et Lv4 (h), et de calcium aux niveaux Lv1 (i), Lv2 (j), Lv3 (k) et Lv4 (l). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.....	174
Figure 4.6. Evolution suivant la profondeur de la quantité des phases minérales/organiques et de la concentration en $CO_{2(g)}$ présentes dans les tailings : plumbojarosite (a), ferrihydrite (b), anglésite (c), zincite (d), aragonite (e), gypse (f), anorthite (g), carbone organique (h) et concentration en $CO_{2(g)}$ (i).....	176
Figure C.1 : Impact des processus géochimiques sur les paramètres modélisés (pH, Pb, Zn, SO_4^2 , Ca) pour les différentes simulations : tailing non amendé (T), tailing amendé avec l'ochre (TO) et tailing amendé avec l'ochre et le fumier (TOM). Les processus sont indiqués par des flèches colorées, tandis que l'ampleur des processus est représentée par l'épaisseur des flèches.	191
Figure C.2 : Evolution de l'assemblage minéralogique au cours du temps au sein de la zone amendée de la colonne (19 premiers cm) et de la zone non amendée. Impact des processus géochimiques associés sur les principaux paramètres modélisés (pH, Pb, Zn). Les processus sont indiqués par des flèches colorées, tandis que l'ampleur des processus est représentée par l'épaisseur des flèches.....	193
Figure C.3: Localisation de l'ancien site minier d'Auzelles.....	195
Figure C.4: Modèle maillé sous Hydrus-3D visant à simuler le transport de contaminants depuis une décharge vers un puits situé en aval et pompant l'aquifère (Šimůnek et al., 2012)	196
Figure A.1. Schéma des expériences de lixiviation en microcosmes.....	122
Figure A.2. Évolution en fonction du temps de la concentration de Ca dans le cas de l'expérience de lixiviation avec le tailing sans amendements. Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et la ligne continue aux valeurs calculées.	124
Figure A.3. Évolution avec le temps de la concentration de Ca dans le cas des expériences de lixiviation sur le tailing avec amendements. La ligne continue correspond aux valeurs calculées et les points aux données expérimentales (Thouin et al., 2019) : points orange pour l'ochre seul, points verts pour l'ochre +0,15 pds% de fumier, points rouges pour l'ochre +1 pds% de fumier et points bleus pour l'ochre +2 pds % de fumier.	124

Figure A.4. Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite pendant l'expérience de lixiviation sur le tailing sans amendement (T) : (a) concentration de Pb, (b) concentration de Zn, (c) concentration de Ca.	125
Figure A.5. Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite pendant l'expérience de lixiviation sur le tailing avec ochre (TO) : (a) concentration de Pb, (b) concentration de Zn, (c) concentration de Ca.	125
Figure A.6. Modélisation des concentrations de Pb, Zn et Ca sorbés pendant l'expérience de lixiviation pour le tailing amendé avec de l'ochre et du fumier (TOM). Les lignes rouges correspondent à 2 pds% de fumier, les lignes bleues à 1 pds% de fumier et les lignes vertes à 0,15 pds% de fumier.....	126
Figure A.7. Diffractogrammes aux rayons X du tailing (ligne brune), de l'ochre (ligne jaune) et du fumier (ligne bleue).	127
Figure A.8. Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite pendant l'expérience de lixiviation sur le mésocosme au cours des 6 premiers mois : (a) concentration de Pb, (b) concentration de Zn, (c) concentration de Ca.....	153
Figure A.9. Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite et la matière organique pendant l'expérience de lixiviation sur le mésocosme au cours des 11 mois où le tailings était amendé d'1 pds% d'ochre, 1 pds% de fumier et 1 pds% de biochar: (a/b) concentration de Pb, (c/d) concentration de Zn, (e/f) concentration de Ca.....	187

Liste des tableaux

Tableau 1.1: <i>NQE des métaux et métalloïdes fréquemment étudiés</i>	34
Tableau 1.2: <i>Propriétés des principaux minéraux argileux</i>	48
Tableau 2.1: <i>Composition chimique de l'eau minérale (Mont Roucous) et de l'eau porale initiale du tailing utilisée pour chaque simulation.</i>	99
Tableau 2.2: <i>Assemblage minéralogique utilisé pour la modélisation. T : tailing sans amendement, TO : tailing avec ochre, TOM : tailing avec ochre et fumier.</i>	104
Tableau 2.3: <i>Paramètres cinétiques utilisés pour décrire la dissolution et la précipitation des phases minérales dans la simulation.</i>	107
Tableau 3.1: <i>Composition chimique de l'eau minérale d'arrosage (Mont Roucous) et de l'eau porale initiale dans le tailing à t_{-3} mois.</i>	137
Tableau 3.2: <i>Assemblage minéralogique utilisé dans le modèle à t_{-3} mois.</i>	138
Tableau 3.3: <i>Paramètres utilisés dans la simulation pour l'écoulement d'eau et le transport des solutés.</i>	140
Tableau 4.1: <i>Assemblage minéralogique utilisé pour la zone amendée et la zone non-amendée.</i>	163
Tableau 4.2: <i>Composition chimique de l'eau minérale d'arrosage (Mont Roucous) et de l'eau porale initiale dans la zone amendée (0-19 cm) et la zone non amendée (19-70 cm) à $t_{6\text{mois}}$.</i>	164
Tableau 4.3: <i>Paramètres utilisés dans la simulation pour l'écoulement d'eau et le transport des solutés. Avec θ_r la teneur en eau résiduelle ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), θ_s la teneur en eau à saturation ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), α (cm^{-1}) et n (-) des coefficients de forme empirique, K_s la conductivité hydraulique à saturation (cm jour^{-1}) et D_L la dispersivité longitudinale (cm).</i>	166
Tableau A.1: <i>Réactions de protonation de surface utilisées pour la ferrihydrite dans les simulations.</i>	122
Tableau A.2: <i>Réactions de complexation de surface utilisées pour Pb, Zn et Ca dans les simulations.</i>	122
Tableau A.3: <i>Réaction de surface utilisée pour la protonation et la complexation des cations sur la matière organique.</i>	123
Tableau A.4: <i>Paramètres cinétiques utilisés pour décrire la dissolution et la précipitation des phases minérales dans les simulations du mésocosme sans amendements (chapitre 3).</i> ..	153
Tableau A.5: <i>Paramètres cinétiques utilisés pour décrire la dissolution et la précipitation des phases minérales dans les simulations du mésocosme avec amendements (chapitre 4).</i> ...	186

Glossaire

ADP: Adénosine DiPhosphate
AF: Acide Fulvique
AFES: Association Française pour l'Etude du Sol
AH: Acide Humique
ATP: Adénosine TriPhosphate
ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BRGM: Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CAH: Complexes Argilo-Humiques
CC: modèle à Capacité Constante
CEC: Capacité d'Echange Cationique
CMA: Concentration Maximale Admissible
COD: Carbone Organique Dissous
COT: Carbone Organique Total
CSE : Complexe de Sphère Externe
CSI: Complexe de Sphère Interne
DCD: Double Couche Diffuse
DCE: Directive Cadre sur l'Eau
DMA : Drainage Minier Acide
DRX: Diffraction des Rayons X
EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure
HP1: Hydrus-PHREEQC 1D
IAA: Acide Indole 3-Acétique
IEM: Interprétation de l'État des Milieux
INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
MA: Moyenne Annuelle
MCS: Modèle de Complexation de Surface
MEI: Modèle d'Échange d'Ions
MinC : Carbone Minéral
MO: Matière Organique
MOD: Matière Organique Dissoute
MTES: Ministère de la Transition Écologique et Solidaire
NQE: Normes de Qualité Environnementales
NRMSE: Normalized Root Mean Square Error
PEST: Parameter ESTimation
PPRM: Plans de Prévention des Risques Miniers
PHREEQC: PH REdox EQUilibrium (in C language)
PZC: Point of Zero Charge
RTM: modèle de transport réactif (Reactive Transport Modeling)
SI: Indice de Saturation (Saturation Index)
SOM-L: matières organiques du sol lessivable

SOM-P1: matières organiques du sol facilement décomposable
 SOM-P2: matières organiques du sol difficilement décomposable
 T: Tailing sans amendement
 TDR: Time Domain Reflectometry
 TO: Tailing amendé avec de l'Ochre
 TOM: Tailing amendé avec de l'Ochre et du fumier (Manure)
 Trc: Traceur artificiel
 TST: Transition State Theory
 USDA: United States Department of Agriculture
 VER: Volume Élémentaire Représentatif
 WHAM: Windermere Humic Acid Model
 WRB: World Reference Base for soil resources
 ZNIEFF: Zone Naturelle d'Intérêt Écologique Faunistique et Floristique

Liste des symboles

Lettres grecques :

α	coefficients de forme empirique de la courbe de rétention d'eau (m^{-1}) ordre de réaction (-)
β_D/β_A	exposants liés aux mécanisme de transfert des électrons (-)
ε	permittivité de l'eau (-)
ε_0	permittivité du vide (-)
φ	porosité totale ($m^3 m^{-3}$) potentiel électrique (V).
φ_c	porosité cinématique ($m^3 m^{-3}$)
φ_D	potentiel électrique de Donnan (V).
φ_d	potentiel au début de la couche diffuse (V)
φ_0	potentiel électrique de surface (V).
γ_g	terme représentant les échanges entre la phase gaz et liquide ($mol m^{-3} s^{-1}$)
γ_i	coefficient d'activité (-)
ξ_T	rapport entre la concentration $[E_T]$ du complexe redox et la concentration de la biomasse $[X]$ (-)
θ	teneur en eau volumétrique ($m^3 m^{-3}$)
θ_r	teneur en eau volumétrique résiduelle ($m^3 m^{-3}$)
θ_s	teneur en eau volumétrique à saturation ($m^3 m^{-3}$)
ρ	masse volumique du fluide ($kg m^{-3}$)
σ_d	densité de charge de la couche diffuse ($C m^{-2}$)
σ_0	densité de charge de surface ($C m^{-2}$)
τ_w	facteur de tortuosité dans la phase liquide (-)
τ_g	facteur de tortuosité dans la phase gazeuse (-)
μ	viscosité dynamique du fluide ($Pa s^{-1}$)
μ_i	potentiel chimique d'une espèce ($J mol^{-1}$)
μ_i°	potentiel chimique d'une espèce à l'état standard ($J mol^{-1}$)
χ	coefficient stœchiométrique moyen (-)

Lettres majuscules :

A	paramètre du coefficient d'activité ($\text{mol}^{-1/2}\text{dm}^{3/2}$) surface spécifique du minéral (m^2)
A_D	affinité chimique de la réaction (J mol^{-1})
B	paramètre du coefficient d'activité ($\text{nm}^{-1} \text{mol}^{-1/2} \text{dm}^{3/2}$)
C	concentration d'un soluté (mol L^{-1} ; g L^{-1}) capacité électrique (F m^{-2}).
CEC	capacité d'échange cationique (eq g^{-1})
C_g	concentration d'une espèce dans la phase gaz (mol m^{-3})
C_i	concentration d'une espèce (mol L^{-1}) quantité insoluble de carbone organique (mol)
C_t	quantité totale de carbone organique (mol)
C_0	concentration standard d'une espèce à 1 mol L^{-1} concentration initiale d'une espèce (mol L^{-1})
C_X	concentration du substrat (g L^{-1})
D	coefficient de dispersion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_L	dispersivité longitudinale (m)
D_w	diffusion moléculaire dans la phase liquide ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_g	diffusion moléculaire dans la phase gazeuse ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
\bar{E}_a	fraction équivalente d'une espèce A
ΔE_D°	différence de potentiel redox standard de la réaction (V)
E_j	énergie d'activation (J mol^{-1})
F	constante de Faraday (C mol^{-1}),
F_A	facteur cinétique représentant la concentration d'un accepteur d'électron (-)
F_D	facteur cinétique représentant la concentration d'un donneur d'électron (-)
F_T	facteur thermodynamique représentant l'écart à l'équilibre thermodynamique (-)
ΔG_{chem}	terme chimique de l'enthalpie libre d'une réaction d'adsorption (J mol^{-1})
ΔG_{elec}	terme électrostatique de l'enthalpie libre d'une réaction d'adsorption (J mol^{-1})
ΔG_f	enthalpie libre de formation (J mol^{-1})
ΔG_i	différence entre les enthalpies libres d'activation de sens avant et inverse d'une étape i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔG_{i+}	enthalpie libre d'activation de la réaction dans le sens avant d'une étape i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔG_{i-}	enthalpie libre d'activation de la réaction dans le sens inverse d'une étape i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔG_r	enthalpie libre de réaction (J mol^{-1})
ΔG_{redox}	enthalpie libre d'une réaction redox (J mol^{-1})
ΔG_r°	enthalpie libre de réaction à l'état standard (J mol^{-1})
ΔG_{redox}°	enthalpie libre d'une réaction redox à l'état standard (J mol^{-1})
ΔG_{tot}	enthalpie libre totale d'une réaction d'adsorption (J mol^{-1})
ΔH	différence de charge entre deux points (m)
H	charge hydraulique (m)
I	force ionique (mol L^{-1})
K	constante d'équilibre (-) conductivité hydraulique (m s^{-1})
$K_A K_D$	constantes de demi-réactions (mol L^{-1})
$K_{a(1,2)}$	constantes d'acidités (-)

K_{app}	constante d'équilibre apparente (-)
K_d	coefficient de partage (-)
K_F	paramètre empirique de l'isotherme de Freundlich (-)
K_{GT}	coefficient de sélectivité de Gaines-Thomas (-)
K_{int}	constante d'équilibre intrinsèque (-)
K_L	constante d'équilibre d'une réaction d'adsorption dans le modèle de Langmuir (-)
	coefficient d'affinité de liaison ($\text{dm}^3 \text{gC}^{-1}$)
K_M	constante d'équilibre d'une réaction d'adsorption (-)
K_s	conductivité hydraulique à saturation (m s^{-1})
L	longueur entre deux points (m)
P	paramètre ajustable du modèle WHAM (-)
Q	quotient de réaction (-)
	débit d'un fluide incompressible ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
R	constante des gaz parfait ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
S	section que traverse un fluide (m^2)
	terme de puits de l'équation de continuité ($\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
	concentration en éléments adsorbée sur la phase solide (mg kg^{-1})
	concentration d'un substrat contrôlant la croissance microbienne (mol L^{-1})
Se	saturation effective (-)
SI	indice de saturation (-)
S_m	capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mg kg^{-1})
S_{max}	capacité d'adsorption maximale (gC dm^{-3}).
SS	surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
T	température (K)
V	volume total (m^3)
V_m	volume d'eau mobile (m^3)
V_v	volume des vides (m^3)
V_w	volume de l'eau total (m^3)
X	concentration de la biomasse (g L^{-1})
Y	coefficient de croissance (g mol^{-1})
Z	charge d'un acide humique (eq g^{-1}).

Lettres minuscules :

a_i	activité chimique d'une espèce (-)
a_0	distance minimale entre les ions (nm^{-1})
a_v	Teneur en air ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)
b	coefficient linéaire du déclin d'une population microbienne (jour^{-1}) ou (s^{-1})
d_x	vitesse de décomposition ($\text{g L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
f	fraction de CO_2 du sol dans le mélange avec l'atmosphère
$f_j(a_{i,j})$	activité de la i ème espèce aqueuse participant au j ème mécanisme (-)
f_{pr}	facteur de proximité (-)
g	accélération de la pesanteur (m s^{-2})
$g_j(\Delta G_r)$	terme thermodynamique reflétant l'écart à l'équilibre (-)
h	charge matricielle (m)
	constante de Planck (J s)
i_F	apport de matière organique fraîche ($\text{gC d}^{-1} \text{dm}^{-3}$)
k	perméabilité intrinsèque (m^2)

	constante de vitesse ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), ($\text{mol g}^{-1} \text{jour}^{-1}$) ou (jour^{-1}).
k_B	constante de Boltzmann (J K^{-1})
k_{diss}	constante de vitesse de dissolution ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) ou ($\text{mol cm}^{-2} \text{jour}^{-1}$)
k_g	constante empirique reliant concentration dans la phase liquide et gazeuse (-)
k_{pre}	constante de vitesse de précipitation ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) ou ($\text{mol cm}^{-2} \text{jour}^{-1}$)
k_S	constante vitesse de désorption (s^{-1})
k_X	constante vitesse de décomposition (s^{-1})
l	paramètre de tortuosité du sol (-)
m	coefficients de forme empirique de la courbe de rétention d'eau (-)
	nombre d'ATP synthétisés (-)
m_i	concentration d'un ion dans la DCD (mol L^{-1})
	valeurs mesurées
$m_{i,D}$	concentration d'un ion dans le volume de Donnan (mol L^{-1})
$m_{i,\infty}$	concentration d'un ion à une distance infinie de la surface chargée dans une solution électriquement neutre (mol L^{-1})
n	coefficients de forme empirique de la courbe de rétention d'eau (-)
	nombre d'observations (-)
	nombre d'électrons transférés (-)
n_F	paramètre empirique de l'isotherme de Freundlich (-)
$n_{HA/HB}$	charge d'un site d'adsorption dans le modèle WHAM (meq g^{-1})
n_i	ordre de réaction de la ième espèce aqueuse (-)
Δp	force motrice des protons (V)
p	pression (Pa)
pCO_{2mix}	pression partielle de CO_2 obtenue après le mélange conservateur (-)
pCO_{2soil}	pression partielle de CO_2 dans le sol (-)
pCO_{2atm}	pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère (-)
p_i	valeurs prédites
$pK_{a/b}$	constante d'équilibre acide-base dans le modèle WHAM (-)
$pK_{MHA/MHB}$	constante d'adsorption dans le modèle WHAM (-)
\vec{q}	vitesse de filtration (m s^{-1})
r	vitesse de réaction ($\text{mol L}^{-1} \text{jour}^{-1}$) ou ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$),
r_{bio}	vitesse de croissance microbienne ($\text{g L}^{-1} \text{jour}^{-1}$)
r_{max}	vitesse maximale de la réaction ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
r_+	vitesse de réaction dans le sens avant (s^{-1})
r_-	vitesse de réaction dans le sens inverse (s^{-1})
r_{i+}	vitesse de réaction dans le sens avant d'une étape i (s^{-1})
r_{i-}	vitesse de réaction dans le sens inverse d'une étape i (s^{-1})
$r_{x \rightarrow y}$	fraction des produits de décomposition du substrat x allant au substrat y (-)
t	temps (s) ou (jour)
v	Vitesse de réaction (mol s^{-1})
v_i	coefficient stœchiométrique d'une espèce (-)
v_{max}	vitesse maximale de la réaction (mol s^{-1})
y	valeur moyenne des données mesurées
Δz	variation de charge d'une espèce de surface générée par une réaction d'adsorption (-)
z	charge d'une espèce (-)
	charge gravitationnelle (m)
z_i	charge de l'ion i (-)

Introduction Générale

La gestion des sites miniers abandonnés constitue un enjeu mondial, les dépôts miniers qui y sont stockés représentent une source de contamination qui peut entraîner d'importants problèmes sanitaires et/ou environnementaux (Bhattacharya et al., 2006). Des contaminants métalliques peuvent être présents dans ces résidus sous différentes formes géochimiques et sont susceptibles d'être libérés dans l'environnement sous l'action des précipitations ou du vent. Ces phénomènes peuvent être accrus par la présence d'un couvert végétal faible ou inexistant qui va favoriser l'érosion de ces résidus (Mendez and Maier, 2008; Jarsjö et al., 2017). En effet la concentration importante de métaux présente au sein de ces dépôts peut être toxique pour les plantes, ce qui va freiner leur croissance (Wong, 2003). L'abandon des sites miniers peut faire suite à l'épuisement du gisement exploité ou bien à sa perte de rentabilité suite à une variation des prix des métaux. Ce nombre de sites miniers abandonnés va continuer d'augmenter dans le futur, l'industrie minière représentant un secteur clé du système économique mondial. En effet les secteurs de la construction, de l'électronique, de l'agriculture, de l'automobile, etc... dépendent directement de l'activité minière (Azapagic, 2004). Ainsi ce secteur est à la fois composé d'opérations minières de grande échelle, impliquant des centaines voire des milliers d'ouvriers, que d'opérations minières à petite échelle ou artisanales caractérisées par le travail de maximum une dizaine d'ouvriers. On estime ainsi qu'environ 30 millions de personnes sont impliquées dans l'exploitation minière à grande échelle (représentant 1% de la main-d'œuvre mondiale) et que 13 millions de personnes travaillent au sein d'une l'exploitation minière à petite échelle (Azapagic, 2004). Néanmoins certains pays ne disposant pas d'activité minière en cours au sein de leur territoire présentent tout de même des problématiques de gestion des résidus miniers, et ce en raison de leur forte histoire minière.

En effet l'exploitation de minerais est une pratique très ancienne dont les traces les plus anciennes datent du Néolithique (Davis Jr et al., 2000). Cette pratique prend de plus en plus d'importance au cours du temps, mais son essor débute réellement au cours du XIX^{ème} siècle. Les innovations technologiques de la révolution industrielle telles que les chemins de fer font exploser les besoins en métaux. Le fer par exemple voit sa production passer de 12 000 tonnes par an en 1700 à plus de 2 millions en 1850 au Royaume-Uni (Harris, 1988). La production des métaux connus depuis l'antiquité comme le plomb ou le cuivre augmente également considérablement, puis au fur et à mesure que la technologie évolue de nouveaux besoins apparaissent et de nouveaux métaux sont extraits (chrome, nickel, platine, etc...). Ces nouveaux besoins mènent à la professionnalisation du métier, notamment au cours du XIX^{ème} siècle en France avec l'apparition des compagnies minières embauchant des milliers d'ouvriers. Au cours des Trente Glorieuses, la production minière française est à son maximum et permet d'alimenter l'industrie française alors en plein essor (BRGM, 1997). À partir de la fin des années 70, l'activité minière française diminue, notamment en raison de la fermeture des sites miniers les plus importants. Cette baisse d'activité diminuera dans les décennies suivantes, la dernière mine métallique fermant en 1997. Néanmoins le vestige de cette activité minière subsiste sur le

territoire, la quantité de résidus miniers de mines de métaux non-ferreux en France métropolitaine étant estimée entre 90 et 130 millions de tonnes (BRGM, 1997).

Ainsi les sites miniers abandonnés peuvent présenter des risques environnementaux majeurs et sont nombreux à l'échelle nationale et mondiale, de ce fait des opérations de mise en sécurité de ces sites doivent être assurées par les pouvoirs publics. La gestion des sites miniers après leur fermeture a pendant longtemps été peu développée, notamment au cours de la révolution industrielle. L'activité minière génère pour un emploi direct d'ouvrier une multitude d'emplois indirects, ainsi des villes entières pouvaient se former autour de cette activité économique, notamment aux États-Unis. Il était ainsi fréquent que la ville soit totalement abandonnée suite à la fermeture de la mine, laissant sur place les infrastructures et les déchets miniers. En effet la gestion de ces mines abandonnées était mise sur le compte de l'exploitant et aucune loi ne l'obligeait à sécuriser ses sites. Aux États-Unis le premier cadre légal apparaît principalement suite au Clean Water Act (1972), loi encadrant la protection des eaux de surfaces, et au Safe Drinking Water Act (1974), loi portant notamment sur la protection des eaux souterraines. En France la loi du 30 mars 1999 (Loi n° 99-245) est spécifiquement promulguée pour encadrer l'arrêt des opérations minières, en introduisant la notion de Plans de Prévention des Risques Miniers (PPRM). Ces PPRM sont notamment prescrits quand une expertise met en évidence un fort niveau d'aléa minier résiduel (contaminations des eaux de surface, mouvement de terrain, présence de gaz dans les cavités minières) associé à des enjeux environnementaux.

Cette volonté des pouvoirs publics à encadrer la gestion des sites miniers abandonnés est indispensable pour limiter leur impact sur l'environnement. Néanmoins la bonne réalisation des opérations de mise en sécurité est à la charge des instituts spécialisés comme INERIS ou le BRGM. Dans le cas des contaminations métalliques plusieurs méthodes peuvent être employées. Certaines méthodes visent à éliminer les contaminants des résidus, comme les techniques de lavage ou d'électrocinétique. On peut également recourir à des méthodes de dépollution biologiques comme la phytoextraction, où les contaminants métalliques sont transloqués des racines aux parties aériennes. Un autre type de méthode consiste à immobiliser les contaminants métalliques dans les résidus miniers en les stabilisant. Cela peut passer par l'ajout d'amendements organiques et/ou inorganiques, ou par l'utilisation de plantes via la phytostabilisation. Néanmoins pour optimiser l'efficacité de ces différentes méthodes de remédiation, il est primordial de comprendre les mécanismes qu'ils impliquent. Ainsi on peut se poser la question suivante « Quels sont les contrôles majeurs des contaminants métalliques dans ces dépôts miniers ? ». À travers la réalisation d'une synthèse bibliographique, le **chapitre un** de cette thèse aborde ainsi les différents aspects à prendre en compte afin d'obtenir une vision complète de ces systèmes, permettant de comprendre en profondeur le devenir de ces contaminants.

Chapitre 1 - Synthèse bibliographique

PARTIE 1 : Activité minière

1.1. Historique de l'activité minière

1.1.1) Au niveau mondial

Les premières exploitations minières importantes se développent principalement en Europe au cours du Néolithique, on retrouve des mines exploitant le silex en Italie (Di Lernia et al., 1995) ou en Allemagne (Leopold and Völkel, 2004). Le début de la métallurgie modifie fortement les sociétés de l'époque, à tel point que l'archéologie se base sur ces innovations pour définir les périodes historiques avec l'âge du bronze (alliage de cuivre et d'étain) et l'âge du fer. Au début du XIX^{ème} siècle, la révolution industrielle bouleverse le système économique et augmente drastiquement les besoins en métaux. Le fer (Fe) devient notamment très prisé suite à l'essor des chemins de fer. De plus l'acier est de plus en plus utilisé dans le domaine de la construction, la production de Fe au Royaume-Uni passe de 12 000 tonnes par an en 1700 à plus de 2 millions en 1850 (Harris, 1988). Le plomb (Pb), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu) sont également massivement exploités pour alimenter l'industrie et l'artisanat. L'exploitation des gisements métallifères est un phénomène d'envergure mondiale, ainsi les sites miniers à l'abandon sont nombreux dans les pays ayant eu un passé minier important. Un site minier est dit abandonné (ou orphelin) lorsqu'il n'a plus de propriétaires exploitants. Cette définition peut varier d'un pays à l'autre et il est possible de l'élargir lorsque l'exploitant suspend l'exploitation un certain temps ou lorsqu'il est incapable de restaurer le site. L'exploitation minière au Canada est depuis longtemps un élément central de son économie et cette activité minière reste importante actuellement, le Canada étant le 2^{ème} producteur mondiale d'uranium. Cela se traduit par près de 10 000 sites miniers abandonnés sur le territoire canadien (Hogan and Tremblay, 2006). De la même manière les sous-sols sud-africains ont été et sont toujours fortement exploités pour l'or et le platine, ainsi un peu moins de 6000 sites miniers abandonnés sont recensés (Akinpelu et al., 2020). Enfin l'Europe est également concernée par cette problématique, le Royaume-Uni était un des principaux producteurs de Pb et de Cu aux alentours de 1850. Aujourd'hui près de 3000 mines métalliques y sont à l'abandon (Jarvis et al., 2007).

1.1.2) En France

Les premières traces d'activité minière en France remontent également au néolithique, le silex y était extrait via des puits et des galeries souterraines (Gabel, 1957). L'activité minière se développe ensuite fortement durant l'âge du Bronze avec le début de la métallurgie, on y exploite principalement le Cu mais également l'Au, le Pb, le Zn, l'Ag... (Ambert et al., 2002; Forel et al., 2010). Cette activité continue durant l'âge du fer, des anomalies en Fe, Pb et Zn ayant été mis en évidence dans les Alpes de l'Ouest (Carvalho and Schulte, 2021). L'industrialisation de la France qui se développe notamment au cours du XVIII^{ème} siècle engendre un grand besoin de matières premières. Tout d'abord, l'exploitation des métaux

classiques à savoir ceux connus depuis l'antiquité (Pb, Cu, Fe, Sn) est intensifiée. Puis, en raison des innovations technologiques, les assemblages métalliques se complexifient et de nouveaux métaux sont extraits, tels que Co, Mn, Pt, W, Mo, Cr, Ni. Des éléments non-métalliques deviennent également rapidement indispensables comme le soufre pour ses applications agricoles (engrais, fongicides) et dans l'industrie chimique. De plus, l'exploitation du charbon, qui existe depuis le XIII^{ème} siècle, prend son essor durant cette période en raison des forts besoins en énergie pour les industries. Au cours du XIX^{ème} siècle, l'exploitation minière se professionnalise avec l'émergence des compagnies minières, la première en France étant la compagnie des mines d'Anzin créée en 1757 et qui exploitait le charbon. La main d'œuvre locale n'est ainsi plus suffisante et de grandes infrastructures sont construites pour y faire venir des milliers d'ouvriers. La France exploite également de manière importante de nombreux gisements de métaux ; malgré sa superficie réduite, elle est parmi les premiers producteurs mondiaux d'antimoine et de tungstène à cette période (Charles et al., 2017). L'industrie minière atteint son apogée entre 1945 et 1975 soit durant la période des trente glorieuses (BRGM, 1997). La production de charbon s'intensifie et atteint son pic en 1958 avec 58,9 Mt de charbon produites. L'exploitation des métaux augmente également jusqu'à la fin des années 1970, le Pb atteint son pic en 1970 avec 40 kt, le Zn en 1980 avec environ 65 kt et l'Al (bauxite) en 1973 avec 3,5 Mt (BRGM, 1997). De plus l'émergence du nucléaire entraîne l'exploitation de l'uranium pour ses applications civiles et militaires, la production culminant à plus de 3000 tonnes durant les années 1980. À partir des années 1970, l'activité minière décline fortement, notamment en raison de la fermeture de sites miniers historiquement importants et de la baisse des cours des métaux (Wolkersdorfer and Bowell, 2005). L'exploitation du fer s'arrête en 1997, celle de l'uranium en 2003 et celle du charbon en 2004.

1.2. L'exploitation minière : une activité génératrice de déchets.

1.2.1) Les différents types d'exploitation minière

Une exploitation minière consiste à extraire des minerais ayant une valeur économique. La notion de minerai ou de gisement est bien plus économique que géologique. Par exemple, la pyrite FeS_2 est un sulfure très commun mais n'est pourtant pas un minerai de Fe car son extraction n'est pas rentable économiquement. L'exploitation minière peut suivre différents modes d'extraction selon le type de gisement et la topographie du lieu, les plus importants étant la mine à ciel ouvert et la mine souterraine (Fig. 1.1). La mine à ciel ouvert est privilégiée lorsque le gisement est présent à une faible profondeur (<400 m). Cette méthode consiste à excaver le sol depuis la surface en enlevant les matériaux stériles sus-jacents pour accéder aux minerais. Cette méthode requiert de transporter un important volume de stériles, ce qui est très coûteux. Pour définir si une mine à ciel ouvert sera rentable on utilise le taux de découverte soit le ratio entre le volume de stériles sur le volume de minerais extraits. Suivant la géométrie du

gisement, deux types de mine à ciel ouvert peuvent être mis en place : l'exploitation en découverte (strip mining) ou l'exploitation en fosse (open-pit mining).

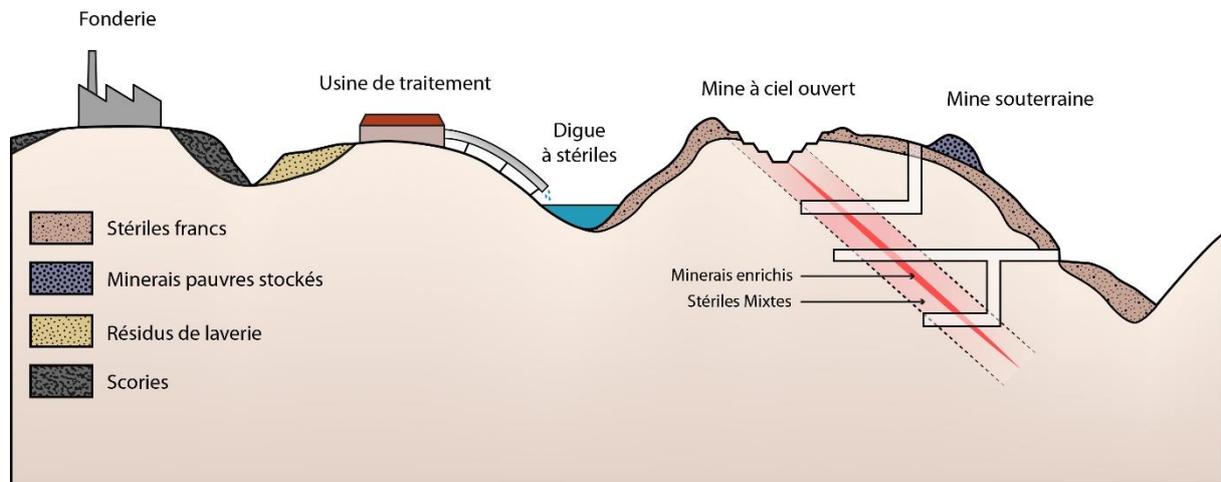


Figure 1.1. Opérations d'une exploitation minière (S. Mertz, inspiré de BRGM, 1997).

L'exploitation en découverte est recommandée lorsque que le gisement est stratiforme, proche de la surface et possède une extension latérale importante. Une tranchée est alors réalisée le long du gisement avec une profondeur suffisante pour atteindre le toit de la strate. L'exploitation se fait alors dans un sens formant le front d'exploitation où le stérile et le minerai sont excavés. Le stérile est alors remis en place au cours de l'exploitation formant le front de remblayage. L'exploitation en fosse est quant à elle utilisée lorsque que le gisement est caractérisé par une faible extension latérale et est présent à une profondeur plus importante. La découverte s'effectue en forme de cône le long du gisement, plus le gisement sera profond puis l'aire du cône en surface devra être importante. Ainsi le taux de découverte peut-être trop important si le gisement est trop profond.

Lorsque que le gisement est situé profondément et que le taux de découverte serait trop important pour y établir une mine à ciel ouvert, alors on peut avoir recours à une mine souterraine. Cette méthode consiste à accéder directement au gisement via des galeries ou des descenderies. Cette technique permet d'extraire le minerai sans avoir à excaver le stérile qui le surplombe. Toutefois construire une mine souterraine reste extrêmement coûteux, le gisement doit être ainsi suffisamment concentré pour permettre son exploitation. Cette méthode engendre bien moins de stériles que la mine à ciel ouvert et ces stériles sont principalement utilisés pour renforcer les parois des galeries. En optant pour une mine souterraine il est possible d'aller chercher le minerai à une profondeur bien plus importante soit plus de 3000 m au maximum (Philippe, 2018), bien qu'une mine plus profonde signifie un coût plus élevé.

1.2.2) Les phases de l'exploitation minière

L'exploitation minière s'organise toujours autour de deux phases : les opérations d'exploitation et les opérations de traitement. Dans certains cas une troisième étape peut exister, le minerai

peut être transformé en forme métallique valorisable directement sur place via une fonderie. Les opérations d'exploitation comprennent les travaux pour accéder aux minerais tout comme l'extraction du minerai en lui-même. Les opérations préliminaires à l'extraction diffèrent selon le type d'exploitation. Dans le cas d'une mine à ciel ouvert ces travaux concernent le déblaiement de la masse rocheuse surmontant le gisement. Une première étape de décapage retire les niveaux superficiels (sols, matériaux meubles) avant l'abattage du gros du stérile. Cet abattage peut être réalisé par des explosifs ou par des machines lorsque les roches sont plus tendres. Dans le cas d'une mine souterraine ces travaux interviennent lors de la formation des galeries et des autres infrastructures minières. L'abattage des roches peut également être explosif ou mécanique mais le volume de stériles produit est bien moins important que dans le cas de la mine à ciel ouvert. Lors de cette étape, ce sont principalement des stériles francs qui seront déblayés, soit des roches dont la composition chimique est proche du fond géochimique avoisinant. La deuxième étape des opérations d'exploitation concerne l'extraction du minerai. Que ce soit dans le cas de la mine à ciel ouvert ou dans le cas de la mine souterraine, cette activité entraîne le déblaiement de stériles. Ici le stérile peut correspondre à du stérile de sélectivité ce qui correspond à du minerai pauvre, ou bien à du stérile mixte soit un mélange de stériles francs et de minerais pauvres.

La deuxième phase correspond au traitement du minerai après son extraction, le but étant de passer du minerai brut souvent appelé le « tout-venant » à un concentré qui représente l'élément valorisable de la mine. L'usine de traitement peut être implantée sur le site, à proximité de l'extraction, ou bien être délocalisée. On peut scinder le processus de traitement en deux, à savoir la comminution et la concentration. Le but de la comminution est de réduire la granulométrie de l'échantillon en le fragmentant. Plus la granulométrie sera faible, plus la séparation du minerai et de la gangue (minéraux sans forte valeur économique) sera facile. L'autre intérêt est d'augmenter la surface de contact des minéraux, ce qui augmentera considérablement la cinétique des réactions métallurgiques. Cette fragmentation est réalisée via une série de concassages qui vont broyer l'échantillon de plus en plus finement. L'étape suivante consiste en la séparation du minerai de la gangue, afin d'obtenir un concentré. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées selon la nature du minerai. La séparation magnétique est fréquemment utilisée afin de séparer les oxydes de Fe (magnétite, hématite...) de la gangue (Yavuz et al., 2009). Mais certains oxydes de titane comme le rutil ont également des propriétés magnétiques permettant l'emploi de cette technique. Une autre technique appelée « séparation en milieu dense » utilise la gravité pour séparer les minéraux (Grewal et al., 2016). Le bulk est plongé dans un liquide à haute densité (aux alentours de 3) et les particules vont se répartir selon leur propre densité. Cette méthode est principalement utilisée pour les métaux lourds tels que l'or, le titane ou le tungstène. Enfin une des méthodes les plus utilisées pour séparer les minéraux est la flottation (Shean and Cilliers, 2011), cette technique se base sur les différences d'hydrophobie des surfaces minérales. Un ou plusieurs réactifs chimiques sont

ajoutés au bulk pour accroître l'hydrophobicité des minéraux valorisables et l'hydrophilie des phases minérales non économiques. Ensuite ce mélange est plongé dans une cellule de flottation remplie de liquide et de l'air est injecté à la base de la cellule. Lorsque les bulles d'air vont remonter, elles vont fixer les surfaces hydrophobes tandis que les minéraux hydrophiles resteront dans la cellule. Une mousse concentrant le minerai va ainsi se former en surface et sera ainsi facile à prélever. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux minéraux sulfurés comme la galène PbS, la sphalérite ZnS ou la chalcopirite CuFeS₂. Cette filière de traitement va générer des résidus, notamment suite aux techniques de concentration comme la flottation. Ces résidus sont alors communément appelés « résidus de traitement » ou « résidus de laverie ».

Enfin une dernière étape peut parfois exister, à savoir la transformation métallurgique. Il pouvait être courant d'avoir une fonderie directement sur site dans les anciennes exploitations. Le but était de transformer le concentré en une forme métallique à plus haute valeur ajoutée via traitement thermique (grillage). Ces activités génèrent alors des résidus nommés scories, sous-produits des activités de grillage et de fusion des métaux.

1.3. Typologie des résidus miniers.

Les différentes phases d'une exploitation minière engendrent une multitude de résidus miniers qui vont différer selon leur volume et leurs caractéristiques physico-chimiques. Les opérations précédant l'exploitation du minerai généreront des stériles francs possédant une teneur en métaux faible, de l'ordre de grandeur du fond géochimique local. Ces opérations correspondent aux décapages des roches sus-jacentes pour le cas de la mine à ciel ouvert, et aux percements des galeries pour la mine souterraine. Le volume de stériles engendrés est donc important mais la concentration en métaux faible. L'exploitation du minerai se fait en fonction de la teneur de coupure qui est la teneur minimale au-dessus de laquelle un matériau est économiquement rentable. En dessous de cette teneur on considère le matériau comme stérile de sélectivité, composé de minerai pauvre. La teneur de ce stérile peut pourtant être proche de celle du gisement. Si la concentration de l'élément valorisable est fortement disséminée alors la teneur du stérile de sélectivité peut être non rentable mais tout de même présenter un risque environnemental. Au contraire, dans un gisement très concentré, comme le long d'une faille, la teneur du stérile sera possiblement très faible. Les stériles francs sont principalement entreposés en tas à la surface mais peuvent être réutilisés pour l'aménagement du site minier. Les stériles de sélectivité peuvent être traités dans l'usine de traitement suivant leur teneur. De même si le cours des métaux évolue, ces minerais pauvres peuvent être ensuite exploités. Ces différents stériles d'exploitation présentent une granulométrie variable selon la nature de l'encaissant, leur utilisation pour l'aménagement du site dépendra de leurs propriétés géotechniques.

La phase de traitement du minerai va également générer une grande quantité de résidus miniers. Les processus de traitement ont pour but de dissocier la gangue du minerai, une fois cette

séparation effectuée, une grande quantité de résidus est produite. Contrairement aux stériles d'exploitation la granulométrie de ces résidus est assez faible (de l'ordre du μm), ils sont ainsi communément déversés dans des digues à stériles faisant office de bassin de décantation et permettant le dépôt des particules fines. Ces sédiments peuvent être riches en métaux mais également en réactifs chimiques ayant permis la concentration du minerai. Plusieurs types de réactifs peuvent être utilisés au cours du traitement. Dans le cas d'une séparation par flottation, qui est une des méthodes les plus employées, on retrouve les réactifs collecteurs, moussants ou déprimants de nature organique ou inorganique (Hosten and Tezcan, 1990; Cao and Liu, 2006; Rezaei et al., 2018; Tijsseling et al., 2019). Tous ces réactifs peuvent ainsi être présents en grande quantité au fond des bassins de décantation en aval des usines de traitement. Des phases minérales secondaires comme la pyrite peuvent également être présentes de manière importante dans ces résidus. Il est à noter que l'appellation **tailing** est fréquemment utilisée pour définir les résidus issus de l'activité minière.

Enfin lorsqu'une activité métallurgique existait sur leur site, des résidus nommés scories pouvaient être présents. Les scories peuvent être divisées en deux catégories : les scories ferreuses et non-ferreuses. Les premières sont issues de l'exploitation d'un gisement de Fe tandis que les secondes sont issues de l'exploitation de métaux non-ferreux comme le Zn, le Cu ou le Pb. Ce sont des assemblages hétérogènes principalement composés de produits oxydés bien que des phases sulfurées soit souvent observées dans les scories non-ferreuses (Piatak et al., 2015).

PARTIE 2 : La problématique des sites miniers abandonnés

2.1. Contexte

Au cours de l'exploitation minière, de nombreux résidus solides et liquides sont générés par l'extraction et le traitement des minerais. Si aucun projet de remédiation n'est effectué suite à la fin de l'exploitation du site, ces résidus peuvent devenir des sources de contaminants métalliques et dégrader les sols et les cours d'eau alentours (Vareda et al., 2019). La contamination des cours d'eau est un des problèmes majeurs des sites miniers et a été largement étudiée (Hudson-Edwards et al., 1997; Grosbois et al., 2001; Shikazono et al., 2008; Byrne et al., 2012). Ce milieu est primordial pour de nombreuses espèces animales et végétales, une contamination importante en métaux peut ainsi fortement impacter négativement ces écosystèmes (Norris et al., 1982; Pocięcha et al., 2019). Cela est d'autant plus vrai que ce type de transfert permet d'exporter les métaux sous forme dissoute ou colloïdale sur une longue distance. En 1989, il était estimé qu'au niveau mondial, 19 300 km de cours d'eau étaient fortement dégradés par des effluents miniers (Johnson and Hallberg, 2005). Dans ces rivières dégradées, les contaminants métalliques peuvent s'accumuler dans les sédiments au fond du cours d'eau. Certains forçages naturels comme les crues et les tempêtes ou anthropiques comme les dragages nécessaires pour permettre la navigation fluviale et réduire le risque d'inondations peuvent mettre en suspension ces sédiments (Garrad and Hey, 1987; van den Berg et al., 2001; Eggleton et Thomas, 2004). Ces perturbations vont remobiliser en premier les particules fines, autrement dit la fraction granulométrique contenant le plus de métaux (Kalnejais et al., 2007; Pourabadehei and Mulligan, 2016). Cette remise en suspension va aussi entraîner la variation de plusieurs paramètres physico-chimiques (pH, Eh) pouvant modifier la spéciation des métaux et donc leur mobilité (Hirst and Aston, 1983; Zoumis et al., 2001). Les sédiments contaminés présentent donc un problème environnemental majeur. Enfin les sols aux alentours du site minier peuvent être fortement contaminés en métaux, cela peut avoir pour conséquence une toxicité trop importante pour la croissance des plantes et la formation de sols nus (Wong, 2003). Un couvert végétal faible ou inexistant va accroître considérablement l'érosion du sol contaminé, conduisant à transporter les contaminants autour du site minier (Mendez and Maier, 2008; Jarsjö et al., 2017). Un site minier abandonné peut ainsi présenter plusieurs menaces sur la santé humaine et l'environnement, il est ainsi nécessaire d'assurer sa gestion au sein d'un cadre légal.

En raison de la longue histoire minière de la France, de nombreux sites miniers sont répertoriés sur le territoire. Le plus récent inventaire faisait état d'un peu moins de 1800 exploitations minières (Fig. 1.2), dont un plus de 300 sites exploitant le Fe et les métaux de base (Pb, Cu, Zn). La réhabilitation de ces sites miniers fut pendant longtemps peu encadrée, ainsi des vestiges des anciennes activités minières d'extraction et de traitement du minerai sont souvent présents sur le site. On estime la quantité de tailings de métaux non-ferreux en France

métropolitaine entre 90 et 130 millions de tonnes (BRGM, 1997). Les sites miniers abandonnés sont ainsi nombreux et peuvent présenter des risques environnementaux majeurs, de ce fait plusieurs dispositions ont dû être prises par les pouvoirs publics.

Les premières lois encadrant les activités minières furent promulguées au début du XIX^{ème} siècle, mais le but de ces lois était avant tout d'organiser l'exploitation minière sans légiférer pour autant l'après-mine. À partir des années 1980, le déclin de l'activité minière française conduit à la fermeture de bon nombre de sites miniers. La mise en sécurité de ces sites étant alors réalisée sous la directive de l'exploitant lui-même, ces opérations étaient donc parfois insuffisantes pour endiguer efficacement l'impact environnemental de ces exploitations. Pour y remédier, la loi du 30 mars 1999 (Loi n° 99-245) est promulguée afin de formaliser les procédures d'arrêt des exploitations minières. Cela passe par l'instauration des Plans de Prévention des Risques Miniers (PPRM) servant de cadre à la gestion des risques miniers. Les PPRM peuvent être prescrits lorsque l'exploitation est arrêtée définitivement et qu'il subsiste un fort niveau d'aléa minier résiduel (contaminations des eaux de surface, mouvement de terrain, présence de gaz dans les cavités minières) associé à des enjeux environnementaux. Cette expertise des aléas et des enjeux est alors menée sous l'égide de GEODERIS (<https://geoderis.fr>), constitué d'agents INERIS et BRGM.

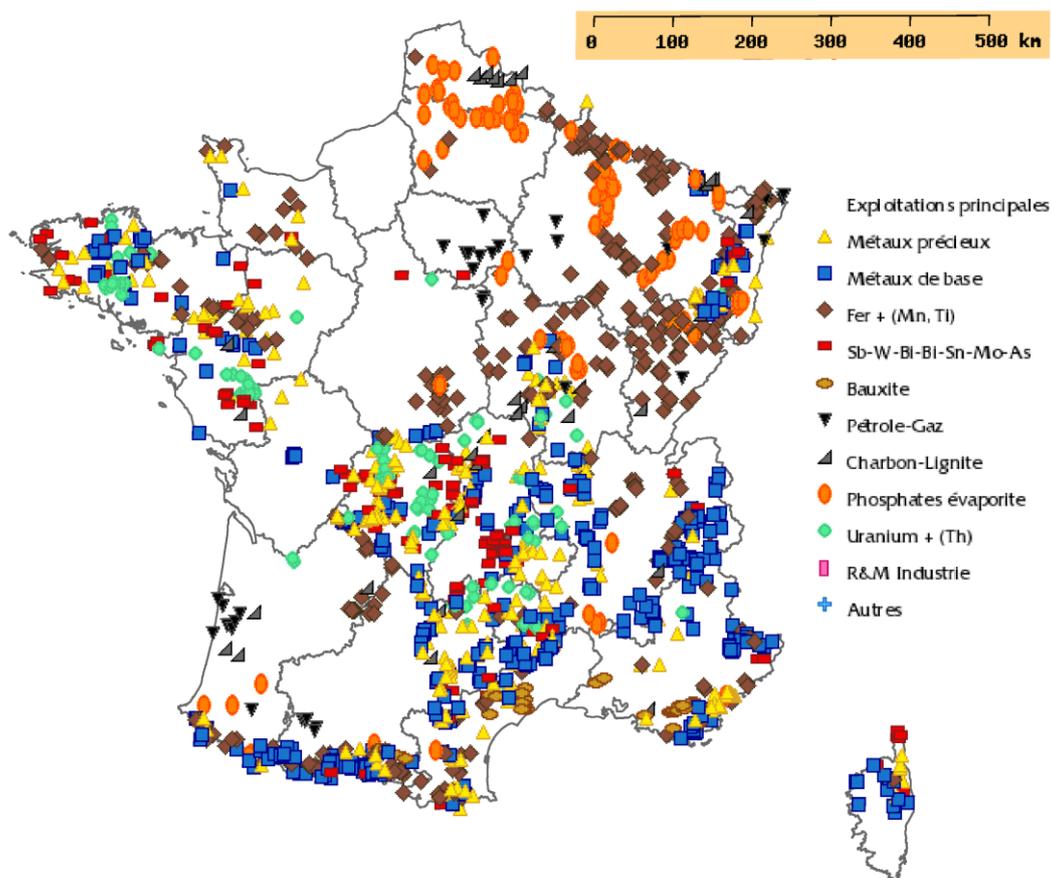


Figure 1.2. Inventaire des exploitations minières en France métropolitaine en 2020 (Données : <http://sigminesfrance.brgm.fr>).

Un règlement est ensuite élaboré afin de définir les moyens à mettre en œuvre pour mettre en sécurité le site. Un PPRM ne pouvant porter que sur un type d'aléa, ainsi un site minier peut ainsi faire l'objet de plusieurs PPRM. La problématique des sites miniers abandonnés est toujours d'actualité, en 2017 la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) recensa 28 sites comportant des déchets miniers menaçant fortement l'environnement ou la santé humaine (Fig. 1.3). Pour contrôler encore plus efficacement ces sites dangereux, le Ministère de la Transition Écologique et Solidaire (MTES) a mis en place en 2017 la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. Les mines métalliques y sont notamment classées selon leur niveau de menace environnementale (A, B, C-, C+, D et E). Les sites les plus problématiques, à savoir D ou E, peuvent notamment faire l'objet d'étude dans le cadre de l'Interprétation de l'État des Milieux (IEM). Cet outil a notamment pour but d'étudier la compatibilité entre l'usage du site et les contaminations constatées.

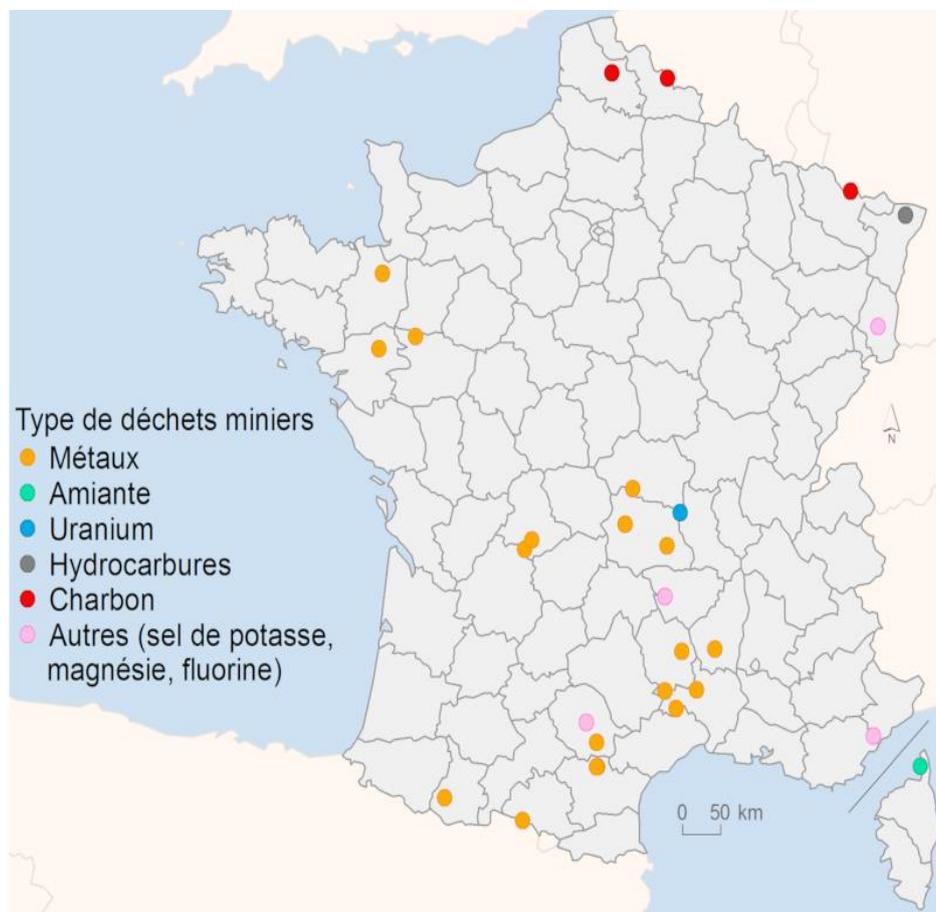


Figure 1.3. Emplacement des déchets miniers et de carrières menaçant fortement l'environnement ou la santé humaine (Service de la donnée et des études statistiques, 2018).

2.2. Voies de transfert des contaminants

Les chapitres précédents ont mis en évidence que les exploitations minières accumulent en leur sein plusieurs types de résidus miniers concentrés en éléments polluants. Une des problématiques majeures de ce type de site est d'évaluer la capacité des contaminants à être

transférés en dehors du site, afin notamment d'estimer la pression qu'ils exercent sur l'environnement. Cette question est d'autant plus complexe que les vecteurs de transfert des polluants sont multiples. Il est également difficile d'établir un modèle conceptuel de transfert des contaminants généralisable à l'ensemble des sites, tant leurs caractéristiques intrinsèques influencent fortement la nature des processus dominants.

2.2.1) Vecteur air

L'un des processus majeurs permettant le transport des contaminants depuis les tailings est l'érosion éolienne. En effet le vent est capable de transporter des particules solides en les arrachant aux tailings. Ces particules peuvent être ainsi fortement chargées en contaminants, qu'ils soient présents dans la structure cristalline des minéraux ou bien présents sur des sites de surface. Le mode de transport va varier selon le diamètre des particules transportées (Fig. 1.4). Les particules les plus grossières (>2000 μm) se déplacent par charriage ou roulage, en roulant lentement le long de la surface (Bagnold, 1941). Ce type de transport ne permet pas de transporter ces particules sur de longues distances. Les particules moins grossières proches des sables (entre 60 et 2000 μm) décrivent un mouvement de saltation. Elle se meuvent en faisant des bonds le long de la surface, leur trop forte masse ne leur permettant pas de rester en suspension dans l'air.

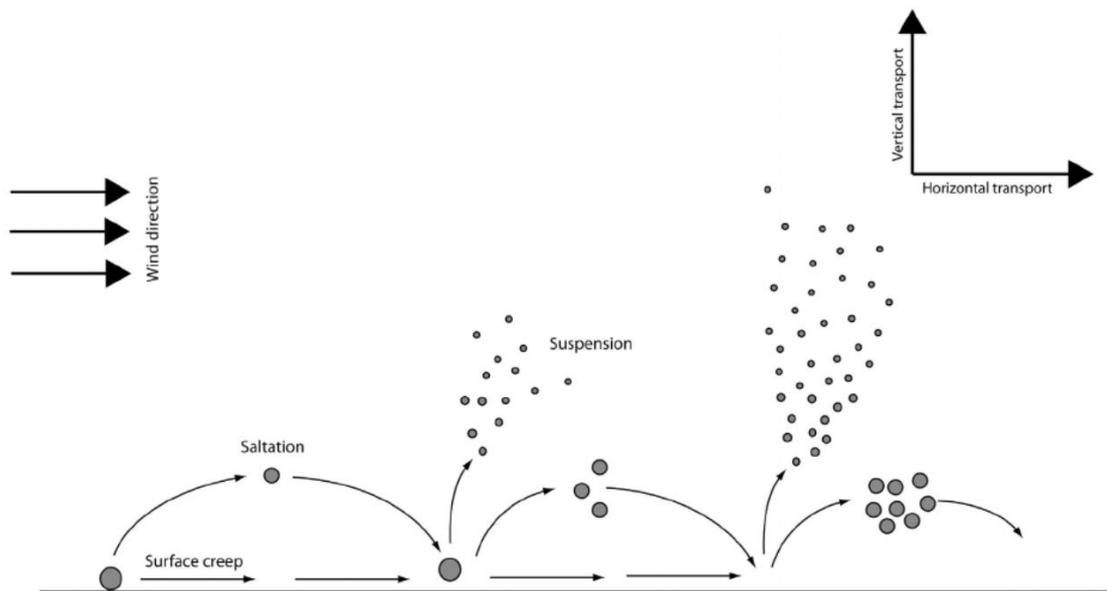


Figure 1.4. Différents modes de transport des particules sous l'effet du vent en fonction de leur diamètre : charriage (surface creep), saltation et suspension (Ravi et al., 2011).

Ce type de transport a notamment pour effet d'expulser des particules plus fines lorsque les particules grossières retombent sur la surface, augmentant d'autant plus la charge transportée par le vent (Gil-Loaiza et al., 2018). Ce phénomène est d'autant plus accru sur des sols plats puisque qu'aucun obstacle ne permet d'arrêter la saltation des particules. Similairement au

charriage, la saltation ne permet de transporter les particules que de manière locale (Csavina et al., 2012). Les particules les plus fines, correspondant aux argiles et aux limons soit $< 60 \mu\text{m}$, ont la capacité de rester en suspension en raison de leur faible masse. Cela a pour conséquence le transport de ces particules sur de très longues distances, soit des centaines voire milliers de kilomètres (Wilkening, 2000). Ceci est d'autant plus préoccupant que plusieurs études ont montré que la fraction fine des tailings présentait les plus grandes concentrations en contaminants métalliques et métalloïdes (Gonzales et al., 2014; Courtin-Nomade et al., 2016). Le diamètre des particules présentes dans un résidu minier dépend en partie du type d'activité qui les a générées, les activités de broyage du minerai formeront notamment des particules plus grossières que les activités métallurgiques (Csavina et al., 2012).

L'importance de ce vecteur air sur le transport total de contaminants en dehors du site dépend de plusieurs facteurs conditionnant la résistance du sol à l'érosion. La teneur en eau du sol va fortement influencer l'érosion du sol, celle-ci sera plus importante pour un sol sec que pour un sol humide (Chepil, 1956; Csavina et al., 2012). En effet, pour que l'érosion se produise, la vitesse du vent doit dépasser un certain seuil, au-delà duquel la force de cisaillement induite par le vent permettra le détachement des particules du sol. La présence d'eau entre les grains va accroître la cohésion du sol, cela a pour effet d'augmenter le seuil de vitesse nécessaire pour démarrer l'érosion (Ravi et al., 2004). Le climat est alors un paramètre majeur de l'érodabilité du sol en contrôlant sa teneur en eau via les précipitations et l'évaporation. Les climats arides ou semi-arides sont ainsi particulièrement impactés par ce type d'érosion, comme le montre le nombre important de cas de tempêtes de sables rapporté dans ces milieux (McTainsh et al., 1998; Chen et al., 2013).

La composition chimique du sol peut également influencer l'érosion d'un sol. Un sol riche en matière organique peut présenter une résistance à l'érosion éolienne plus importante qu'un sol pauvre en raison de la formation de croûte biologique (Belnap and Gillette, 1998; Leys et Eldridge, 1998). Cette croûte est le résultat de l'association de la matière organique, des particules solides et de l'activité de cyanobactéries, de lichens ou de bryophytes. Cela permet de former des agrégats de taille plus importante qui seront plus difficiles à éroder. De façon similaire des croûtes physiques peuvent se former en la présence d'argiles (Gillette et al., 1980, 1982). En plus de former des agrégats ces croûtes tendent à réduire l'expulsion des particules fines induite par la saltation (Rice and McEwan, 2001). Les croûtes biologiques ou physiques ont également l'avantage de pouvoir se former dans des environnements arides ou semi-arides, là où la stabilisation apportée par les plantes vasculaires est rare (Ravi et al., 2011). En effet la végétation contribue fortement à la diminution de l'érosion éolienne (Gil-Loaiza et al., 2018). La présence d'un couvert végétal va notamment permettre de réduire la saltation et donc le détachement de particules fines (Musick et al., 1996). Le couvert végétal peut également offrir une relative protection à l'érosion des sols nus lorsqu'il est dans la trajectoire du vent (Nordstrom and Hotta, 2004) et ce en diminuant la vitesse du vent. Cet effet est principalement

influencé par la hauteur de la végétation. Le couvert végétal est un atout majeur dans la lutte contre l'érosion, or la nature des tailings est défavorable à la croissance des plantes. En effet la concentration en contaminants métalliques peut être importante, des teneurs en Pb au-delà d'1% ayant déjà été mesurées dans des tailings (Courtin-Nomade et al., 2016), ce qui inhibe la croissance de nombreuses plantes (Wong, 2003). Le vecteur air est capable ainsi de transporter des contaminants rapidement de manière régionale, voire continentale.

2.2.2) Vecteur eau

L'autre principale voie de transfert des contaminants est l'eau qui se traduit par deux modes de déplacement : le transfert latéral induit par le ruissellement de l'eau et le transfert vertical induit par son infiltration. Le transfert latéral correspond au mouvement de particules à la surface du sol tandis que le transfert vertical ou gravitaire désigne le transport des contaminants sous forme dissoute ou particulaire en profondeur. Plusieurs caractéristiques du site minier vont alors déterminer quel type de transfert sera prédominant. L'un des facteurs déterminants est l'intensité des précipitations soit la quantité de pluie tombée durant une période de temps donnée et souvent exprimée en mm/h. Cette intensité va notamment varier selon le climat régional. Les climats méditerranéens par exemple sont caractérisés par une faible fréquence des précipitations mais une forte intensité (Usón et Ramos, 2001). Ce type de régime climatique est notamment répandu dans le sud de la France, à l'image des épisodes cévenols. Ce type de climat va favoriser les transferts latéraux, en effet lors de ces événements la saturation du sol peut être rapidement atteinte rendant impossible l'infiltration des précipitations. À l'opposé, les climats océaniques se caractérisent par des précipitations fréquentes mais de faible intensité. Les transferts verticaux vont alors prédominer, les volumes d'eau apportés ayant le temps de percoler. La saturation du sol et le début du ruissellement peuvent survenir de deux manières différentes : d'une part, lorsque la conductivité hydraulique est insuffisante pour que le volume d'eau précipité soit entièrement infiltré, soit la capacité d'infiltration du sol d'autre part, lorsque la capacité de stockage du sol est dépassée.

La nature du sol influence alors de manière considérable quels types de transfert vont avoir lieu. Un sol présentant une texture sableuse aura une capacité d'infiltration importante en raison de sa forte conductivité hydraulique tandis que sa capacité de stockage sera faible. Si l'extension verticale de ce sol est faible ou bien qu'un horizon imperméable soit présent en profondeur, alors le sol peut devenir rapidement saturé. A contrario un sol de texture argilo-limoneuse aura une capacité de stockage importante du fait de sa grande porosité mais la conductivité hydraulique sera faible, limitant l'infiltration de l'eau. Il est à noter que bien que le transfert à travers la porosité primaire soit faible, une porosité secondaire présentant une conductivité hydraulique plus importante peut exister. C'est le cas des fentes de dessiccation qui se forment lorsque les argiles se contractent suite à un dessèchement, cela forme alors des voies de circulations préférentielles (Zhang et al., 2014). C'est également le cas des macropores (pores

> 75 μm), qui sont notamment formés par l'action des racines et de la pédofaune (Mitchell et al., 1995). Une autre caractéristique fondamentale du sol est sa stabilité structurale soit son aptitude à résister à l'action dégradante des gouttes de pluie. En effet l'impact des gouttes de pluie peut provoquer la désagrégation des agrégats présents en surface. Les agrégats ainsi divisés vont venir combler les espaces entre les agrégats, la surface du sol initialement fragmentaire évolue ainsi vers une croûte sédimentaire nommée croûte de battance. Cette croûte va alors réduire drastiquement la capacité d'infiltration du sol et augmenter le ruissellement. Comme vu précédemment la présence d'argiles et de matières organiques renforce la stabilité structurale, plusieurs études ont montré que ces phases limitent la désagrégation des agrégats et donc limitent la formation de croûtes de battance (Chaney and Swift, 1984; Wuddivira et al., 2009). La rugosité de la surface va également jouer un rôle, en effet si la saturation du sol est atteinte, l'eau non infiltrée va être premièrement contenue dans l'espace laissé par la rugosité de la surface avant de ruisseler si les précipitations continuent.

La topographie du site est un paramètre fondamental dans sa dynamique. Plus la pente augmente plus le ruissellement est favorisé augmentant l'érosion (Morbidelli et al., 2018). Un site minier présentant une pente moyenne faible favorisera alors le transfert vertical, tandis qu'un site avec des pentes élevées favorisera le transfert latéral. Enfin le couvert végétal a également un rôle déterminant sur le fonctionnement hydrique d'un site minier et tend à favoriser l'infiltration. En effet la présence de plantes va entraver la formation d'une croûte de battance, en premier lieu par l'interception des gouttes de pluie mais également par le renforcement des agrégats (Cerdà, 1998). En effet l'apport de matière organique par les plantes permet d'obtenir des agrégats plus résistants ce qui limite l'étanchéisation de la surface du sol et donc le ruissellement. De plus la présence de racines va former des macropores qui augmenteront localement la conductivité hydraulique du sol. Ces différents paramètres sont donc à prendre en compte pour comprendre la dynamique d'un site minier. Un site minier où la pente moyenne est faible, avec un couvert végétal important et rechargé par des précipitations de grande fréquence mais de faible intensité favorisera l'infiltration. À l'opposé, un site avec une pente moyenne élevée, un couvert végétal faible ou inexistant et rechargé par des précipitations de faible fréquence mais de forte intensité favorisera le ruissellement.

2.3. Impact des métaux sur l'homme et l'environnement

Parmi les différents métaux et métalloïdes couramment étudiés en raison de leur toxicité et de leur utilisation fréquente, on retrouve : Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Ces éléments sont connus pour être nocifs pour la santé humaine ou pour l'environnement (Nagajyoti et al., 2010; Jaishankar et al., 2014) d'où la mise en place de normes indiquant des concentrations seuils à ne pas dépasser pour assurer une protection durable des écosystèmes et des ressources. Les Normes de Qualité Environnementales (NQE) sont introduites avec la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) au niveau européen le 23 octobre 2000. Une NQE est alors définie comme la «

concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement » (2000/60/CE). Les NQE se placent dans deux types d'évaluation : l'évaluation des substances prioritaires comme le Cd, le Hg et le Pb déterminée au niveau européen (2013/39/CE) et l'évaluation des polluants spécifiques de l'état écologique comme le Zn et le Cu déterminée au niveau national (Arrêté du 27 juillet 2015). Deux types de NQE peuvent être établis : (i) NQE-CMA pour Concentration Maximale Admissible, où si une seule valeur mesurée dépasse la NQE-CMA alors la masse d'eau est considérée en mauvais état chimique, et (ii) NQE-MA pour Moyenne Annuelle qui pour un paramètre chimique donné va prendre en compte toutes les mesures effectuées durant un an. Notre étude s'est principalement focalisée sur le Pb et le Zn dont les normes sont présentées dans le tableau 1.1, ainsi que celles d'autres éléments à titre de comparaison.

Tableau 1.1
NQE des métaux et métalloïdes fréquemment étudiés

	Pb	Zn	Ni	Hg	Cd	Cr	Cu	As
NQE-MA eaux de surface (µg/L)	1,2 ^a	7,8 ^b	4 ^a	-	0,08-0,25 ^{ad}	3,4 ^b	1 ^b	0,83 ^b
NQE-CMA eaux de surface (µg/L)	14 ^a	-	34 ^a	0,07 ^a	0,45-1,5 ^{ad}	-	-	-
NQE-CMA eaux souterraines (µg/L)	10 ^c	-	-	1 ^c	5 ^c	-	-	10 ^c

- a. Directive 2013/39/UE
- b. Arrêté du 27 juillet 2015
- c. Arrêté du 17 décembre 2008
- d. Selon la dureté de l'eau

2.3.1) Impact sur l'homme

Le Pb est un métal très toxique et fréquemment utilisé dans l'industrie, notamment pour les batteries automobiles, secteur représentant 65 à 70% de l'emploi du plomb (Amara et al., 2016). Le Pb occupe ainsi la deuxième position des substances prioritaires de l'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), classement prenant en compte la nocivité des substances mais également le degré d'exposition. Une intoxication aiguë au Pb mène en premier lieu à des troubles de l'appareil digestif, tels que des vomissements ou diarrhées (Ibels et Pollock, 1986). Enfin pour des concentrations de Pb dans le sang extrêmement élevées, le système nerveux central peut être endommagé entraînant des encéphalopathies, cécités troubles psychomoteurs (Amara et al., 2016). Une exposition chronique peut entraîner des troubles du sommeil ou des maux de tête. Plusieurs études ont montré que les habitants vivant à proximité de mines de Pb pouvaient être exposés à des risques de santé, notamment via la consommation des légumes et des céréales produits dans les environs (Zhuang et al., 2009; Du et al., 2019).

Le Zn est également toxique à partir de hautes doses, étant classé 75ème par l'ATSDR, mais sa toxicité varie fortement suivant ses composés. En effet la toxicité aigüe de l'élément Zn est assez faible, sa DL50 (dose létale médiane, causant la mort de 50% des individus d'une population) étant supérieure à 2g Zn/kg par voie orale chez le rat, tandis que certains composés comme l'acétate de Zn présentent une DL50 de 0,293g Zn/kg dans les mêmes conditions (Bisson et al., 2005). Néanmoins les cas d'intoxication aigüe au Zn restent rares. Une intoxication chronique au Zn peut provoquer chez l'homme des troubles gastro-intestinaux, anémies, vomissements (Bisson et al., 2005). Cependant le Zn est aussi un oligo-élément c'est-à-dire qu'il est nécessaire à la vie de certains organismes en faible quantité. Le Zn joue un rôle dans de nombreux processus biologiques notamment dans les réactions immunitaires en favorisant le bon fonctionnement des lymphocytes (Stefanidou et al., 2006) ou dans la réparation de l'ADN (Ho, 2004).

2.3.2) Impact sur l'environnement

De nombreux organismes peuvent présenter des signes d'intoxication au Pb en raison de son assimilation relativement facile mais également de par sa présence dans la majorité des milieux (Pattee and Pain, 2002). L'une des principales sources de Pb fut l'utilisation de tétraéthylplomb comme antidétonant dans les carburants, principalement utilisé avant les années 1980. Ces émissions atmosphériques ont disséminé une importante quantité de Pb autour du globe, comme le montrent notamment les récentes augmentations des concentrations en Pb enregistrées dans la glace en Antarctique (Vallelonga et al., 2002). Les effets du Pb varient suivant le type d'organisme. Chez les mammifères les effets du Pb sont assez similaires à ceux provoqués chez l'homme, soit des troubles psychomoteurs, de la cécité ou une baisse du développement des structures cérébrales (Demayo et al., 1982; Newland et al., 1996; Amara et al., 2016). Les oiseaux font partie des espèces sauvages les plus impactées par le Pb développant la maladie du saturnisme aviaire, notamment par l'ingestion de la grenaille de plomb (Scheuhammer et Norris, 1996), principalement utilisée pour la fabrication de cartouches de chasse. Enfin l'absorption du Pb par les plantes va fortement dépendre du pH, de la granulométrie et de la nature du sol mais peut fortement limiter leur croissance (Kosobrukhov et al., 2004). Les mines de Pb sont ainsi susceptibles de dégrader les écosystèmes aux alentours. Les cours d'eau à proximité peuvent être sensibles à cette contamination, une étude a notamment montré des variations de la diversité des macroinvertébrés benthiques ainsi que de la nature des espèces dominantes (Marqués et al., 2003). Les oiseaux de la région peuvent également être intoxiqués par ingestion de nourriture s'étant formée à proximité de la mine (Chapa-Vargas et al., 2010).

Le Zn est un métal très utilisé dans l'industrie, notamment comme traitement anticorrosif des métaux (galvanisation), ainsi qu'en métallurgie pour créer des alliages comme le laiton (cuivre-zinc) (Bisson et al., 2005). De plus la production minière de Zn n'a cessé d'augmenter passant de 6 millions de tonnes produites en 1980 à 13 millions en 2019 (Mineral Commodity

Summaries, 2020). Le Zn peut ainsi impacter les milieux naturels et dégrader les écosystèmes. Des tests ont montré qu'une exposition au chlorure de Zn entraînait des lésions de l'appareil respiratoire chez des cobayes (souris, rats, ...), soit une réponse proche de celle de l'homme. Les poissons d'eau douce potentiellement impactés par les mines ou les effluents industriels sont aussi sensibles à la toxicité du Zn, c'est le cas des carpes (Clearwater et al., 2002) ou des vairons (Bengtsson, 1974). L'impact des mines de Zn sur l'environnement a notamment été documenté en observant des baisses significatives de diversité dans la flore en aval des mines (Jones, 1958; Say and Whitton, 1981).

2.4. Anthrosols miniers

Le sol est la couche superficielle de la croûte terrestre issue de l'apport de matière organique et de la transformation de la roche mère sous l'influence des processus chimiques, physiques et biologiques. La formation du sol et sa différenciation au cours du temps sont le résultat de la pédogenèse. Les principaux processus impliqués dans la pédogenèse sont (Calvet, 2003):

- L'altération physico-chimique des roches sous l'effet de l'eau, du vent, des changements de température, ...
- Le transport et l'accumulation de matériaux sous forme dissoute (lixiviation) et/ou particulaire (lessivage)
- La fragmentation et le brassage mécanique (bioturbation, cryoturbation)

L'influence de ces processus est induite par cinq facteurs qui vont déterminer l'évolution du sol : le matériau parental, le climat, la topographie, le temps et les organismes vivants. La combinaison de ces différents facteurs va participer à la formation du sol et sa différenciation, soit la création des différents horizons du sol. Le sol hérite directement des caractéristiques de la roche mère. Cela va influencer la structure du sol (porosité, perméabilité) et ses propriétés chimiques comme son pH. Le climat influe sur la cinétique des réactions, soit la capacité à former un sol, via les précipitations et la température. Les climats avec une température élevée et des précipitations régulières favoriseront l'altération des roches comparativement à un climat froid et aride. La topographie influe sur l'érosion et donc le rapport ruissellement/infiltration. Un sol sur une forte pente sera sensible à l'érosion et sera en moyenne moins profond qu'un sol plat favorisant l'infiltration. Le temps est un autre facteur primordial car les processus intervenant dans la formation du sol, tels que le lessivage, sont longs. Enfin les agents biologiques tels que la végétation ou la pédofaune vont participer à la pédogenèse via la fragmentation et le brassage mécanique du sol. De plus la végétation va notamment influencer la différenciation du sol. Par exemple les dépôts organiques des conifères, c'est à dire les aiguilles, résistent bien à la dégradation et ont tendance à acidifier le milieu. Le sol est composé alors de nombreux acides organiques, tels que les acides humiques ou fulviques. Ces acides dégradent et retirent les argiles du sol, tandis qu'ils transportent la matière organique et les métaux en profondeur sous forme de chélats. Le sol évolue ainsi vers un podzol. En revanche,

les feuillus forment une végétation beaucoup moins acide, les argiles ne sont pas détruites mais lessivées par la simple percolation de l'eau. Le sol évolue cette fois vers un brunisol.

Ces types de sols sont définis dans la base de référence mondiale de ressources en sol, (World Reference Base for Soil Resources, soit WRB). Les sols sont ainsi classés en 32 catégories selon leurs caractéristiques minéralogiques, chimiques ou structurales (FAO, 2014). À l'échelle nationale c'est le référentiel pédologique français produit par l'Association Française pour l'Etude du Sol (AFES) qui permet la classification des sols (Baize et al., 2009). En outre, l'influence de l'homme sur l'environnement et notamment sur les processus géologiques a été de plus en plus étudiée ces dernières dizaines d'années avec notamment l'émergence du concept d'Anthropocène, qui est l'époque géologique caractérisée par les activités humaines. C'est pourquoi un nouveau sol a été introduit dans la classification du référentiel pédologique, avec l'appellation d'anthroposol. Baize et al. (2009) définissent les anthroposols comme des sols fortement modifiés ou fabriqués par l'homme, sur plus de 50 cm d'épaisseur depuis la surface. Les anthroposols sont divisés en 5 catégories selon leurs propriétés. Premièrement les anthroposols transformés sont issus de la transformation lente du sol suite à une action volontaire et répétée, par exemple les activités agricoles (labour, fertilisation, ...). Les anthroposols archéologiques sont également issus d'une transformation lente mais sous l'action involontaire de l'homme, notamment influencés par le tissu urbain. Puis on trouve les anthroposols reconstitués et construits qui résultent d'une action volontaire de fabrication d'un sol avec des objectifs précis. Le matériel utilisé détermine ainsi le type de sol : matériaux pédologiques (anthroposols reconstitués) et matériaux technologiques (anthroposols construits). Enfin les anthroposols artificiels se développent sur des matériaux d'origine anthropique. Les matériaux anthropiques comprennent les matériaux créés par l'homme (déblais de mines, matériaux de construction, déchets métalliques, déchets domestiques, etc...). Le WRB possède également une classification similaire mais plus simplifiée en définissant, d'une part les anthrosols correspondant aux anthroposols transformés et d'autre part, les technosols correspondant aux anthroposols artificiels.

Dans la catégorie des anthroposols artificiels se trouvent les anthroposols miniers qui se développent suite à l'altération de résidus miniers. Les processus intervenant dans cette pédogenèse sont alors similaires à ceux des sols naturels, mais sont caractérisés par une forte hétérogénéité (Huot et al., 2015) (Fig. 1.5). En effet le sol se forme sur un mélange de matériaux de nature potentiellement très différente, cela peut ainsi conduire à la présence de différents processus pédologiques qui habituellement ne coexistent pas dans les sols naturels. De plus les dépôts de matériaux anthropogéniques ne répondent à aucune logique géologique et des substrats très différents peuvent se succéder sur une courte distance (Néel et al., 2003). Des pédogenèses radicalement différentes peuvent ainsi être observées à l'échelle d'un site. Enfin l'évolution du sol n'est pas linéaire, des excavations et des dépôts successifs peuvent avoir lieu ce qui va modifier la pédogenèse.

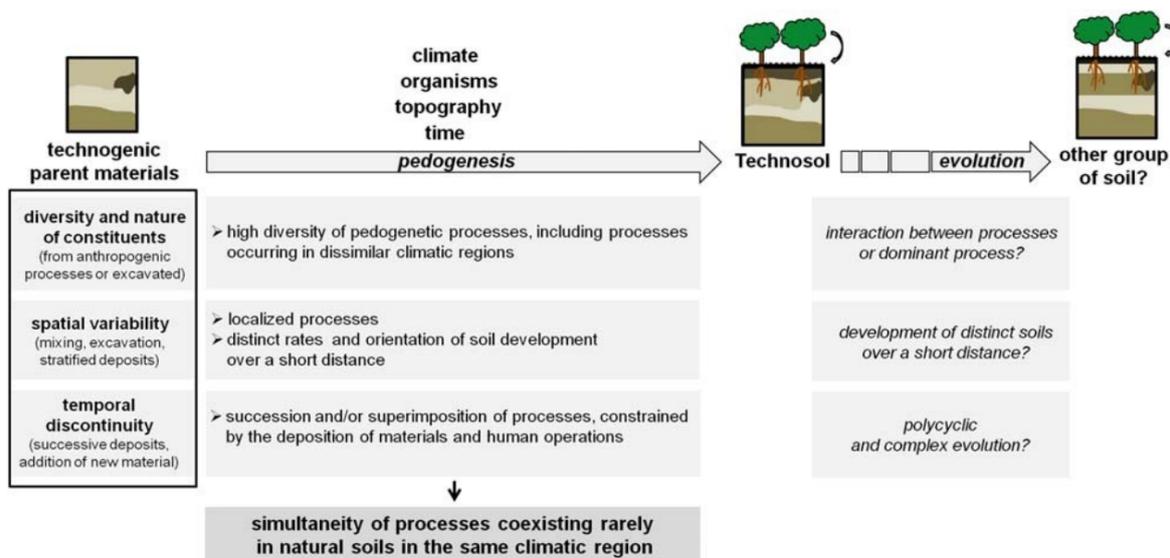


Figure 1.5. Spécificité de la pédogenèse des anthroposols artificiels (Huot et al., 2015).

En plus de l'hétérogénéité des processus, la pédogenèse des anthroposols artificiels est caractérisée par une plus grande intensité des réactions d'altération. Une des causes est le déséquilibre thermodynamique de ces matériaux avec l'environnement. Les sulfures excavés et stockés en surface vont être facilement oxydés au contact de l'atmosphère. Certains sels, notamment ceux utilisés dans les phases de traitement du minerai, vont être solubilisés rapidement lors des précipitations. Les opérations d'excavation vont également permettre d'augmenter la vitesse de la pédogenèse. Le matériel excavé est souvent broyé, ce qui réduit sa granulométrie et augmente sa réactivité.

2.5. Méthodes de réhabilitation des sites miniers

Nous avons vu qu'au cours des différentes étapes d'une exploitation minière plusieurs tailings riches en métaux sont produits. Ces métaux présentent des effets négatifs pour l'homme et l'environnement et peuvent être exportés du site minier de différentes manières. Ainsi plusieurs méthodes ont été conçues afin de dépolluer le site ou de réduire la mobilité de ces métaux. Le but à terme est d'atteindre la réhabilitation du site, ce qui inclut le traitement des tailings et la reformation d'un écosystème, bien que cela suppose parfois une nouvelle utilisation des sols ainsi qu'un renouvellement des espèces par rapport à l'écosystème d'origine. Deux types de méthodes sont couramment employés pour traiter des tailings. La première consiste à décontaminer le résidu en éliminant les métaux, tandis que la deuxième se focalise sur leur immobilisation afin de limiter leur transfert autour du site.

2.5.1) Méthodes d'élimination de la pollution

2.5.1.1) Lavage du sol

Le lavage du sol consiste à séparer les contaminants du sol via l'injection d'eau. Il existe plusieurs variantes de ces méthodes, agissant ex situ ou in situ. Dans le cas d'un lavage ex situ,

le sol est excavé et sera soumis à un lavage à haute pression afin de séparer les particules fines qu'on suppose être riches en métaux. Certains agents chimiques comme des acides organiques peuvent être ajoutés à la solution afin de faciliter la séparation. Ce type de méthode permet pour des sols contaminés une élimination significative de certains métaux comme le Pb ou le Zn, à savoir aux alentours de 90% (Wang et al., 2015; Bilgin and Tulun, 2016). Le désavantage de cette méthode est le coût de l'excavation, il est ainsi difficile de mettre cette méthode en place pour des volumes importants. La méthode in-situ correspond à l'injection d'une solution directement dans le sol afin de dissoudre les contaminants (Fig. 1.6). Cette solution est fixée à un certain pH (souvent acide) et des réactifs sont utilisés pour faciliter cette dissolution. Le flux de contaminants est ensuite transporté en direction d'un puits où l'eau sera pompée puis retraitée en surface. Les résultats de cette méthode pour le Pb et le Zn sont satisfaisants avec possiblement un taux d'élimination supérieur à 90% (Wasay et al., 2001). Les désavantages de cette méthode sont que les réactifs utilisés peuvent à leur tour contaminer le sol (Karaca et al., 2018), de plus cette méthode n'est pas adaptée aux sols peu perméables.

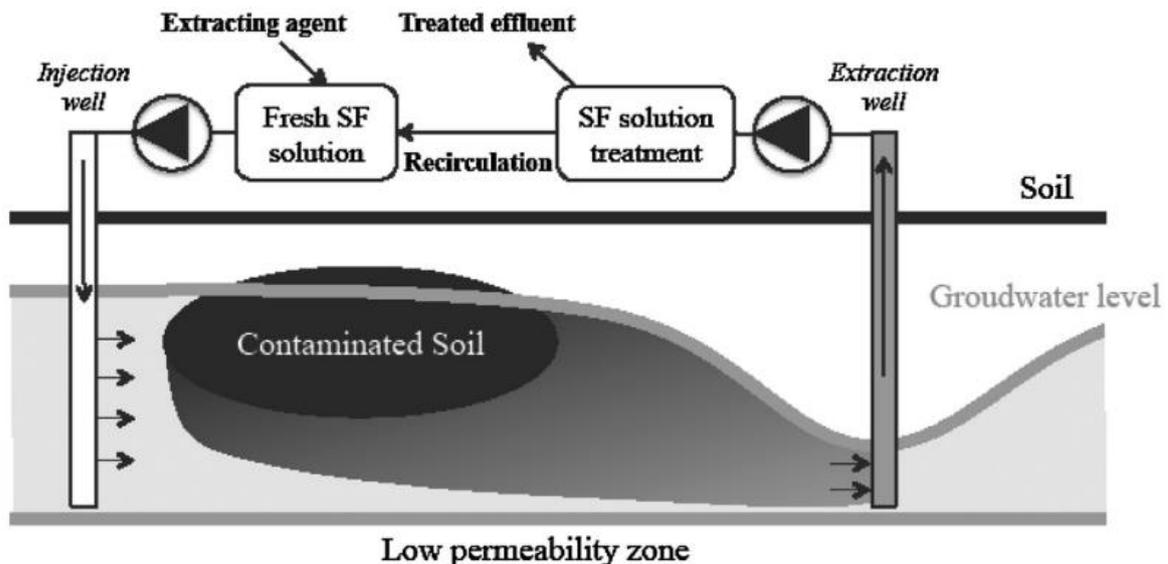


Figure 1.6. Schéma d'un lavage d'un sol in situ (Trellu et al., 2016).

2.5.1.2) Électrocinétique

L'électrocinétique est une méthode in situ qui élimine les contaminants à l'aide d'un champ électrique produit par deux électrodes (Acar and Alshawabkeh, 1993). Les métaux sont mobilisés par le champ électrique et vont migrer électriquement vers l'électrode de charge opposée, soit la cathode pour la majorité des contaminants métalliques comme le Pb et le Zn. Ce système permet de mobiliser les cations métalliques présents en solution mais va également faciliter leur solubilisation. En effet la présence d'électrode entraîne l'électrolyse de l'eau et une réaction d'oxydation se déroule à proximité de l'anode. Des protons vont se former créant ainsi un front acide qui va favoriser la mobilité des métaux jusqu'à la cathode, d'autant que certains réactifs comme des acides organiques peuvent être ajoutés pour améliorer leur mobilité

(Cameselle and Reddy, 2012). Cette méthode est assez récente et principalement encore à l'état expérimental, mais des résultats récents ont montré une capacité significative (environ 50%) d'élimination du Pb et du Zn dans des tailings (Asadollahfardi et al., 2021).

2.5.1.3) Dépollution biologique

Les méthodes de dépollution citées ci-dessus présentent bon nombre d'inconvénients qui tendent à les rendre très coûteuses les rendant difficilement applicables sur des zones de taille importante. Une quantité importante d'énergie et de matériel doit être consommée afin de les mettre en place, de plus ces opérations requièrent un contrôle et un entretien important pour être efficaces. L'utilisation de procédés biologiques tels que les plantes ou les microorganismes est très répandue car cela permet une approche moins coûteuse et une application de plus grande ampleur (Fig. 1.7.).

2.5.1.3.1) Phytoextraction

Les plantes peuvent interagir avec les métaux de nombreuses façons (Salt et al., 1998) et notamment par l'accumulation des contaminants métalliques dans les parties aériennes. Certaines plantes ont la capacité d'absorber les métaux dissous via leurs racines avant de les transférer dans leurs parties aériennes comme les feuilles ou les tiges (Fig. 1.7) : il s'agit du processus de phytoextraction. Ces parties peuvent ensuite être récoltées afin d'extraire les métaux du sol. Les plantes utilisées dans ces méthodes sont alors des métallophytes, soit des plantes capables de croître sur des sols contaminés en métaux, mais aussi généralement hyperaccumulatrices. Ces plantes sont alors capables d'accumuler de grandes quantités de métaux dans leurs tissus. La distinction est importante car certaines plantes tolérantes aux métaux ne sont pas pourtant accumulatrices (Pollard et al., 2002).

Cependant les critères pour définir si une plante est hyperaccumulatrice sont assez arbitraires. Baker (1981) a proposé des seuils de teneurs en métaux pour définir les hyperaccumulateurs, ces seuils sont d'un ordre de grandeur supérieur aux teneurs rencontrées habituellement dans les plantes non-accumulatrices. Ainsi une plante est définie comme hyperaccumulatrice à partir de 1000 µg/g en poids sec pour le Pb et 10 000 µg/g pour le Zn. L'absorption des métaux dans les racines des plantes peut être limitée par leur mobilité. Certains processus naturels peuvent augmenter la mobilité des métaux comme la chélation. En effet les plantes produisent des chélateurs comme la phytochélatine qui vont se lier aux métaux et faciliter leur absorption (Grill et al., 1988). Cette méthode possède donc de nombreux avantages et représente un outil assez efficace pour la dépollution de sols contaminés, cependant elles présentent également plusieurs limites. Ce type de méthode est difficilement applicable pour des sols profonds étant donné que toutes les réactions sont limitées par la longueur des racines.

Un autre obstacle est la translocation partielle des métaux des racines aux parties aériennes. En effet une étude a calculé l'efficacité de la translocation de plusieurs métaux en se basant sur

leur teneur dans les racines et dans les parties aériennes (Meers et al., 2004), cela en fonction de plusieurs acides présents. Les résultats sont assez variables suivant le métal et l'acide utilisé, le Pb ayant une translocation allant de 27 à 46% tandis que le Zn était transloqué de 53 à 71%. La phytoextraction est une solution de dépollution assez lente comparée aux autres méthodes conventionnelles, ce qui peut être inadapté dans certains cas. Enfin l'utilisation non contrôlée de chélateurs pourrait induire la migration de métaux plus en profondeur vers les eaux souterraines (Wu et al., 1999), hors de portée des racines.

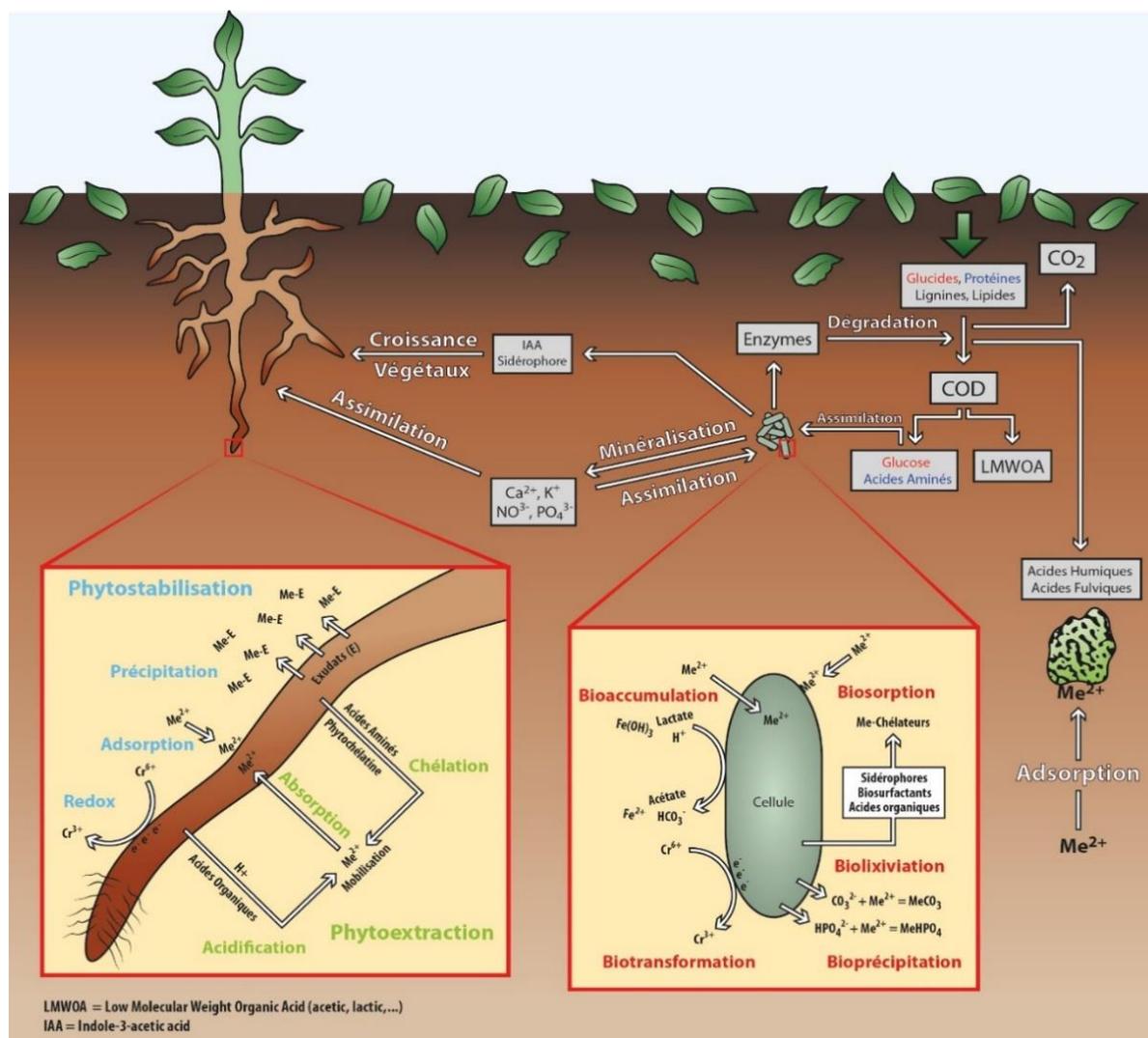


Figure 1.7. Impact des plantes et des microorganismes sur le comportement des métaux du sol.

2.5.1.3.2) Apport des microorganismes

Les microorganismes du sol tels que les bactéries ou les champignons peuvent jouer un rôle important dans la dépollution d'un sol contaminé en métaux. Tout comme les plantes, de nombreuses espèces ont la capacité de résister aux métaux et de se développer dans un sol contaminé (Diaz-Ravina et Baath, 1996). Les bactéries ne vont pas éliminer de manière directe les métaux du sol, mais vont agir indirectement en favorisant la croissance des plantes et en

augmentant leur capacité d'extraction. En effet certaines bactéries ont la capacité de produire des phytohormones à savoir des composés chimiques ayant pour rôle de réguler sa croissance. C'est notamment le cas de l'acide indole 3-acétique (IAA) qui peut être produit par des bactéries ou des champignons (Gravel et al., 2007). Il a été montré que des bactéries synthétisant cette molécule augmenteraient la croissance d'une plante hyperaccumulatrice de Pb (*Alnus firma*) et donc sa capacité d'extraction (Shin et al., 2012).

Les microorganismes vont également favoriser la croissance des plantes en augmentant la biodisponibilité des nutriments. Ils produisent un chélateur nommé sidérophore qui va augmenter la mobilité du Fe qui est essentiel pour la plante. Cet apport de Fe induit par l'activité microbienne augmente ainsi la croissance de la plante et donc son accumulation de métaux. Les bactéries vont également permettre d'augmenter la biodisponibilité des métaux en produisant des biosurfactants. Ce sont des molécules tensioactives de nature très diverse (glycolipides, lipopeptides, phospholipides, acides gras, ...) possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ces molécules ont la capacité de désorber les métaux des particules de sol en formant des complexes avec, rendant ces métaux plus disponibles pour les plantes (Rajkumar et al., 2012).

2.5.2) Méthodes de stabilisation

2.5.2.1) Solidification et stabilisation

Le traitement par solidification et stabilisation est un procédé visant à améliorer la rétention des métaux dans le sol via des réactions chimiques (stabilisation) et/ou une réduction de la perméabilité du sol pour limiter le contact eau/contaminant (solidification). Le contaminant n'est ainsi pas éliminé du sol mais uniquement immobilisé, ce qui permet de réduire son déplacement et donc son impact sur l'environnement. Cette méthode est assez ancienne, étant utilisée depuis la fin des années 1950 et peut être employée in situ. L'une des approches les plus fréquentes est d'avoir recours à un support à base de ciment, principalement de type Portland composé majoritairement de silicate de calcium hydraté. Le ciment est injecté dans le sol puis mélangé afin de réduire la perméabilité du sol, cela aura également pour effet d'encapsuler les particules contaminées dans la matrice cimentaire. De plus l'ajout de ce ciment va augmenter le pH et former des composés métalliques moins mobiles, notamment liés au Ca ou à des groupes hydroxyles (Du et al., 2014). D'autres matériaux présentant des effets similaires comme la pouzzolane ou la chaux sont également utilisés. Ce type de traitement permet ainsi de réduire la lixiviation des contaminants métalliques mais comporte certains inconvénients. La réduction de la perméabilité peut empêcher une réutilisation du sol et notamment la croissance des végétaux. Par ailleurs l'apport de liants comme le ciment va augmenter le volume total du sol et possiblement de manière significative allant jusqu'à le doubler (Wiles, 1987), il faut ainsi gérer le volume excédent.

Depuis une vingtaine d'années de nouveaux matériaux ont été testés pour permettre la stabilisation des sols contaminés. C'est notamment le cas du biochar qui a été fortement étudié récemment pour ses qualités agronomiques mais également sa capacité d'immobilisation des métaux (Inyang et al., 2016; Li et al., 2017). Cette décomposition thermique entraîne l'augmentation de la surface spécifique de la matière organique permettant une capacité de sorption accrue des métaux (Tang et al., 2013). D'autres matériaux organiques tels que du fumier, du compost ou des boues d'épuration ont également été étudiés pour l'amendement de sols contaminés. Ils apportent de nombreux nutriments permettant la croissance des plantes nécessaires pour la remédiation du sol. De plus la matière organique a la capacité de sorber des métaux comme le Pb à sa surface, tout comme la fraction inorganique de ces matériaux composés de Fe, de Mn, de carbonates, etc (Li et al., 2000; Baghaie et al., 2011). Enfin des amendements inorganiques comme des boues minières ou les scories, souvent composées d'oxy-hydroxydes de Fe, peuvent être utiles pour sorber les contaminants métalliques (Filho et al., 2011).

2.5.2.2) Procédés biologiques

2.5.2.2.1) Effets des microorganismes sur les métaux.

Les microorganismes du sol ont la capacité d'influer sur la mobilité des métaux et leur toxicité. De nombreuses études ont montré qu'une concentration en métaux excessive peut affecter fortement la diversité microbienne d'un sol (Baath, 1989; Giller et al., 1998; Rajapaksha et al., 2004; Gołębiewski et al., 2014). Certaines espèces ont ainsi établi des mécanismes pour se prémunir de la toxicité des métaux. Les communautés microbiennes ont parfois la capacité d'oxyder ou de réduire les métaux afin de diminuer leur toxicité (Megharaj et al., 2003; Pérez-Espino et al., 2009), notamment via la réduction du Cr(VI) ou l'oxydation de l'As(III). Ces réactions redox sont notamment favorisées par la libération d'enzymes de type réductase favorisant l'initiation de ces réactions. Elles peuvent également capturer les métaux à leur surface ou les incorporer dans leur organisme, certaines espèces utilisant les métaux traces dans leur métabolisme (Gadd, 1990; Malik, 2004; Zouboulis et al., 2004; Congeevaram et al., 2007). Ce processus est d'autant plus efficace que le ratio surface/volume des microorganismes peut être important permettant un contact important avec les métaux (Harris and Theriot, 2018). Enfin les microorganismes peuvent libérer en solution des anions (CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , ...) susceptibles de se lier avec les cations métalliques dissous entraînant leur précipitation (Kumari et al., 2016).

2.5.2.2.2) Phytostabilisation

La phytostabilisation vise à l'implantation d'un couvert végétal à la surface d'un sol contaminé en vue d'immobiliser les contaminants ou de les transformer en formes moins toxiques. Les métaux sont alors principalement accumulés près des racines et non pas dans les tissus de la plante comme pour le cas de la phytoextraction. Une bonne croissance des plantes est nécessaire

pour que cette méthode soit efficace, notamment pour obtenir une profondeur de racine importante. Des métalphytes sont alors utilisés, souvent en association avec des amendements organiques pour fournir les nutriments nécessaires à leur croissance. La phytostabilisation des contaminants métalliques peut être le résultat de plusieurs processus. Premièrement la présence d'un couvert végétal va diminuer l'érosion du sol induite par l'eau et par le vent. La formation d'une croûte de battance imperméabilisant le sol peut être entravée par l'interception des gouttes de pluie par le couvert végétal (Cerdà, 1998). La vitesse du ruissellement à la surface du sol est également réduite ce qui limite le détachement des particules de sol. Le couvert végétal va former des obstacles limitant la saltation et donc le détachement des particules au cours de l'érosion éolienne (Musick et al., 1996).

Le réseau racinaire et la matière organique générés par les plantes permettent également de former des agrégats plus stables ce qui limite l'imperméabilisation du sol. Les racines des plantes ont également la capacité de libérer des exsudats dont le rôle est multiple. Ces exsudats sont des substances organiques de nature variée comprenant des polysaccharides, des acides organiques, des peptides, et des protéines. Ces molécules organiques ont la capacité de se lier aux métaux pour former des complexes pouvant précipiter, les métaux sont ainsi piégés dans une forme plus stable (Wong, 2003). La surface des racines a également la possibilité d'adsorber des métaux (Fig. 1.7). Les composés lignocellulosiques contenus dans les plantes vasculaires peuvent présenter différents sites de sorption à leur surface tels que le carbonyle ($-C=O$), le carboxyle ($-COO^-$), hydroxyle ($-OH$) ou amine ($-NH_2$) (Shin and Rowell, 2005). Certaines plantes comme la jacinthe d'eau (*Eichhornia crassipes*) ont montré leur efficacité pour adsorber les métaux sur leurs racines (Saraswat and Rai, 2010; Li et al., 2013; Zheng et al., 2016). Les plantes peuvent modifier les conditions redox de l'eau des pores en transportant de l'oxygène des parties aériennes aux racines (Flessa and Fischer, 1992; Yang et al., 2012). Elles ont alors la capacité de modifier l'état d'oxydation de métaux pour les transformer en formes moins toxiques. C'est notamment le cas du chrome dont la forme la plus toxique est le chrome hexavalent Cr(VI). Des études ont montré que l'absorption (Lytle et al., 1998) ou l'adsorption (Micera and Dessì, 1988) de Cr(VI) pouvait entraîner sa réduction en une forme moins toxique telle que Cr(V) ou Cr(III).

PARTIE 3 : Processus contrôlant la mobilité des métaux

Dans la précédente partie nous avons vu qu'un site minier génère de nombreux déchets au cours de son exploitation et notamment des résidus miniers solides stockés en surface et qui prennent en compte les stériles et/ou les minerais pauvres. Ces résidus peuvent être fortement contaminés en métaux et possiblement néfastes pour l'homme et l'environnement. Nous avons également vu que les tailings peuvent avec le temps former des anthroposols, ces sols présentant des caractéristiques pédogénétiques différentes de la majorité des sols. Cet enjeu environnemental a conduit à l'élaboration de techniques de remédiation afin de réutiliser ces sites. Afin d'optimiser ces techniques, il est néanmoins indispensable de comprendre quels processus contrôlent la mobilité des métaux dans ces résidus. Cette partie s'applique ainsi à décrire les différents objets et phénomènes influant la mobilité des métaux dans un anthroposol minier. La première sous-partie décrit les phases minérales et organiques présentes dans les sols, la deuxième sous-partie décrit les différents processus biogéochimiques pouvant intervenir et la troisième sous-partie décrit les phénomènes d'écoulement et de transports des solutés.

3.1. Phases minérales et organiques des sols

Le sol est un système ouvert et multiphasique où les métaux sont partitionnés entre les phases solides, liquides ou gazeuses. Les différentes interfaces présentes sont sujettes à de nombreuses réactions, des transferts d'énergie et de matière ayant lieu en permanence vers et depuis l'environnement extérieur. Les métaux présents en solution peuvent former des complexes aqueux, suivant les paramètres physico-chimiques de la solution (pH, Eh, Carbone Organique Dissous « COD »). La complexation avec des ligands organiques tels que les groupes méthyles est favorisée par la présence de microorganismes permettant la volatilisation du métal, soit son transfert de la phase liquide à la phase gazeuse (Bentley et Chasteen, 2002; Thayer, 2002). Les métaux migrent alors à travers la phase liquide et gazeuse et sont susceptibles d'être immobilisés via la phase solide suivant divers processus. La phase solide est un assemblage complexe de différentes phases minérales ou organiques, présentant chacune des capacités d'interaction avec les métaux présents sous forme dissoutes qui leur sont propres. La phase solide peut-être divisée en six grands compartiments : les tectosilicates, les carbonates, les minéraux argileux, les sulfures/sulfates, les oxy-hydroxydes et la matière organique (MO).

3.1.1) Les tectosilicates

Les tectosilicates, à savoir principalement le quartz et les feldspaths, sont fréquents dans les sols étant donné leur présence dans la majorité des matériaux parentaux. Toutefois leurs interactions avec les métaux sont limitées notamment en raison de leur faible surface spécifique (Pennell, 2016). Les métaux possiblement associés aux tectosilicates sont alors principalement incorporés dans la structure cristalline du minéral (Tessier et al., 1979).

3.1.2) Les carbonates

Parmi les carbonates, la calcite CaCO_3 et la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ sont majoritaires dans les sols, ces minéraux peuvent être en abondance dans le sol selon le type de roche mère. Les carbonates ont un rôle important dans l'évolution du pH, leur dissolution fournit des ions carbonates CO_3^{2-} et bicarbonates HCO_3^{2-} à la solution qui tamponnent le pH en se liant aux H^+ . Certains métaux peuvent co-précipiter à la surface de la calcite (Crocket and Winchester, 1966; Papadopoulos and Rowell, 1988, 1989) comme le Zn formant de la smithsonite ZnCO_3 ou de l'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, ainsi que le cadmium en formant de l'otavite CdCO_3 . Cette co-précipitation serait amorcée par l'adsorption des métaux à la surface de la calcite, des groupes hydroxyles présents à sa surface pourraient en être à l'origine (Stipp and Hochella, 1991). Les carbonates ont également la capacité de se lier au Pb formant la cérussite PbCO_3 (González-Corrochano et al., 2014).

3.1.3) Les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates issus de l'altération de minéraux silicatés tels que les micas, les feldspaths, les amphiboles. Leur structure est organisée en feuillets comprenant des couches tétraédriques (notées « T ») et octaédriques (notées « O ») reliées entre elles (Fig. 1.8). Les tétraèdres sont composés d'oxygènes entourant un atome de Si ou de Al formant un groupement négatif tel que $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ pour la kaolinite. Les octaèdres sont composés d'oxygènes et de groupes hydroxyles entourant un atome d'Al ou de Mg formant un groupement positif tel que $(\text{Al}_4(\text{OH})_8)^{4+}$ pour la kaolinite. Les feuillets argileux peuvent être un empilement de couches TO comme la kaolinite, de couches TOT comme la smectite ou l'illite, ou bien de couches TOT-O formant le groupe de chlorites. Les smectites, les illites et la vermiculite, et dans une moindre mesure la kaolinite, présentent des charges négatives permanentes dans la structure même des feuillets. Cela est due à des substitutions isomorphiques, un cation est substitué par un autre d'une charge inférieure se traduisant par un excès de charges négatives (Carroll, 1959). C'est le cas de Si^{4+} remplacé par Al^{3+} dans la couche tétraédrique et Al^{3+} remplacé par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans la couche octaédrique. Ces argiles de type TOT présentent ainsi une succession de deux couches tétraédriques négatives et d'une couche octaédrique positive intercalée, les forces électrostatiques répulsives amènent ainsi l'ouverture d'un espace interfoliaire. Des cations tels que Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} ainsi que des molécules d'eau dans le cas de la smectite sont alors incorporés dans cet espace afin de compenser les charges négatives. La distance basale est la somme du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire. L'incorporation de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire peut entraîner des phénomènes de gonflement dans le cas des smectites, avec une distance basale variant entre 1 et 2 nm contrairement à l'illite avec 1 nm de distance basale. Les argiles de type TO ne disposent pas de cations dans leur espace interfoliaire car les couches positives et négatives s'alternent, la

structure est alors maintenue par des liaisons hydrogènes. Ce type d'argile présente alors une faible capacité d'interaction avec les métaux en solution.

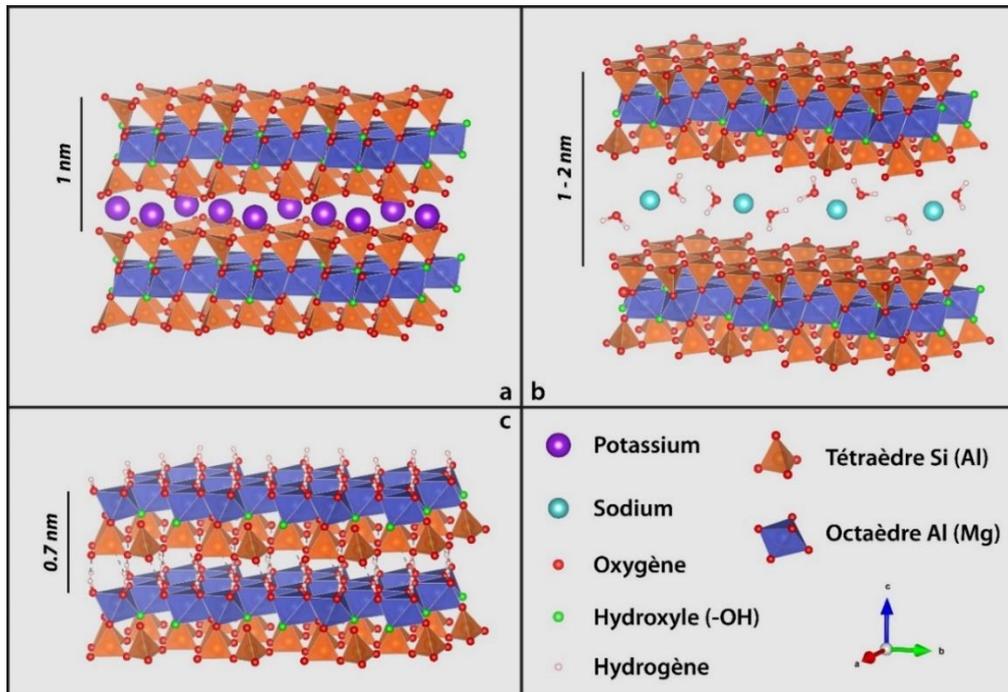


Figure 1.8. Structures des argiles fréquemment présentes dans les sols : a) Illite (TOT), b) Smectite (TOT), c) Kaolinite (TO).

Les minéraux argileux présentent également des groupements amphotériques sur leurs bords dont la charge peut varier suivant les propriétés de la solution. En effet, des groupements OH- sont situés en bordure des feuillets des argiles et leur degré de protonation est fortement dépendante du pH. En augmentant, le pH les groupes de surface se déprotonent, passant successivement d'une forme $\equiv\text{SOH}_2^+$ à $\equiv\text{SOH}$ puis $\equiv\text{SO}^-$. La modification de la charge de surface va modifier la capacité d'adsorption des cations métalliques, à bas pH les charges de surface positives impliquent la mise en place d'un champ électrostatique défavorisant l'adsorption de ces éléments. Le pH où la charge de surface est nulle est appelée pH_{pzc} (point of zero charge) et dépend de la phase considérée. Plus le pH est supérieur au pH_{pzc} plus l'adsorption des cations métalliques est favorisée car le champ électrostatique favorise le rapprochement d'ions ayant une charge opposée à celles des sites de surface. Les pH_{pzc} des minéraux argileux sont globalement inférieurs à 5 (Appel et al., 2003; Alvarez-Silva et al., 2010; Pecini et Avena, 2013).

Grâce à leur distance basale importante, les smectites et la vermiculite peuvent facilement échanger les cations présents dans leur espace interfoliaire. Au contraire, dans le cas des illites, les cations K^+ sont fixés à ses faces internes les liant fermement, cela empêche l'incorporation de molécules d'eau et limite les échanges cationiques. Enfin les minéraux argileux possèdent différentes propriétés influençant leur capacité d'interaction (Tableau 1.2). La Capacité

d'Echange Cationique (CEC) représente la capacité d'un minéral argileux à retenir des cations échangeables, tandis que la surface spécifique définit la surface disponible à l'adsorption pour 1 g d'une phase. On remarque ainsi que la kaolinite, une argile de type TO, présente des valeurs de CEC et de surface spécifique bien inférieures aux argiles de type TOT, indiquant une capacité d'interaction plus faible avec les métaux.

Tableau 1.2
Propriétés des principaux minéraux argileux

Argile	Type	Distance basale (nm)	CEC (meq/100g)	Surface spécifique (m ² /g)
Kaolinite	TO	0,7	2 - 15	10 - 30
Smectite	TOT	1 - 2	80 - 150	600 - 800
Vermiculite	TOT	1 - 1,5	100 - 180	550-760
Illite	TOT	1	10 - 40	70 - 175
Chlorite	TOT-O	1,4	10 - 40	70 - 175

(Brady, 1990; Morel, 1996; Scott and Pain, 2009)

3.1.4) Sulfures et sulfates

Le soufre dans le sol va principalement être présent sous la forme oxydée SO_4^{2-} formant des minéraux sulfatés tels que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Dans certaines conditions réductrices, le soufre peut être réduit, se liant alors principalement avec le Fe pour former de la pyrite FeS_2 . Ces différentes phases ont la capacité de s'associer avec des contaminants métalliques comme le Pb ou le Zn. Le Pb par exemple est très répandu sous forme de sulfures via la galène PbS mais également sous forme de sulfates tels que l'anglésite PbSO_4 ou la plumbojarosite $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ (Courtin-Nomade et al., 2016). Enfin on peut trouver principalement le Zn sous forme de sulfures avec la sphalérite ZnS .

3.1.5) Les oxydes

Les oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes sont également fréquemment présents dans les sols, ils sont principalement composés de Fe, de Mn ou d'Al. Dans les sols, les oxydes de Fe sont probablement les oxydes métalliques les plus abondants en conditions de sub-surface (Schwertmann and Taylor, 1989) tandis que les oxydes de Mn représenteraient moins d'1% de la phase solide du sol (Taylor et al., 1964). Les oxydes d'Al se forment dans les milieux fortement altérés, soit principalement sous des climats tropicaux (Karamalidis and Dzombak, 2011). Les espèces courantes d'oxydes de Fe sont la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et la ferrihydrite $\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Schwertmann, 1990). Les oxydes de Mn sont principalement sous la forme de birnessite, de vernadite et de lithiophorite (Dixon et al., 1990). Enfin les oxydes d'Al sont représentés par la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, la boehmite et le diasprore $\text{AlO}(\text{OH})$, ainsi que par le corindon Al_2O_3 (Karamalidis and Dzombak, 2011). Tout comme les argiles, les oxydes possèdent des groupes hydroxyles amphotériques à leur surface pouvant se protoner/déprotoner. Le pH_{pzc} des oxydes

de Fe est assez élevé atteignant une valeur moyenne de 8 (Schwertmann, 1990) tandis que celui des oxydes de Mn est plus faible, généralement inférieur à 4 (Tan et al., 2008). Ainsi pour les gammes de pH courantes des sols, les surfaces des oxydes de Fe sont chargées positivement et celles des oxydes de Mn négativement. Les oxydes de Fe, de Mn et d'Al ont également la possibilité d'incorporer des métaux dans leur structure cristalline via la co-précipitation (Hem et al., 1989; Karthikeyan et al., 1997; Lu et al., 2011).

Ces oxydes peuvent être bien cristallisés ou amorphes, cela peut dépendre des teneurs en matière organique ou en silicium et cela affecte leur capacité d'adsorption des métaux (Anderson and Benjamin, 1985; Borggaard, 1985; Zhang et al., 2016). En effet les oxydes amorphes ont une surface spécifique plus importante, la ferrihydrite amorphe ayant une surface spécifique comprise entre 159 et 720 m² g⁻¹ (Dzombak et Morel, 1990) tandis que celle de la goethite cristallisée varie entre 30 et 100 m² g⁻¹ (Ponthieu et al., 2006). Certaines phases porteuses de Pb ou de Zn peuvent être des oxydes de Fe ou de Mn. C'est le cas de la plumboferrite (Pb₂Fe³⁺_{11-x}Mn²⁺_xO_{19-2x}, x = 1/3) ou de la césarolite PbH₂Mn₃O₈ pour Pb, et de la zincite ZnO pour Zn (Courtin-Nomade et al., 2016; Gutiérrez et al., 2016).

3.1.6) La matière organique

La matière organique (MO) représente généralement entre 1 et 5 pds (poids) % du sol, elle a pourtant un impact important sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol (Murphy, 2014). Elle est alors divisée en deux catégories: la MO vivante et non vivante (Baldock and Skjemstad, 1999). La MO vivante comprend la flore et la faune du sol. Les plantes forment une partie importante de la MO vivante en comprenant les tissus végétaux et les exsudats racinaires. Les débris végétaux formant une part importante de la MO du sol fournissent les nutriments nécessaires pour la faune du sol. Cette faune comprend tous les animaux vivants dans le sol, elle est divisée en trois catégories selon la taille de l'organisme : la microfaune entre 10 et 200 µm (protozoaires, nématodes), la mésofaune entre 0,2 et 2 mm (acariens, collemboles) et la macrofaune avec une taille supérieure à 2 mm (vers de terre, myriapodes, limaces). Cette faune a un effet déterminant sur la structure du sol (Lee et Foster, 1991), leur activité augmente la porosité du sol et le stabilise. La biomasse microbienne comprend les divers microorganismes du sol soit principalement les bactéries et les champignons. Les bactéries et les champignons sont capables de dégrader les composants majeurs des débris végétaux à savoir la cellulose et la lignine (Sánchez, 2009; Bugg et al., 2011; Paul, 2014), ainsi que de minéraliser la MO (Guggenberger, 2005).

Selon la classification de Baldock and Skjemstad (1999), la MO non vivante peut être divisée en 4 grandes catégories : la MO dissoute, la MO particulaire, l'humus et la MO inerte. La MO dissoute (MOD) correspond aux substances organiques de taille inférieure à 0,45 µm, la MOD n'est donc pas définie selon sa nature ce qui en fait un ensemble complexe et hétérogène de matières organiques. La nature et la quantité de MOD affectent la mobilité des métaux mais

également des nutriments tels que P, N et S (Kalbitz and Wennrich, 1998; Marschner and Kalbitz, 2003). La MO particulaire correspond aux fragments organiques possédant une structure cellulaire reconnaissable, elle comprend les matériaux organiques issus de la litière (en surface), les fragments organiques d'une taille supérieure à 50 μm et la fraction légère qu'on peut extraire par flottaison. L'humus correspond aux matériaux organiques amorphes, il peut être ainsi composé de substances humiques (acides humiques (AH), fulviques (AF), humines), de macromolécules de masse moléculaire élevée, ou de substances non humiques (lipides, protéines, hydrates de carbone) de masse moléculaire plus faible. Les AH et les AF représentent une part importante (31-87%) de la MO du sol (Groenenberg et Lofts, 2014), de plus ces acides seraient particulièrement réactifs avec les métaux en raison de leurs groupes fonctionnels carboxyliques (-COOH), phénoliques/hydroxyles (-OH) et amines (-NH₂) (Tang et al., 2014). Plusieurs études ont mis en évidence que les AH et les AF ont un fort potentiel d'adsorption des métaux (Kerndorff and Schnitzer, 1980; Hering and Morel, 1988; Seki and Suzuki, 1995). Enfin, la MO inerte correspond aux charbons et résidus végétaux calcinés. Ce type de MO peut toutefois réagir avec les métaux, en effet la calcination des matériaux organiques peut augmenter leur surface spécifique (Vieira et al., 2012). La MO peut s'associer avec les minéraux argileux pour former des complexes argilo-humiques (CAH) via principalement le phénomène d'adsorption (chimique et physique), la MO comme les argiles pouvant être à la fois adsorbant et adsorbat (Yariv and Cross, 2001). Leur association implique la création d'une phase solide comprenant un grand nombre de sites négatifs permettant de capturer les cations métalliques mais également des nutriments comme Ca²⁺, Mg²⁺ ou K⁺. Les CAH ont ainsi une grande importance d'un point de vue environnemental et agronomique. La MO peut également recouvrir les oxydes (phénomène de « coating ») ce qui modifie leurs capacités d'adsorption. La présence de MO comme les AH aux surfaces des oxydes permet d'éviter leur agrégation ce qui réduirait le nombre de sites de complexation disponibles (Tombácz et al., 2013). A l'inverse, cette MO adsorbée peut réduire la surface spécifique des oxydes et ainsi diminuer le nombre de sites disponibles (Kaiser and Guggenberger, 2003; Chen et al., 2012). Plusieurs études semblent néanmoins montrer que la présence de MO à la surface des oxydes augmente leur capacité d'adsorption des cations métalliques (Davis, 1984; Liu et al., 2008) bien que les résultats soient fortement variables d'un métal à un autre.

3.2. Processus biogéochimiques

Dans un sol, plusieurs processus biogéochimiques vont influencer la mobilité des contaminants métalliques. Il s'agit notamment des réactions de spéciation aqueuse, de dissolution/précipitation, de sorption au sens le plus générique du terme ou d'oxydo-réduction. L'importance de ces processus dans le comportement de ces métaux va notamment dépendre des propriétés du sol.

3.2.1) Spéciation aqueuse

La spéciation d'un élément correspond à la distribution de ses espèces chimiques dans un système, qui ensemble constituent la concentration totale de cet élément dans un échantillon. En forme aqueuse les éléments chimiques peuvent être présents dans une multitude d'états, qu'il faut tous quantifier pour évaluer leur concentration totale. Une approche simpliste serait de prendre en compte en solution uniquement les ions "libres", c'est à dire les atomes ayant uniquement perdu ou gagné des électrons, tels que Ca^{2+} , Cl^- , K^+ , etc... Une approche plus réaliste prend en compte que ces ions libres ont la capacité de s'associer en complexes aqueux. Les ions majeurs peuvent s'associer entre eux (CaOH^+ , NaSO_4^- , ...) tout comme les métaux (PbOH^+ , ZnCl^+ , ...). La spéciation d'un élément est alors dépendante des propriétés de la solution (pH, Eh, concentration en autres éléments). Par exemple, la concentration totale du Ca est la somme de la concentration de ses différentes espèces soit :

$$[\text{Ca}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3]_{(aq)} + [\text{CaCl}_2]_{(aq)} + \dots \quad (1.1)$$

Un autre paramètre à prendre en compte est la concentration active de l'espèce chimique, soit son activité. En effet une espèce chimique (ion, molécule) en solution va interagir avec le solvant et les autres solutés. Ainsi, lors d'une réaction chimique une partie seulement de la concentration sera disponible, il est ainsi nécessaire de considérer l'activité de l'espèce chimique plutôt que sa concentration. Cette activité est directement reliée au potentiel chimique de l'espèce :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (1.2)$$

avec μ_i le potentiel chimique de l'espèce i (J mol^{-1}), μ_i° le potentiel chimique de l'espèce i à l'état standard (J mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T la température (K) et a_i l'activité (-). L'activité est égale à la concentration lorsque le soluté est dans son état standard. Soit pour une température T donnée, le soluté pur est présent dans une solution infiniment diluée sous la pression standard P de 1 bar et à une concentration standard de 1 mol L^{-1} notée C_0 . En dehors de cet état idéal l'activité est définie telle que :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0} = \gamma_i C_i \quad (1.3)$$

avec γ_i le coefficient d'activité sans unité, C_i la concentration de l'espèce i en mol L^{-1} et C_0 la concentration standard de l'espèce à 1 mol L^{-1} . Cet écart à l'état idéal est attribué aux interactions électrostatiques entre ions causés par leur sphère de solvation dans le modèle de Debye-Hückel. Ainsi le coefficient d'activité est relié à la force ionique I (mol L^{-1}) de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \frac{C_i}{C_0} z_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (1.4)$$

avec C_i la concentration de l'ion (mol L^{-1}) et z_i la charge de l'ion. On obtient la relation :

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + a_0B\sqrt{I}} \quad (1.5)$$

avec a_0 la distance minimale entre les ions (nm^{-1}), et les paramètres A et B dépendant notamment de la permittivité du solvant et de la température. À 25°C les valeurs de A et B sont $0,51 \text{ mol}^{-1/2}\text{dm}^{3/2}$ et $3,29 \text{ nm}^{-1}\text{mol}^{-1/2}\text{dm}^{3/2}$ respectivement. La force ionique de la solution est ainsi le paramètre majeur qui influence l'activité d'un soluté. Ainsi, pour des solutions avec une force ionique faible, le coefficient γ_i tendra vers 1, l'activité sera alors proche de la concentration. D'autres modèles (Pitzer, SIT, ...) existent pour décrire ce coefficient d'activité selon les caractéristiques de la solution, le modèle de Debye-Hückel présentant un domaine de validité plutôt restreint aux forces ioniques faibles, compatible avec les propriétés physico-chimiques des eaux porales d'un sol. La spéciation aqueuse d'un élément dépendra fortement du pH et de l'Eh de la solution, il est ainsi courant de représenter la spéciation d'un élément dans un diagramme pH-Eh nommé diagramme de Pourbaix. Le Pb par exemple va former des complexes aqueux hydroxylés tel que PbOH^+ ou $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ en milieu neutre ou alcalin et sera principalement sous la forme Pb^{2+} en milieu plus acide (Fig. 1.9).

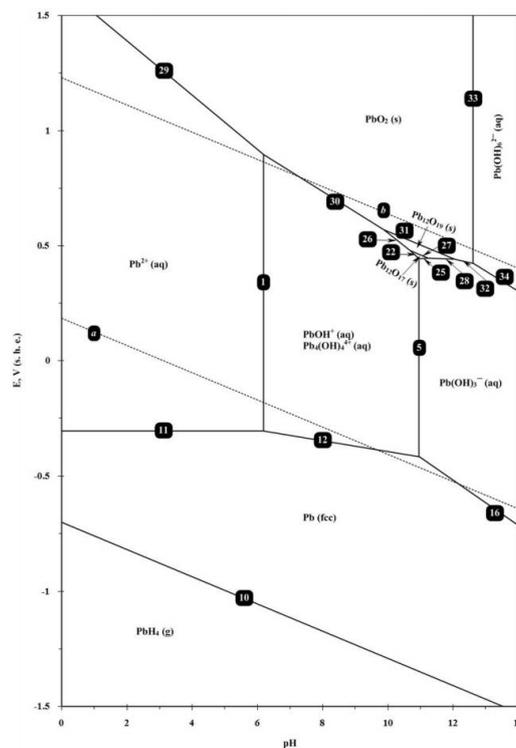


Figure 1.9. Diagramme de Pourbaix d'un système Pb-eau à 25°C , 1 bar et à une activité en Pb de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Nikolaychuk, 2018).

Suivant la concentration des autres espèces chimiques en solution, d'autres complexes peuvent se former. Par exemple pour le Pb, des sulfates $PbSO_{4(aq)}$, des carbonates $PbHCO_3^+$ ou des chlorures $PbCl^+$ peuvent apparaître. La spéciation aqueuse des contaminants métalliques et métalloïdes est importante car elle peut conditionner leur biodisponibilité, c'est-à-dire leur degré d'assimilation par un organisme (O'Donnel et al., 1985).

3.2.2) Dissolution/Précipitation

Les phénomènes de dissolution et de précipitation des phases minérales ont un rôle majeur dans le contrôle de la mobilité des métaux. En effet, la capacité d'un minéral à se dissoudre ou à précipiter va contraindre directement la concentration en solution de ses constituants. Les phases minérales comportant des métaux dans leur composition vont ainsi influencer sur leur concentration en solution, tandis que d'autres phases auront un contrôle indirect en modifiant certains paramètres comme le pH, l'Eh ou la concentration en éléments majeurs.

3.2.2.1) Thermodynamique des processus de dissolution/précipitation

Afin de comprendre le comportement de ces phases minérales, la notion d'enthalpie libre notée G est introduite. Cette fonction d'état permet d'étudier les équilibres chimiques dans les milieux réactionnels à T et P constantes :

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{f \text{ produits}} - \sum \Delta G_{f \text{ réactifs}} \quad (1.6)$$

où ΔG_f est l'enthalpie libre de formation ($J \text{ mol}^{-1}$), ce qui représente l'énergie requise pour former une mole de la substance depuis ses constituants. Dans cette équation, ΔG_r représente la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction. Pour une réaction générale de type :



La valeur de ΔG_r permet de définir le sens de la réaction :

- $\Delta G_r > 0$ la réaction s'effectue vers la gauche
- $\Delta G_r = 0$ la réaction est à l'équilibre
- $\Delta G_r < 0$ la réaction s'effectue vers la droite

La réaction va tendre à se poursuivre dans un sens ou l'autre pour atteindre l'équilibre thermodynamique où $\Delta G_r = 0$. Pour définir cet état d'équilibre on peut introduire la loi d'action de masse qui va définir une constante d'équilibre K . L'enthalpie libre peut être reliée au potentiel chimique selon la relation :

$$\Delta G_r = \sum_{i=1} v_i \mu_i \quad (1.8)$$

avec v_i le coefficient stœchiométrique de l'espèce i . En réutilisant le formalisme des équations 1.6 et 1.7 on obtient :

$$\Delta G_r = c\mu_C + d\mu_D - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (1.9)$$

On peut ensuite insérer l'équation 1.2 exprimant le potentiel chimique ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - (a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ) \\ &+ RT\{c \cdot \ln a_C + d \cdot \ln a_D - (a \cdot \ln a_A + b \cdot \ln a_B)\} \end{aligned} \quad (1.10)$$

soit :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad (1.11)$$

La notation du dernier terme dépendra de l'état de la réaction. À l'état d'équilibre, ce terme est noté K et est appelé constante d'équilibre, étant donné que $\Delta G_r = 0$. La relation devient :

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (1.12)$$

La constante d'équilibre de la réaction peut être ainsi définie :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) \quad (1.13)$$

Pour l'état de la réaction dans l'échantillon considéré, le terme noté Q est nommé quotient de réaction. Les valeurs de Q et de K permettent de définir l'éloignement à l'équilibre et le sens de la réaction via la relation :

$$SI = \log \left(\frac{Q}{K} \right) \quad (1.14)$$

où SI représente l'indice de saturation de la phase. Ainsi lorsque $SI > 0$ la phase est sursaturée et va tendre à précipiter, lorsque $SI < 0$ la phase est sous-saturée et va tendre à se dissoudre. Enfin lorsque $SI = 0$, alors $Q=K$, et donc la réaction est à l'équilibre.

3.2.2.2) Cinétique des processus de dissolution/précipitation

Le comportement de certains minéraux peut être difficilement expliqué uniquement par l'aspect thermodynamique. Des minéraux vont perdurer à l'état de sous ou sursaturation en raison de cinétiques chimiques trop faibles, autrement dit la vitesse des réactions de dissolution/précipitation est si lente que l'équilibre thermodynamique est difficilement atteint. Par exemple, les minéraux silicatés sont souvent instables en surface, les eaux de surface et les

eaux souterraines étant pauvres en Si, Al, etc..., ils y sont pourtant communs en raison de leur lente cinétique de dissolution. Lors d'une dissolution ou d'une précipitation, plusieurs étapes vont se succéder faisant intervenir plusieurs processus à l'interface solide/liquide. Suivant les phases minérales, certains processus sont plus lents ce qui ralentit entièrement la réaction, en effet la vitesse de la réaction globale est contrainte par le processus le plus lent.

Deux grandes étapes entrent en jeu dans une réaction de dissolution/précipitation, le transport et les réactions de surface. La première étape correspond au transport des réactifs vers l'interface solide/liquide pour le cas de la précipitation et au transport des produits hors de l'interface solide/liquide pour le cas de la dissolution. Lorsque les phénomènes de transport sont limitants dans une réaction de dissolution, l'équilibre sera atteint à proximité de la surface jusqu'au à la portion d'eau porale étant en condition d'électroneutralité (Berner, 1978). L'étape correspondant aux réactions de surface comprennent notamment les phénomènes d'adsorption des réactifs pour une précipitation et la désorption des produits pour une dissolution. Lorsque les réactions de surfaces sont limitantes dans une réaction de dissolution, les produits libérés seront rapidement transportés ce qui ne conduit pas à la formation d'un gradient de concentration. Certains minéraux ne possèdent pas de processus prédominants et présentent donc un contrôle mixte, un gradient de concentration peut être présent mais sera moins développé que dans le cas d'un contrôle par les réactions de surface. Le type de processus limitant d'un minéral va conditionner la vitesse de réaction. En effet les minéraux contrôlés par les réactions de surface tendront à présenter une vitesse de réaction plus lente que ceux contrôlés par le transport des réactifs/produits. Par exemple, les phases silicatées comme les feldspaths, contrôlées par les réactions de surface, ont une solubilité bien plus faible que des minéraux contrôlés par le transport comme les évaporites (gypse, halite, ...). Cela est dû au fait que la dissolution ou la précipitation de ces minéraux va intervenir principalement sur des sites énergiquement favorables (Fig. 1.10).

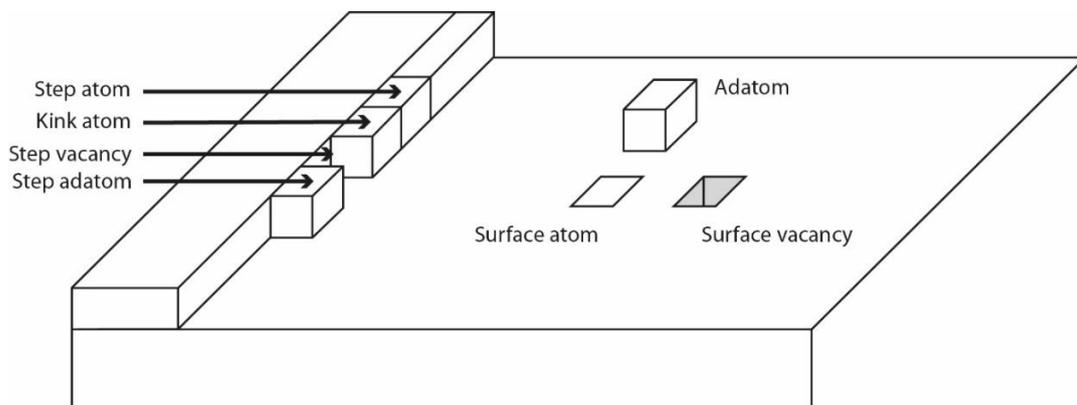


Figure 1.10. Surface d'un cristal cubique (Mertz, modifié d'Appelo and Postma, 2005).

La dissolution interviendra sur les atomes les plus isolés, ceux en contact avec peu d'atomes voisins et qui présentent donc l'énergie de liaison la plus basse. C'est principalement le cas des adatoms, des atomes en contact uniquement avec un atome, à savoir un atome de la surface du

minéral suite à son adsorption. D'autres sites sont favorables à la dissolution comme les marches (step) ou les décrochements (kink). Pour ce qui est de la précipitation, les sites favorables sont les lacunes (vacancy), les atomes pouvant se lier à de nombreux voisins.

3.2.3) Dynamique et solubilisation de la matière organique des sols

La dynamique de la MO dans les sols est complexe car elle peut y être sous de nombreuses formes, plusieurs schémas conceptuels existent pour la représenter, l'un des plus acceptés est représenté dans la Figure 1.11. La MO fraîchement apportée à un sol va être rapidement dégradée et divisée en plusieurs compartiments. Une partie de cette MO va être assimilée par la biomasse du sol (plantes, pédofaune), une autre partie est dégradée en MO plus réfractaire difficilement décomposable tandis qu'une autre partie est dégradée en MO solubilisable. Enfin une partie du carbone organique est minéralisée, formant notamment du CO₂. La MO solubilisable est la fraction solide de la MO qui est susceptible d'être dégradée en matière organique dissoute (MOD), soit les substances organiques de taille inférieure à 0,45 µm. Cette fraction de la MO est capable de former des ligands avec les contaminants métalliques ce qui modifie leur mobilité (Aiken et al., 2011). Ainsi, suivant les caractéristiques du sol étudié, la prise en compte de la MOD peut être primordiale pour comprendre quels mécanismes majeurs influencent le transfert des métaux.

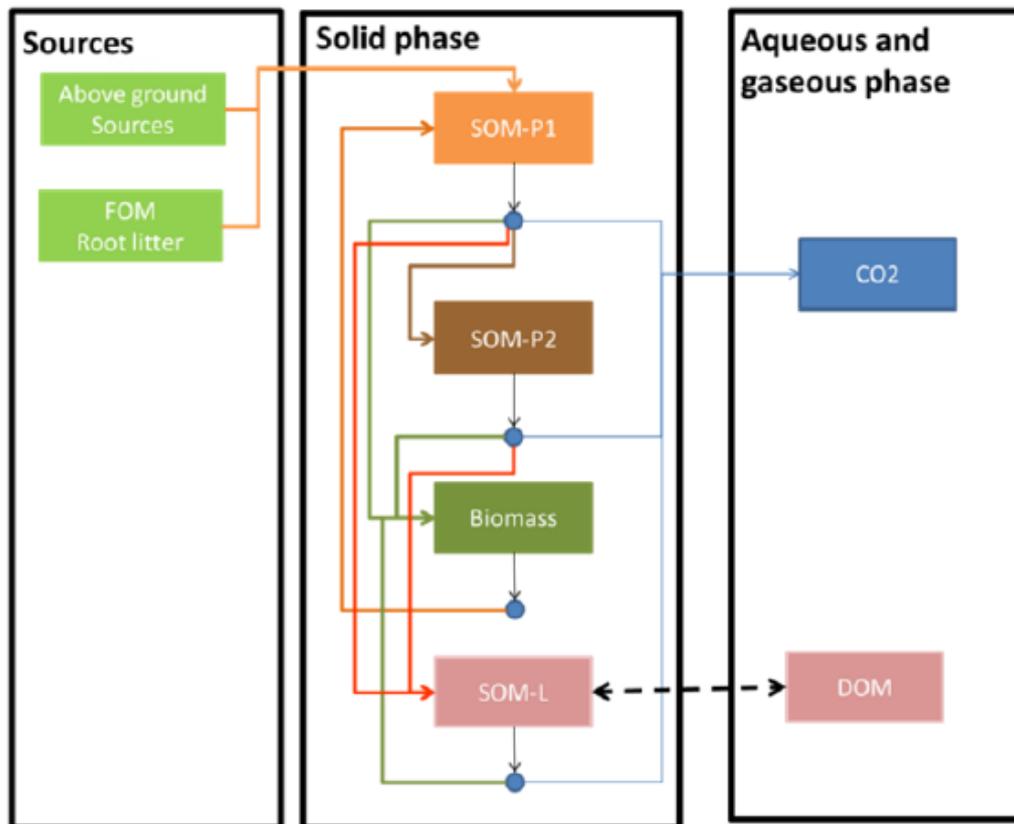


Figure 1.11: Dynamique de la MO dans les sols. Les lignes orange indiquent la décomposition en matières organiques du sol facilement décomposable (SOM-P1), les lignes marron

indiquent la décomposition en matières organiques du sol lentement décomposable (SOM-P2), les lignes vertes indiquent l'assimilation par la biomasse (Biomass), les lignes bleues indiquent la respiration et la production de carbone inorganique (CO₂), et les lignes rouges indiquent la décomposition en matières organiques du sol lessivable (SOM-L). La ligne noire pointillée représente l'échange cinétique entre la matière organique du sol solubilisable et la matière organique dissoute (Jacques et al., 2018).

3.2.4) Sorption

La notion de sorption désigne les processus entraînant la fixation d'une substance sur la surface d'un solide ou dans sa structure interne. Les processus de sorption sont très étudiés en géochimie en raison de leur capacité à affecter de manière significative la mobilité des contaminants métalliques dans l'environnement. Les sols possèdent de nombreuses phases solides pouvant interagir de cette manière avec les métaux tels que les argiles, les oxy-hydroxydes (Fe, Al, Mn) ou la matière organique. Trois processus peuvent être compris dans les phénomènes de sorption :

- L'absorption où la substance chimique est incorporée dans le solide
- L'adsorption qui désigne l'accumulation des substances chimiques sur une surface solide ou au sein d'une structure en forme de gel (dénommé « gel-like » en anglais)
- L'échange d'ions, où un ion remplace un autre ion à la surface du solide.

Dans le cas de l'adsorption, la matière s'accumulant à la surface est nommée adsorbat et correspond à des atomes ou des molécules sous forme gazeuse ou liquide. Ce phénomène est en partie réversible, les adsorbats étant libérés de la surface solide au cours de la désorption. Plusieurs processus peuvent rentrer en jeu au cours de l'adsorption, on distingue ainsi deux types d'adsorption selon l'état des adsorbats à la surface du solide : la physisorption et la chimisorption. La physisorption aboutit à la formation de complexes de sphère externe (CSE) retenus sur la surface par des interactions électrostatiques. L'énergie de liaison entre la surface et l'adsorbat est relativement faible, correspondant principalement aux forces de Van der Waals. Ainsi ce type d'adsorption est facilement réversible, les ions adsorbés étant alors très susceptibles d'être désorbés (Manceau et al., 2002), notamment en augmentant la force ionique de la solution. Dans le cadre de la physisorption, également appelée adsorption non-spécifique, l'ion adsorbé conserve sa sphère d'hydratation (Fig. 1.12), il n'est pas ainsi directement relié à la surface mais est distant d'au moins 4 Å (Schlegel et al., 1999).

La chimisorption, également appelée adsorption spécifique, se traduit par la mise en place d'une liaison chimique (ionique ou covalente) entre la surface et l'adsorbat. Cela se traduit par la formation de complexes de sphère interne (CSI) où, à la différence des CSE, aucune molécule d'eau n'est présente entre le site de surface et l'adsorbat (Fig. 1.12). La liaison formée entre le ligand de surface, généralement un groupe hydroxyle, et l'adsorbat tend à rendre plus difficile

la désorption par rapport à un cas d'adsorption non-spécifique. L'énergie de liaison mise en jeu pour la physisorption est généralement inférieure à 84 kJ mol^{-1} alors qu'elle se situe entre 84 et 420 kJ mol^{-1} pour la chimisorption (Faust et Aly, 1987). L'adsorbat et les sites de surface peuvent généralement partager un (complexe monodenté) ou deux ligands (complexe bidenté).

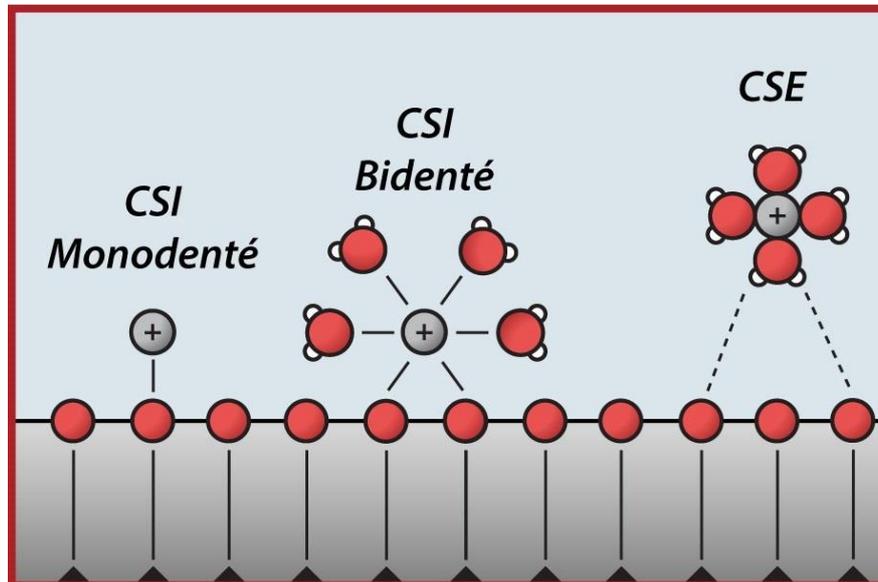
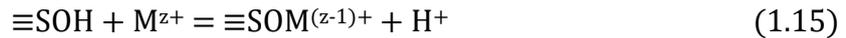


Figure 1.12. Schéma des différents complexes possibles à la surface d'un solide : Complexe de Sphère Interne (CSI) monodenté, bidenté et Complexe de Sphère Externe (CSE).

Dans les sols la mobilité des métaux est contrôlée en grande partie par les processus de sorption, l'adsorption étant le processus majoritaire (Appelo and Postma, 2005). Plusieurs paramètres vont influencer la capacité d'adsorption des métaux comme la surface spécifique du minéral, la spéciation aqueuse ou la présence de co-ions ou contre-ions. Un des paramètres les plus importants est le pH de la solution. En effet, la valeur de pH contrôle la protonation ou la déprotonation des groupes de surface. La charge de surface du solide est ainsi liée au pH de la solution, les phases solides tendent à être chargées positivement à bas pH et négativement à haut pH. Le pH où la charge de surface est nulle est nommé pH_{pzc} pour point of zero charge (voir C.II.3), pH où la charge des protons compense celle des autres charges (ions adsorbés, substitutions dans la structure du réseau cristallin).

La valeur du pH_{pzc} va varier suivant le type de minéral. Les principaux minéraux des sols permettant l'adsorption des métaux sont les argiles (montmorillonite, kaolinite, etc..) possédant un $\text{pH}_{\text{pzc}} < 5$ et les oxydes de Fe (goethite, ferrihydrite) ayant un pH_{pzc} de 8-9. Cette valeur va déterminer l'affinité à l'adsorption des cations/anions sur un minéral à un pH donné. À pH 6 par exemple, l'adsorption des cations (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , ...) sera favorisée sur les argiles, tandis que l'adsorption des (oxy)anions (AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , ...) sera favorisée sur les oxydes de Fe. Toutefois la sorption de cations peut tout de même s'effectuer à bas pH en moindre proportion en remplaçant des protons sur les groupes hydroxyles, via cette réaction dans le cas d'un complexe monodenté :



Plus le pH sera élevé, moins la compétition avec les protons sera importante. Le pourcentage de métaux adsorbés, qui correspond au rapport entre la quantité adsorbée et la quantité totale dans le système, peut passer de 0 à 100% en réponse à une hausse de 2-3 unités pH (Fig. 1.13). Cela illustre la sensibilité au pH du phénomène d'adsorption.

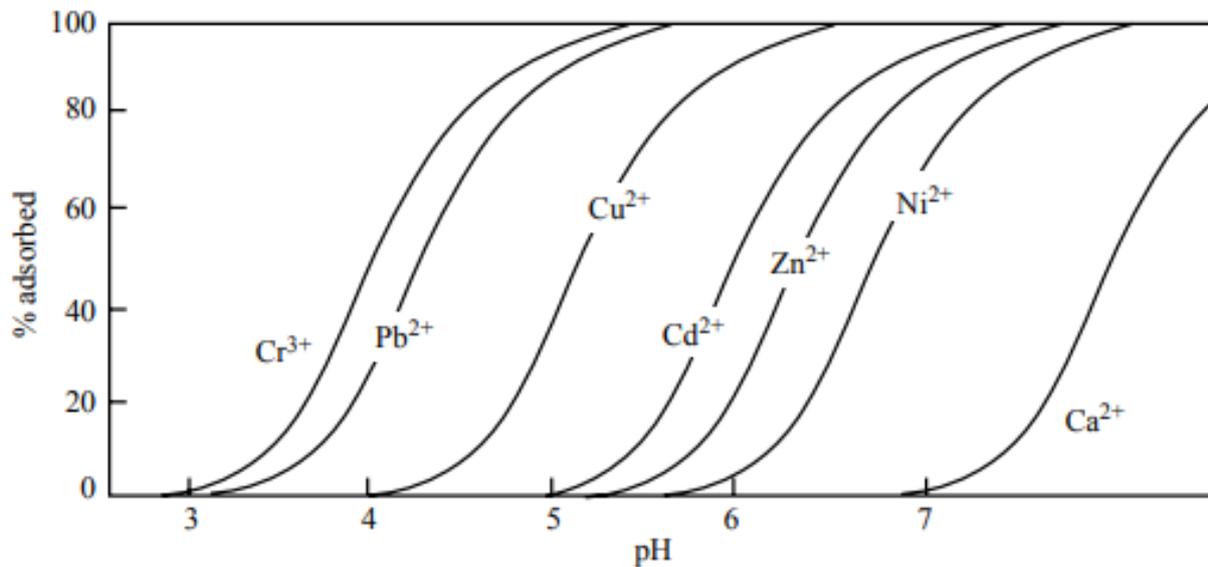


Figure 1.13. Proportion de cations adsorbés à la surface d'oxyde de fer amorphe (Hydrous ferric oxides) en fonction du pH (Gaillardet et al., 2003).

Certaines phases du sol comme les argiles présentent des sites chargés négativement de manière permanente à leur surface leur permettant de sorber des cations via des forces électrostatiques, (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). L'affinité des anions avec les constituants du sol est donc plus faible que les cations (McLean and Blesdoe, 1992). Des phénomènes d'échange cationique peuvent ainsi avoir lieu entre les cations de la solution du sol et les cations de l'espace interfoliaire. Ces échanges permettent de tendre vers un équilibre chimique entre les deux solutions, une modification de la composition de la solution du sol (acidification, pollution, salinisation, etc...) va également engendrer une réponse des sites d'échange cationique et faire évoluer la composition de l'espace interfoliaire. En dehors des cations majeurs, les métaux peuvent également être sorbés via ce mécanisme d'échange d'ions (Fig. 1.14). Ce mécanisme est notamment prédominant dans des milieux à faible force ionique, limitant la compétition avec les cations majeurs, et à faible pH ce qui accroît la protonation des sites de surface en bordure des feuillets. Des matériaux argileux contenant majoritairement de la smectite sont ainsi utilisés pour immobiliser les contaminants métalliques (Álvarez-Ayuso et García-Sánchez, 2003).

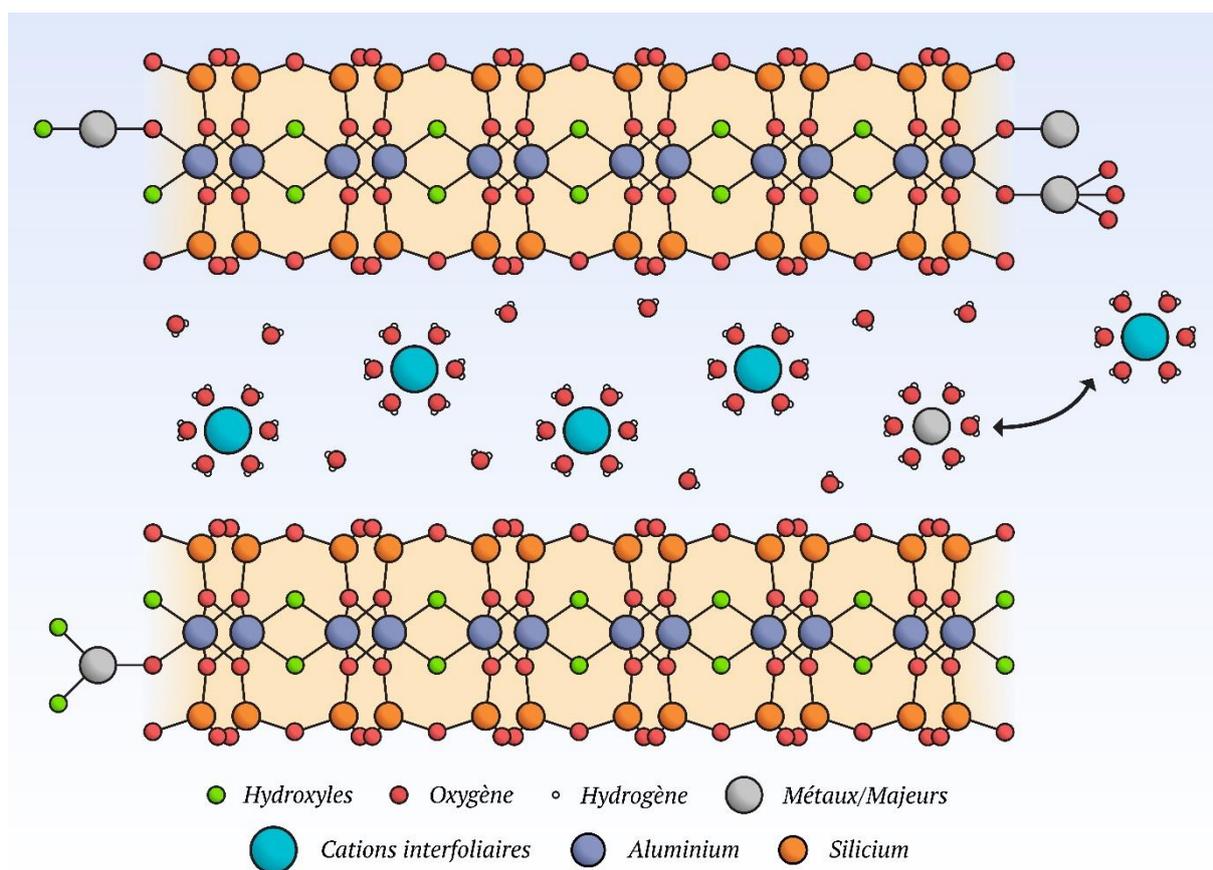


Figure 1.14. Mécanismes de sorption (adsorption, échange d'ions) prenant place sur une argile de type smectite.

3.2.5) Processus d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction ou redox est d'une très grande importance en chimie en raison de son influence dans de nombreux domaines (combustion, corrosion, respiration, etc...). Une réaction redox se définit par le transfert d'électrons (e^-) d'un réducteur donneur d' e^- à un oxydant receveur d' e^- . Une réaction redox est composée de deux demi-réactions telles que :



où la réaction 1.16 représente une réaction d'oxydation et 1.17 une réduction. En fusionnant ces deux réactions on obtient la réaction redox suivante :



où Fe est le réducteur et Ag l'oxydant. Les lois de la thermodynamique sont applicables à ces réactions car elles sont régies par des équilibres. Il est ainsi possible de calculer l'enthalpie libre de la réaction pour déterminer le sens de la réaction. Suivant les conditions physico-chimiques

de l'environnement, un élément peut présenter différents degrés d'oxydation, c'est-à-dire qu'il peut gagner ou perdre un ou plusieurs e^- . Le Fe par exemple possède plusieurs degrés d'oxydation dont notamment : Fe, Fe^{2+} et Fe^{3+} . On note alors ces degrés d'oxydation Fe(0), Fe(II) ou Fe(III). La plupart des contaminants métalliques ne présente qu'un seul degré d'oxydation en conditions de sub-surface (Pb(II), Zn(II), Cd(II) ou Ni(II)). Néanmoins certains contaminants se retrouvent en différents degrés d'oxydation dans de telles conditions, ce qui conditionne leur toxicité. C'est le cas de l'As dont l'As(III) est plus toxique que l'As(V), tout comme l'est le Cr(VI) par rapport au Cr(III).

Dans les sols, plusieurs réactions rédox peuvent influencer directement ou indirectement la mobilité et/ou la toxicité des métaux, on peut ainsi définir deux catégories : les processus abiotiques et les processus biotiques. Parmi les processus abiotiques, on peut mentionner l'oxydation sous l'action de phases minérales et/ou organiques. Dans le cas de l'As par exemple, il a été montré que des oxydes de Fe ou de Mn ont la capacité d'oxyder l'As(III) en As(V) (Chiu and Hering, 2000; Caporale and Violante, 2016). Dans le cas du Cr(VI), plusieurs études ont mis en évidence sa réduction par la matière organique du sol (Fendorf, 1995; Caporale and Violante, 2016). Cependant d'autres réactions redox vont impacter indirectement la mobilité de tous les contaminants métalliques, notamment via l'oxydoréduction du Fe. En effet en conditions oxydantes, le Fe(II) peut se transformer en Fe(III) permettant la production d'oxy-hydroxydes de Fe tels que la goethite ou la ferrihydrite. Ces minéraux possèdent des surfaces spécifiques élevées, ils constituent ainsi un piège important pour les métaux en solution (Violante et al., 2010). Néanmoins certaines réactions abiotiques peuvent entraîner la réduction de ces oxy-hydroxydes de Fe(III) libérant les contaminants potentiellement sorbés à leur surface. Ce type de réduction peut notamment se produire via la présence de sulfures (Dos Santos Afonso et Stumm, 1992).

Les processus biotiques sont principalement caractérisés par l'action des microorganismes pouvant jouer le rôle de catalyseur dans les réactions redox. Ils ont en effet la possibilité de jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur pour modifier l'état redox d'un métal (Megharaj et al., 2003; Páez-Espino et al., 2009). Cela permet de réduire la toxicité de certains métaux comme Cr(VI) ou métalloïdes comme l'As(III). Cependant l'action des microorganismes sur ces contaminants n'est pas unidirectionnelle. En effet il a été montré que la réduction microbienne de certains acides humiques libère des composés pouvant aussi bien oxyder l'As(III) que réduire l'As(V) (Jiang et al., 2009). Les microorganismes peuvent également influencer indirectement la mobilité des métaux via la respiration. Au sein des mitochondries, une chaîne respiratoire prend place visant à synthétiser de l'ATP nécessaire au métabolisme des microorganismes (Fig. 1.15). Une chaîne de transport d'électrons s'effectue via une série de réactions d'oxydoréduction et l'intermédiaire de coenzymes débouchant sur la réduction du dioxygène. Cette série de réaction redox permet de produire suffisamment d'énergie pour le pompage de protons hors de la matrice mitochondriale. Un gradient d' H^+ se forme ainsi entre

l'agrégation de particules solides entre lesquelles des espaces vides nommés pores sont présents. Ces pores sont propices à l'écoulement de fluide et peuvent être ainsi remplis d'eau ou de gaz. Le milieu poreux est dit saturé lorsque les pores sont remplis uniquement d'eau et non-saturés lorsque du gaz est également présent. Un milieu poreux est principalement défini par trois propriétés : la granulométrie, la porosité et la perméabilité. La granulométrie correspond à l'étude de la distribution des tailles de grains au sein d'un milieu poreux. Plusieurs classifications des tailles de grains dans les sols existent, comme celle de la norme internationale ISO 14688-1:2002 ou bien celle de l'USDA (United States Department of Agriculture) (Fig. 1.16). On peut tout de même définir trois grandes familles de grains : les argiles, les limons et les sables.

	USDA (1993)	ISO14688 (2002)	
	Argiles	Argiles	
2 µm	Limons	Limons Fins	6.3 µm
		Limons Moyens	20 µm
		Limons grossiers	63 µm
50 µm	Sables très fins	Sables fins	200 µm
100 µm	Sables fins		
250 µm	Sables moyens	Sables grossiers	630 µm
500 µm	Sables grossiers		
500 µm	Sables très grossiers		
2000 µm	Graviers fins	Graviers	

Figure 1.16. Systèmes de classification des tailles de grains dans les sols.

La porosité est une notion qui permet de retranscrire l'importance des vides dans un milieu poreux. La porosité totale ϕ est définie par la relation suivante :

$$\phi = \frac{V_v}{V} \quad (1.19)$$

avec V_v le volume des vides (m^3) et V le volume total (m^3). Néanmoins, cette valeur de porosité totale ne nous renseigne pas sur la quantité d'eau que peut contenir le système ou sur la quantité d'eau mobile. En effet certains pores ne sont pas connectés aux autres, leur volume n'étant pas disponible. De plus une partie de l'eau du sol (eau liée) est adsorbée par attraction moléculaire aux surfaces des particules solides et ne peut pas circuler. Enfin dans certaines configurations

de pores, l'eau libre peut être aussi immobile. On utilise ainsi la notion de porosité cinématique φ_c pour décrire la teneur en eau mobile du système :

$$\varphi_c = \frac{V_m}{V} \quad (1.20)$$

avec V_m le volume de l'eau mobile (m^3). Afin de décrire l'occupation des pores à un moment donné, la teneur en eau volumétrique du milieu θ ($m^3 m^{-3}$) est fréquemment utilisée :

$$\theta = \frac{V_w}{V} \quad (1.21)$$

avec V_w le volume total de l'eau (m^3). Lorsque $V_w = V_v$ le sol a atteint sa teneur en eau maximal et nous sommes à l'état de saturation. Enfin la perméabilité définit la capacité d'un milieu poreux de se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. La notion de perméabilité peut renvoyer à différents paramètres. Le premier est la perméabilité intrinsèque d'un milieu poreux, k (m^2), qui comme son nom l'indique, ne dépend uniquement que de la géométrie et de l'inter-connectivité des pores du milieu poreux. Ainsi, la valeur de ce paramètre ne dépend pas du fluide étudié. Le second paramètre est la conductivité hydraulique K ($m s^{-1}$) qui est reliée à la nature du fluide via :

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (1.22)$$

avec ρ la masse volumique du fluide ($kg m^{-3}$), g l'accélération de la pesanteur ($m s^{-2}$) et μ la viscosité dynamique du fluide ($Pa s^{-1}$).

3.3.2) Écoulement et transport

L'écoulement désigne ici la capacité de l'eau à traverser un milieu poreux comme un sol. Plusieurs paramètres vont influencer l'écoulement comme la conductivité hydraulique du milieu, principalement reliée à la perméabilité intrinsèque. En effet un sol sableux présentera une vitesse d'écoulement plus importante qu'un sol argileux en raison de la différence de perméabilité intrinsèque. Un autre aspect concerne la teneur en eau du milieu poreux. En dehors de l'état de saturation une partie de l'eau présente un mouvement descendant en raison de la gravité. Néanmoins en dessous d'une certaine teneur en eau (point de ressuyage), la capacité de rétention par les particules de sol est plus importante que la pesanteur limitant le transfert gravitaire. La zone non-saturée d'un sol est également sujette à des flux ascendants via les phénomènes d'évaporation ou d'évapotranspiration. En milieu saturé, sous l'action d'un gradient hydraulique, l'eau se déplace via les forces gravitaires.

Ces écoulements vont influencer le transport des solutés. En effet même dans le cas d'un soluté inerte, c'est-à-dire qui ne réagit pas avec l'environnement, certains processus peuvent affecter sa migration. Le premier processus à prendre en compte pour décrire le transport d'un soluté est l'advection (ou convection) qui renvoie directement au mouvement du fluide, le déplacement moyen du soluté étant proportionnel à la vitesse moyenne du fluide. Ainsi, dans un cas hypothétique où seul le processus d'advection serait présent, la vitesse de transport des solutés serait égale à celle de l'écoulement. Ainsi une concentration initiale à une position et un temps donné resterait constante après un transport par advection (Fig. 1.17). Un autre processus de transport correspond à la diffusion moléculaire qui est un processus indépendant de la vitesse ou du déplacement du fluide. Ce phénomène est déclenché par l'existence d'un gradient de concentration au sein du fluide, l'agitation des molécules va ainsi homogénéiser la concentration (Fig. 1.17). Enfin la dispersion cinématique est un phénomène de mélange lié à l'hétérogénéité des vitesses de déplacement de l'eau à l'échelle microscopique (Marsily, 1981).

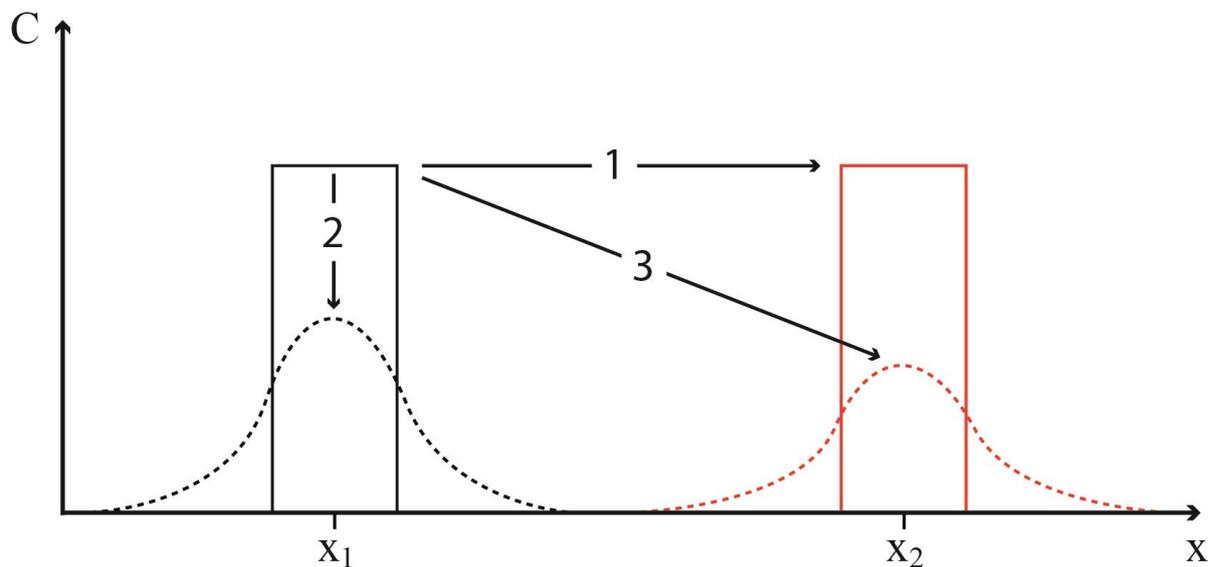


Figure 1.17. Evolution d'un panache de concentration après un temps t suivant 3 modes de transport : advection (1), diffusion (2) et advection-diffusion (3).

En effet à cette échelle un milieu poreux présente des structures hétérogènes modifiant la direction et la magnitude de la vitesse de l'eau, cela peut ainsi entraîner une dilution du soluté à l'échelle macroscopique (Fig. 1.18). Ces hétérogénéités sont alors de plusieurs natures :

- Différences de vitesse entre les parois et le centre des pores, l'écoulement a tendance à être ralenti sur les bords
- Différences de vitesse suivant la dimension des pores
- Trajet plus ou moins long suivant le chemin considéré

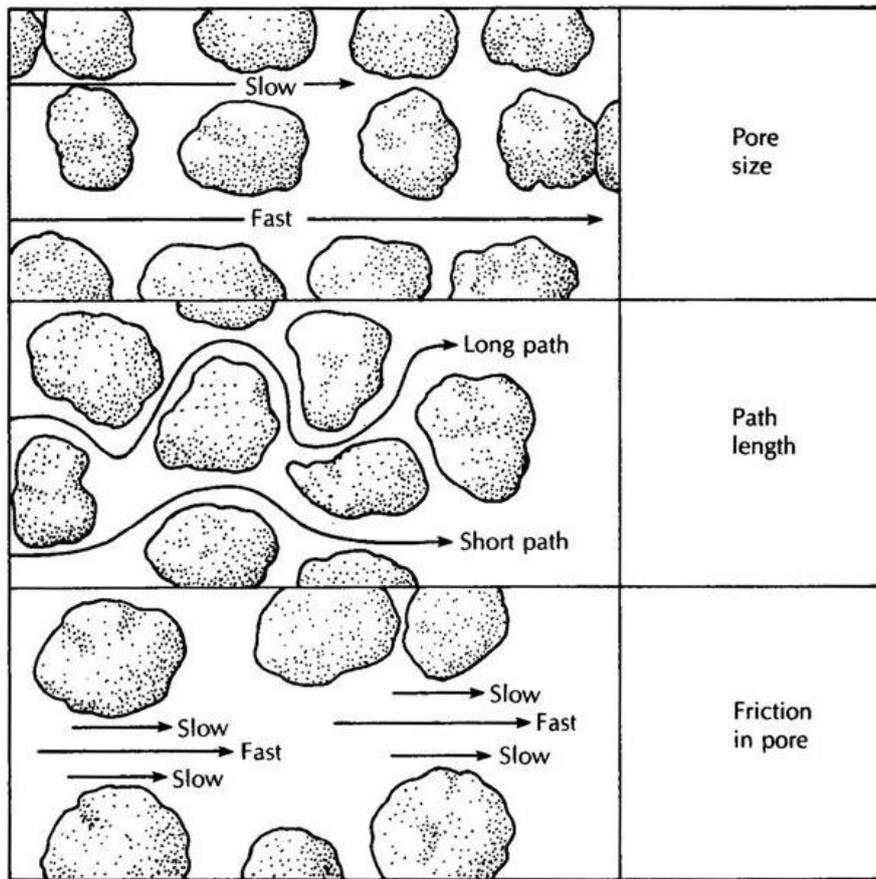


Figure 1.18. Dispersion cinématique dans un milieu poreux (Fetter, 1994).

Ce phénomène est communément associé avec la diffusion moléculaire pour former la notion de dispersion. Un transport combinant à la fois advection et dispersion résultera en la formation d'un gradient de concentration au fur et à mesure du transport.

PARTIE 4 : Apport de la modélisation

Comme nous l'avons vu, le devenir des contaminants métalliques dans un tailing est influencé par une multitude de processus biogéochimiques et physiques. Afin de comprendre en détail comment migrent ces contaminants, il faut recourir à une méthodologie permettant d'intégrer ces différents phénomènes. Une manière efficace de réaliser cette étude réside en l'utilisation de modèles de transport réactif (Steeffel et al., 2015), qui est basé sur le couplage d'une description précise de l'écoulement dans les milieux poreux avec une description mécanistique des différents processus biogéochimiques contrôlant la réactivité globale du système. La description mécanistique des phénomènes associés permet de simuler les systèmes naturels avec précision et de permettre de réaliser des prédictions qui ne soient pas totalement dépendantes des données utilisées pour calibrer et valider le modèle. Néanmoins certaines hypothèses doivent être admises préalablement au développement du modèle en raison des hétérogénéités du système. En effet, dans un milieu poreux, les processus physiques et chimiques sont contrôlés à très faible échelle (nano à micrométrique), certains modèles décrivent ainsi les processus à l'échelle du pore (Zhang et al., 2000; Kang et al., 2002). Néanmoins ce type de formalisme mathématique est difficilement applicable pour simuler des résultats obtenus à l'échelle macroscopique. Afin de développer un modèle macroscopique, une des méthodes consiste en l'homogénéisation des propriétés du système via l'introduction de la notion de volume élémentaire représentatif (VER), où si « L » correspond à la taille caractéristique du système et « l » à la taille caractéristique des hétérogénéités du système : $L > VER > l$ (Steeffel et al., 2005). On parle ainsi de modèle continu, où le système est divisé en mailles homogènes permettant une simplification de l'objet modélisé. Afin de décrire le transfert des contaminants métalliques dans les tailings, nous utiliserons un formalisme basé sur celui des modèles continus pour les processus que nous prendrons en compte.

4.1. Processus de transport

4.1.1) Ecoulement dans un milieu variablement saturé

La première loi visant à étudier les écoulements dans un milieu poreux correspond à la loi empirique de Darcy (1856). Elle décrit le débit Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) d'un fluide incompressible dans le cas d'un écoulement vertical uniforme au sein un milieu poreux saturé et homogène :

$$Q = K \frac{\Delta H}{L} S \quad (1.23)$$

avec S (m^2) la section que traverse le fluide, ΔH (m) la différence de charge entre deux points et L (m) la longueur entre ces deux positions. Cette expression initialement simplifiée peut être généralisée à des cas plus complexes (écoulements non-uniformes, fluides compressibles, milieux hétérogènes, ...) via la relation :

$$\vec{q} = -\frac{k}{\mu}(\vec{\nabla}p + \rho g \vec{\nabla}z) \quad (1.24)$$

avec \vec{q} (m s^{-1}) la vitesse de filtration ou vitesse de Darcy, p (Pa) la pression, g l'accélération de la pesanteur (m s^{-2}), $\vec{\nabla}p$ le vecteur gradient des charges matricielles et $\vec{\nabla}z$ le vecteur gradient des charges gravitationnelles. Dans le cas où l'hypothèse est faite que le fluide et le solide constituant le milieu poreux sont incompressibles, cette équation peut se réécrire :

$$\vec{q} = -K\vec{\nabla}H \quad (1.25)$$

où H représente la charge hydraulique (m) et peut se définir par $H = h + z$, où h et z représentent respectivement les charges matricielles et gravitationnelles (m). Dans le cas d'un écoulement vertical dans un milieu non saturé, on obtient la loi de Darcy-Buckingham qui donne la vitesse du fluide :

$$q = -K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \quad (1.26)$$

afin de pouvoir respecter le principe de conservation de la masse et donc de prendre en compte l'évolution de la quantité d'eau dans le système au cours du temps, l'équation de continuité est ajoutée :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} q - S \quad (1.27)$$

avec θ ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$) la teneur en volumétrie du milieu poreux et S un terme de puits ($\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$). En combinant les équations 1.26 et 1.27, on obtient l'équation de Richards, ici représentée sous sa forme mixte, qui permet de décrire un écoulement vertical dans un milieu variablement saturé :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \right] - S = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S \quad (1.28)$$

Cette équation établit un lien entre la pression de charge et la conductivité hydraulique. La courbe de rétention d'eau d'un milieu poreux traduit la relation entre h et θ , et l'évolution de la conductivité hydraulique $K(h)$. Plusieurs modèles permettent de décrire cette relation, l'un des modèles les plus utilisés est celui de Brooks and Corey (1964) :

$$S_e = \begin{cases} |\alpha h|^{-n}, & h < -1/\alpha \\ 1, & h \geq -1/\alpha \end{cases} \quad (1.29)$$

avec α (m^{-1}) un paramètre de forme traduisant la taille moyenne des pores et n (-) un paramètre relié à la distribution des tailles de pores. S_e représente la saturation effective (-) :

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (1.30)$$

où θ_r est la teneur en eau résiduelle ($m^3 m^{-3}$), θ_s la teneur en eau à saturation ($m^3 m^{-3}$). La conductivité hydraulique est alors définie par :

$$K(h) = \begin{cases} K_s S_e^{2+l+2}, & h < 0 \\ K_s, & h \geq 0 \end{cases} \quad (1.31)$$

avec l est un paramètre de connectivité de pore égale à 2 selon Brooks and Corey (1964), K_s la conductivité hydraulique à saturation ($m s^{-1}$). Le modèle hydraulique de van Genuchten (1980) est également très utilisé, la teneur en eau est reliée à la charge hydraulique de la manière suivante :

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m}, & h < 0 \\ \theta_s, & h \geq 0 \end{cases} \quad (1.32)$$

avec m un coefficient de forme empirique, où $m = 1-1/n$. La conductivité hydraulique $K(h)$ est définie par sa relation avec la charge hydraulique suivant le modèle de Mualem (1976):

$$K(h) = \begin{cases} K_s S_e^l [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2, & h < 0 \\ K_s, & h \geq 0 \end{cases} \quad (1.33)$$

La valeur du paramètre l de connectivité de pore est dans ce modèle estimé égale à 0,5. Il est ainsi possible de faire le lien entre la texture d'un matériau poreux et les paramètres hydrodynamiques. Certaines études comme celle de Carsel and Parrish (1988) ont calculé des valeurs moyennes pour ces paramètres (θ_r , θ_s , K_s , n , α) pour les différentes classes texturales des sols (sable, limon sableux, argile, etc.).

4.1.2) Transport de solutés

La description précise de l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux est la première étape pour évaluer le transfert de solutés. On a vu précédemment que certains processus pouvaient modifier le transport des solutés. Le premier processus concerne l'advection, où le soluté ne dépend que de la vitesse du fluide. Dans le cas d'un transport vertical on décrit ainsi ce processus avec l'équation suivante :

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = -q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.34)$$

avec C la concentration du soluté (mol m^{-3}) et q (m s^{-1}) la vitesse moyenne du fluide. Dans le cas où la dispersion cinématique est prise en compte, si on considère l'écoulement comme strictement vertical, on peut la représenter par une seule valeur de dispersivité nommée dispersivité longitudinale D_L (m). Enfin la diffusion moléculaire va suivre une loi de Fick et dépendra du coefficient de diffusion moléculaire D_w ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Des formalismes plus complexes basés sur une description mécaniste des différentes forces impliquées (électrostatique et thermodynamique) dans la diffusion moléculaire ont également été développés. Ces derniers permettent une représentation explicite de la diffusion de chacun des éléments chimiques présents dans le milieu poreux (Tournassat and Steefel, 2021). Au vue du rôle négligeable joué par le processus de diffusion dans le transport des contaminants métalliques au sein d'un tailing, un formalisme empirique tel que celui proposé par la loi de Fick peut être utilisé en première approximation. Les processus de dispersion cinématique et de diffusion moléculaire sont souvent combinés pour décrire le processus de dispersion dont l'équation est :

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (1.35)$$

où D représente le coefficient de dispersion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) et où :

$$\theta D = D_L q + \theta D_w \tau_w \quad (1.36)$$

avec τ_w (-) le facteur de tortuosité dans la phase liquide. Pour avoir une description complète du transport des solutés il est alors possible de combiner les équations 1.34 et 1.35, cela forme l'équation d'advection-dispersion :

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right] - q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.37)$$

4.1.3) Transport de gaz

Certains gaz tels que l' $\text{O}_{2(g)}$ et le $\text{CO}_{2(g)}$ peuvent jouer un rôle déterminant dans de nombreux processus du sol, notamment sur le transfert des contaminants métalliques. Le transport diffusif de gaz dans le sol peut être décrit par un formalisme dérivé de la loi de Fick :

$$\frac{\partial \theta C_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D_g \frac{\partial C_g}{\partial z} \right] + \gamma_g \quad (1.38)$$

avec D_g coefficient de diffusion moléculaire dans la phase gazeuse ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C_g concentration d'une espèce dans la phase gaz (mol m^{-3}) et γ_g terme représentant les échanges entre la phase gaz et liquide ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$). En se basant sur l'équation 1.36 il est possible de rajouter un terme traduisant la diffusion des gaz, représentant l'influence de la phase gaz et de la phase aqueuse sur la dispersion d'une espèce :

$$\theta D = D_L q + \theta D_w \tau_w + a_v D_g k_g \tau_g \quad (1.39)$$

où τ_g est le facteur de tortuosité dans la phase gazeuse (-), a_v la teneur en air ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$) et k_g une constante empirique reliant les concentrations de la solution et de la phase gazeuse (-).

4.2. Cinétique des processus de dissolution/précipitation

4.2.1) Vitesse de réaction

Afin de décrire l'évolution d'une réaction cinétique, la notion de vitesse de réaction peut être introduite. Considérons une réaction telle que :



à tout moment t , la vitesse de consommation de A, v_A , est définie comme la pente négative de la tangente au graphique de la concentration de A, $[A]$, en fonction du temps. L'évolution de la concentration de B, $[B]$, est alors proportionnelle à celle de la concentration de A mais avec une vitesse de formation v_B positive. En considérant un système où le volume reste constant au cours de la réaction on obtient :

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{et} \quad v_B = \frac{d[B]}{dt} \quad (1.41)$$

Cette expression peut être généralisée à des réactions plus complexes telles que :



où les lettres minuscules (a, b, c, d) représentent les coefficients stœchiométriques de la réaction. La vitesse de la réaction globale au sein d'un système fermé à volume constant est ainsi définie comme (McNaught et Wilkinson, 1997) :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (1.43)$$

La vitesse d'une réaction dépend alors de la concentration des réactifs présents dans le système. La manière dont cette concentration influe sur la vitesse de réaction correspond à la notion d'ordre de réaction. La vitesse de réaction de l'équation 1.40 peut ainsi s'écrire :

$$v = k \cdot C_A^\alpha \quad (1.44)$$

où k représente la constante de vitesse et α l'ordre de réaction, ces deux valeurs étant indépendantes de la concentration. L'unité de la constante de vitesse dépendra de l'ordre de réaction. Cette notation permet alors d'indiquer que la vitesse de réaction est proportionnelle à la $\alpha^{\text{ème}}$ puissance de la concentration de A. Ces différents paramètres dépendent de la réaction considérée, ils peuvent être déterminés expérimentalement ou ajustés dans le cadre d'un modèle empirique. L'influence de l'ordre de réaction sur l'évolution du système est illustrée dans la Figure 1.19.

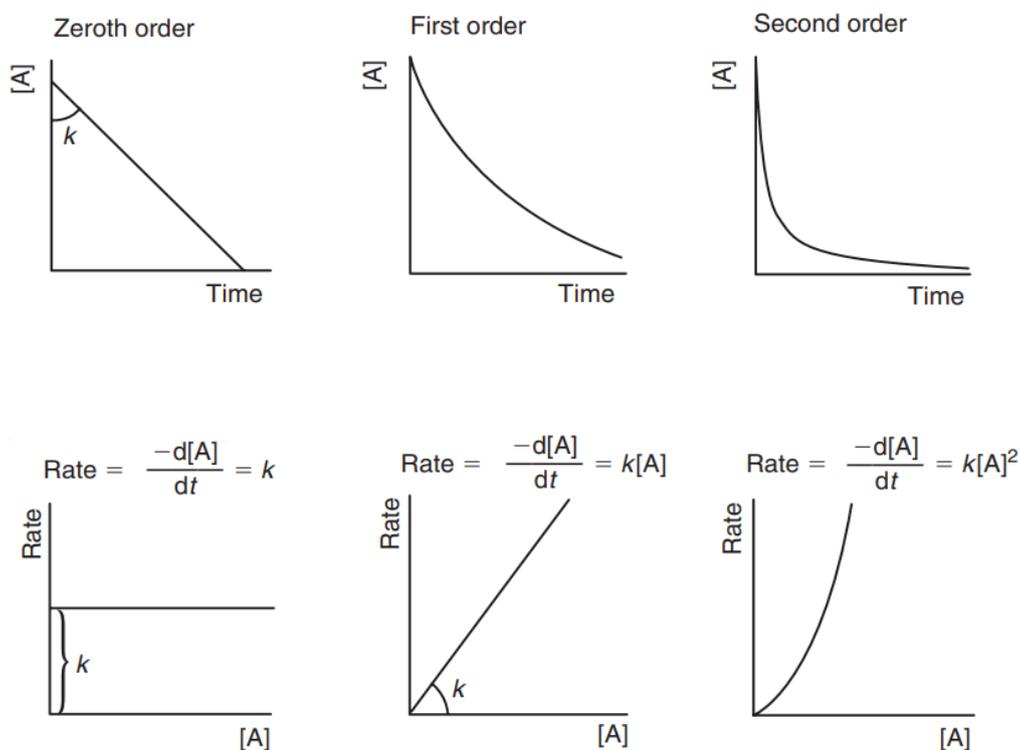


Figure 1.19. Influence de l'ordre de réaction sur l'évolution de la concentration en fonction du temps et sur l'évolution de la vitesse de réaction (rate) en fonction de la concentration (Appelo and Postma, 2005).

4.2.2) Théorie de l'état de transition

Bien que les différentes étapes ayant lieu durant la dissolution ou la précipitation des minéraux soient bien connues, les mécanismes à l'origine de la variabilité cinétique de ces processus sont plus difficiles à décrire. Une possible représentation des cinétiques de réaction nous est offerte par la théorie de de l'état de transition ou « Transition State Theory (TST) », en anglais

développée par Eyring (1935) puis appliquée aux interactions solide-liquide par Lasaga (1981). Dans le cadre de cette théorie, les réactions chimiques ne s'achèvent pas uniquement via la diminution de l'énergie libre de Gibbs afin d'atteindre un état thermodynamiquement stable. En effet les réactifs doivent tout d'abord franchir une barrière énergétique formant un composé intermédiaire nommée complexe activé, avant d'être transformés en produits (Fig. 1.20). Lors du passage des réactifs au complexe activé, de nouvelles liaisons se forment tout en conservant les liaisons initiales, le complexe activé se décompose ensuite formant les produits de la réaction. Ce complexe réactionnel intermédiaire présente ainsi une énergie plus importante que celles des réactifs. Une certaine quantité d'énergie, nommée énergie d'activation (E_j), est ainsi nécessaire pour que la réaction se déroule. Un des points principaux de la TST est l'idée de quasi-équilibre chimique entre les réactifs et le complexe activé transitoire, le processus contrôlant la cinétique de la réaction est alors la décomposition du complexe activé en produits. L'évolution d'une réaction peut ainsi s'écrire :



où $[AB]^\ddagger$ représente le complexe transitoire, A et B les réactifs et C le produit. La TST fournit ainsi un cadre théorique permettant de modéliser des réactions cinétiques complexes comme la dissolution et la précipitation des phases minérales.

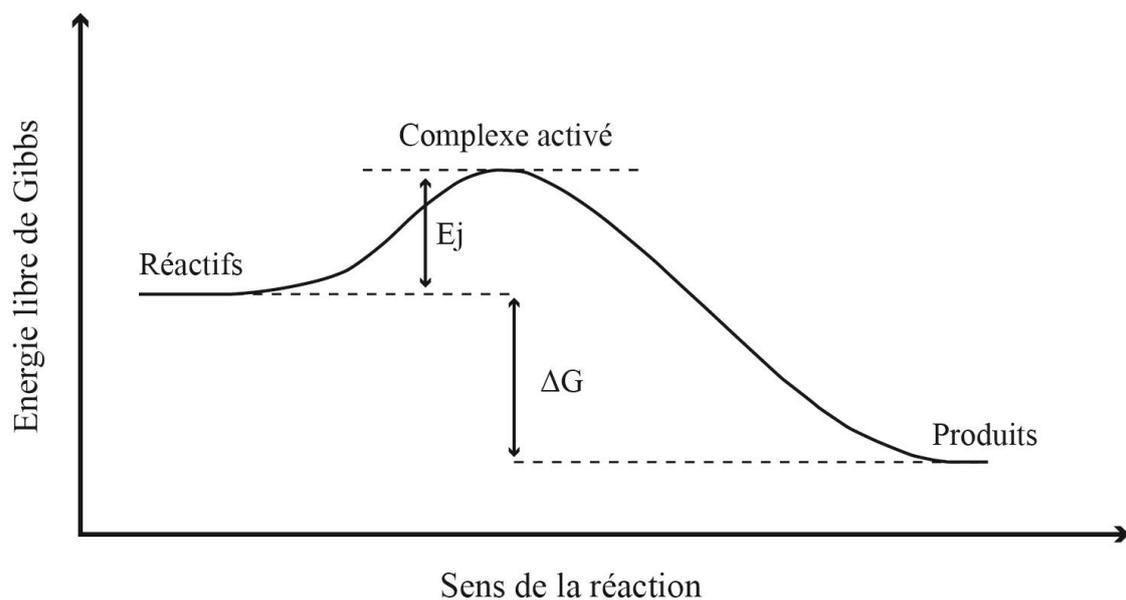


Figure 1.20. Variation de l'énergie des composés suivant le degré d'avancement d'une réaction.

Une approche basée sur la TST peut être utilisée afin de modéliser la dissolution et la précipitation des phases minérales (Lasaga, 1981 et 1984).

$$\frac{dm}{dt} = -A \cdot \sum_j \left[k_j e^{\frac{-E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)} f_j(a_{i,j}) g_j(\Delta G_r) \right] \quad (1.46)$$

avec la vitesse de réaction $\frac{dm}{dt}$ en mol s⁻¹, A la surface spécifique du minéral (m²), k la constante de vitesse (mol m⁻² s⁻¹), E_j l'énergie d'activation (J mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (J mol⁻¹ K⁻¹) et T la température (K). Le terme $f_j(a_{i,j})$ est sans dimension et représente l'activité de la $i^{\text{ème}}$ espèce aqueuse participant au $j^{\text{ème}}$ mécanisme. Pour un seul mécanisme, ce terme devient :

$$f(a_i) = \prod_i a_i^{n_i} \quad (1.47)$$

avec n_i l'ordre de réaction de la $i^{\text{ème}}$ espèce aqueuse. L'ordre de réaction n_i est une valeur qui traduit l'influence d'une espèce (H⁺, OH⁻, CO₂, ...) dans la vitesse de réaction globale. Pour la plupart des minéraux, jusqu'à 3 mécanismes vont contrôler leur dynamique, à savoir ceux catalysés par H⁺ (mécanisme acide), ceux catalysés par OH⁻ (mécanisme basique), et ceux ayant lieu dans des conditions neutres (mécanisme neutre). D'autres espèces chimiques sont susceptibles de catalyser les réactions de dissolution des minéraux (Palandri et Kharaka, 2004), comme l'HCO₃⁻ pour les carbonates ou l'O₂ pour la pyrite. Le terme $g_j(\Delta G_r)$ est également sans dimension et tient compte de la distance à l'équilibre ; la vitesse de réaction sera plus lente à proximité de l'équilibre. Pour un seul mécanisme :

$$g(\Delta G_r) = \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (1.48)$$

avec Q le quotient de réaction et K la constante d'équilibre, le rapport Q/K représente l'indice de saturation des minéraux. Le cadre conceptuel fourni par la TST permet alors de développer une description mécanistique de la dissolution/précipitation cinétique des phases minérales. Néanmoins, les données expérimentales existantes permettant de calibrer ces réactions, comme la constante de vitesse, sont bien plus exhaustives pour la dissolution que la précipitation des minéraux, principalement en raison de la difficulté de faire précipiter une phase minérale donnée précisément (Palandri et Kharaka, 2004).

4.3 Dynamique et solubilisation de la matière organique des sols

La dynamique de la MO et sa solubilisation peuvent être modélisée d'une multitude de façon. Une des manières les plus communes passe par un ensemble d'équation différentielle (Jacques et al., 2018), en prenant en compte SOM-P1 la matière organique facilement décomposable, SOM-P2 la matière organique facilement décomposable et B la biomasse du sol :

$$\frac{dC_{SOM-P1}}{dt} = i_F + d_B - d_{SOM-P1} \quad (1.49)$$

$$\frac{dC_{SOM-P2}}{dt} = r_{SOM-P1 \rightarrow P2} d_{SOM-P1} - d_{SOM-P2} \quad (1.50)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_{SOM-P1 \rightarrow B} d_{SOM-P1} + r_{SOM-P2 \rightarrow B} d_{SOM-P2} - d_B \quad (1.51)$$

où d_X désigne la vitesse de décomposition ($g L^{-1} s^{-1}$), $r_{x \rightarrow y}$ désigne la fraction des produits de décomposition du substrat x allant au substrat y (-), C la concentration du substrat ($g L^{-1}$) et i_F représente l'apport de matière organique fraîche sous forme de litière tombée sur le profil du sol ou de décomposition des racines ($gC d^{-1} dm^{-3}$). On peut définir la vitesse de décomposition d'un substrat X par un modèle linéaire :

$$d_X = k_X C_X \quad (1.52)$$

avec k_X la constante vitesse de désorption de premier ordre (s^{-1}), C_X est la concentration du substrat ($g L^{-1}$). Afin d'évaluer la solubilisation de la MO on peut rajouter le terme SOM-L désignant la matière organique solubilisable :

$$\frac{dC_{SOM-L}}{dt} = r_{SOM-P1 \rightarrow SOM-L} d_{SOM-P1} + r_{SOM-P2 \rightarrow SOM-L} d_{SOM-P2} - d_{SOM-L} - d_S \quad (1.53)$$

où d_S représente le terme de désorption tel que :

$$d_S = k_S (C_{SOM-L} - C_{SOM-L}^{eq}) = k_S \left(C_{SOM-L} - \frac{K_L S_{max} C_{DOM}}{1 + K_L C_{DOM}} \right) \quad (1.54)$$

où k_S est la constante vitesse de décomposition de premier ordre (s^{-1}), K_L est la coefficient d'affinité de liaison ($dm^3 gC^{-1}$) et S_{max} la capacité d'adsorption maximale ($gC dm^{-3}$). Ce type de modèle permet de prédire efficacement l'évolution de la MO dans un sol en modélisant les dynamiques associées à chacune des fractions. Néanmoins afin de configurer rigoureusement le modèle, de nombreuses données sont nécessaires. Ainsi l'utilisation de formalismes plus simples peut être tout aussi optimale dans certaines configurations.

4.4. Sorption

Plusieurs modèles ont été développés afin de décrire l'adsorption d'un soluté sur une surface solide. On peut diviser ces modèles en trois catégories : les modèles empiriques comprenant les isothermes d'adsorption, les modèles mécanistiques comprenant notamment les modèles d'échange d'ions (MEI) et les modèles de complexation de surfaces (MCS). Les modèles empiriques se basent sur des observations (loi empirique) pour représenter au mieux l'évolution des phénomènes d'adsorption sans que les mécanismes réels ne soient formulés. La particularité des modèles mécanistiques est alors la description mathématique des processus à l'origine de l'adsorption des solutés.

4.4.1) Isothermes d'adsorption

La relation entre concentration dissoute et adsorbée à une température et à une pression constante est appelée isotherme d'adsorption. Plusieurs types d'isothermes peuvent être

employés pour représenter l'adsorption d'un soluté. La formulation la plus simple correspond à l'isotherme linéaire où la concentration en solution est directement proportionnelle à la concentration adsorbée. On établit alors un coefficient de partage K_d , tel que :

$$K_d = \frac{S}{C} \quad (1.55)$$

avec S la concentration en éléments dans la phase solide (mg kg^{-1}) et C la concentration en éléments dans la phase liquide (mg L^{-1}). La notion de K_d est fréquemment utilisée en hydrogéologie pour calculer des facteurs de retard lors de transport de solutés. Néanmoins cette valeur de coefficient de partage est susceptible de varier fortement suivant les conditions environnementales (concentrations, pH, force ionique, ...).

Une autre catégorie d'isotherme d'adsorption correspond au modèle de Langmuir (1918). Initialement développé pour les systèmes gaz-solide, il s'est avéré utilisable pour les systèmes liquide-solide. Ce modèle prend en compte la capacité maximale d'adsorption de la phase solide, la concentration adsorbée se définit par :

$$S = S_m \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (1.56)$$

avec S_m la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mg kg^{-1}) et K_L la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption. Dans cette isotherme l'évolution de la concentration adsorbée en fonction de la concentration en solution est linéaire à basse concentration avant de montrer une évolution asymptotique suivant S_m (Fig. 1.21). Enfin l'isotherme de Freundlich (1906) considère que la concentration adsorbée est proportionnelle à la concentration en solution élevée à une certaine puissance :

$$S = K_F C^{n_F} \quad (1.57)$$

où K_F et n_F sont des paramètres empiriques sans unité. Dans cette expression, si $n_F = 1$ alors $K_F = K_d$ et l'isotherme est linéaire. Comme pour le modèle de Langmuir, les sites d'adsorption de haute affinité sont rapidement occupés, il en résulte alors une progression linéaire de S en fonction de C à basse concentration.

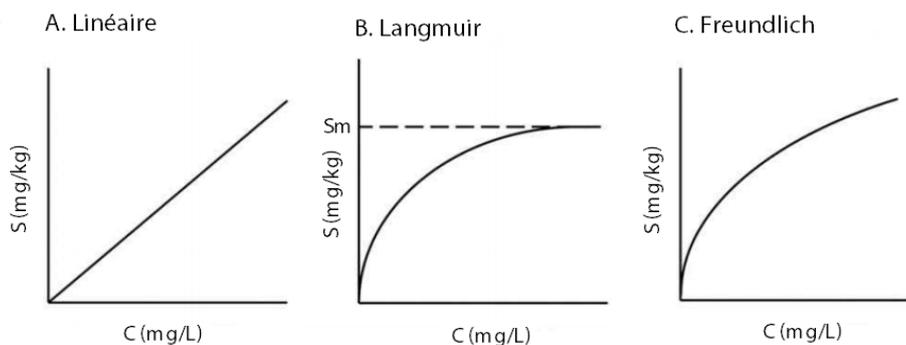
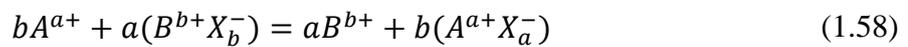


Figure 1.21. Représentation des différents isothermes d'adsorption.

L'avantage de ces modèles empiriques est de pouvoir facilement décrire l'évolution de l'adsorption d'un élément dans un milieu donné. Cela permet de prédire le comportement de certains systèmes complexes avec peu d'informations sur les mécanismes à l'origine des processus. Néanmoins il est difficile d'avoir une approche dynamique des systèmes, tant les différents paramètres régissant ces modèles sont sensibles aux variations des conditions géochimiques (Davis et Kent, 1990). D'autres types de modèles plus élaborés sont ainsi nécessaires pour étudier ces phénomènes, afin de pouvoir s'adapter à la variabilité des conditions physicochimiques possibles du système. Une des voies possibles est le recours à des modèles mécanistiques décrivant la réalité thermodynamique de ces réactions d'adsorption.

4.4.2) Modèles d'échange d'ions

Comme vu précédemment, deux ions (A et B) peuvent s'échanger via un échangeur d'ions noté X, il est possible de décrire une réaction d'échange d'ions de la manière suivante :



Avec cette réaction chimique la loi d'action de masse peut être appliquée et la constante d'équilibre K peut être calculée :

$$K = \frac{[B^{b+}]^a [A^{a+}X_a^-]^b}{[A^{a+}]^b [B^{b+}X_b^-]^a} \quad (1.59)$$

Les espèces entre crochets signifient leur activité. L'activité d'une espèce aqueuse est calculable par des modèles empiriques couramment utilisés comme le modèle de Debye-Hückel (voir chapitre 3.2.1). Cependant il n'y actuellement aucun modèle bien défini se consacrant au calcul des activités des espèces en phase solide, ce qui empêche de connaître la valeur de la constante d'équilibre d'échange d'ions via seulement la loi d'action de masse. Plusieurs formalismes ont été ainsi développés pour calculer indirectement cette valeur en introduisant la notion de coefficient de sélectivité. L'activité des ions dans la phase solide est alors décrite telle la fraction d'un total. Un des formalismes les plus utilisés correspond à celui de Gaines-Thomas (1953) qui base le calcul de coefficient de sélectivité K_{GT} sur la fraction équivalente tel que :

$$K_{GT} = \frac{[B^{b+}]^a + [\overline{E}_a]^b}{[A^{a+}]^b + [\overline{E}_b]^a} \quad (1.60)$$

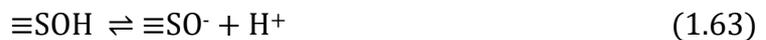
avec \overline{E}_a et \overline{E}_b les fractions équivalentes des espèces A et B en phases solides (-). Ces paramètres sont définis tel que :

$$\overline{E}_a = \frac{[\overline{A}]}{CEC} ; \overline{E}_b = \frac{[\overline{B}]}{CEC} \quad (1.61)$$

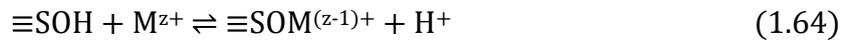
avec $[\overline{A}]$ et $[\overline{B}]$ les concentrations des espèces en phases solides (eq g⁻¹) et CEC la capacité d'échange cationique (eq g⁻¹). Les MEI permettent ainsi de décrire précisément les phénomènes d'échanges ions, processus importants pour certaines phases minérales comme les argiles.

4.4.3) Modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface (MCS) sont des modèles mécanistiques permettant de décrire précisément les processus d'adsorption/désorption à l'interface solide-liquide. Cette approche a été initialement développée par Schindler et al. (1976) qui ont mis en évidence l'adsorption de cations sur des surfaces chargées positivement. La particularité des MCS est de décrire les phénomènes d'adsorption/désorption par une prise en compte explicite des interactions chimiques et électrostatiques entre adsorbant et adsorbé. L'interaction chimique repose sur la formation de liaisons entre des sites de surfaces souvent hydroxylés et des ions (protons, cations et anions). Ces sites de surfaces notés $\equiv\text{SOX}$ présentent généralement un caractère amphotère, impliquant que leur charge dépend de réactions de protonation et de déprotonation telles que :



Ces réactions d'équilibre acide-base sont nécessaires à prendre en compte car elles sont en compétition avec l'adsorption des autres co-ions, i.e. un ion ayant la même charge que celle du site de surface. Une formulation générale de l'adsorption d'un co-ion M peut s'écrire :



Ces différentes réactions d'adsorption sont soumises aux principes de la thermodynamique et peuvent être décrites par la loi d'action de masse. Cela permet de déterminer des constantes d'équilibre apparentes de la réaction, telles que les constantes d'acidités (K_a) ou les constantes d'adsorption d'un co-ion (K_M) :

$$K_{a1} = \frac{\equiv\text{SOH}_2^+}{\equiv\text{SOH} + \text{H}^+} \quad (1.65)$$

$$K_{a2} = \frac{\equiv\text{SO}^- + \text{H}^+}{\equiv\text{SOH}} \quad (1.66)$$

$$K_M = \frac{\equiv\text{SOM}^{(z-1)+} + \text{H}^+}{\equiv\text{SOH} + \text{M}^{z+}} \quad (1.67)$$

Cette constante d'équilibre est dite apparente car elle tient compte des effets électrostatiques induits par les charges de surfaces. En effet leur état d'ionisation varie suivant les conditions de la solution, notamment le pH (voir notion de pH_{pzc} , C.III.3). On peut y rajouter les charges structurales liées aux substitutions isomorphiques dans le minéral, ainsi que les charges induites par les éléments sorbés dans les sphères internes ou externes. Ainsi les MCS prennent en compte : (1) la contribution chimique induite par la formation de liaisons entre l'ion et les atomes

présents sur la surface, et (2) la contribution électrostatique induite par la présence d'un champ électrostatique issue des charges de surface se propageant de la surface du solide vers la solution. L'équation de l'énergie libre de Gibbs pour l'adsorption comprend donc deux termes :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{chem} + \Delta G_{elec} \quad (1.68)$$

où ΔG_{tot} est l'enthalpie libre totale de la réaction d'adsorption (J mol^{-1}), ΔG_{chem} est le terme chimique (J mol^{-1}) et ΔG_{elec} le terme électrostatique (J mol^{-1}). Le terme électrostatique représente la différence d'énergie entre l'état d'une mole d'un ion présent à la surface de potentiel φ_0 et l'état où la même quantité de cet ion se trouve dans la solution avec un potentiel $\varphi = 0$ (V). Il traduit ainsi le travail nécessaire pour transporter un ion de la solution non-affectée par les forces électrostatiques jusqu'à la surface chargée. L'équation (1.68) peut être réécrite :

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{chem} + \Delta z F \varphi_0 \quad (1.69)$$

où Δz est la variation de la charge des espèces de surface générée par les réactions d'adsorption, F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), et φ_0 le potentiel de surface (V). En raison de la relation entre l'énergie libre de Gibbs et la constante d'action de masse (équation 1.12), on peut définir :

$$\Delta G_{tot} = -RT \ln K_{app} \quad (1.70)$$

avec K_{app} la constante d'équilibre apparente égale à :

$$K_{app} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{tot}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{chem} + \Delta G_{elec}}{RT}\right) = K_{int} \exp\left(-\frac{\Delta z F \varphi_0}{RT}\right) \quad (1.71)$$

où K_{int} est la constante d'équilibre intrinsèque qui dépend uniquement de la contribution chimique (ΔG_{chem}). La description du terme électrostatique peut varier suivant le MCS considéré mais s'appuie principalement sur le modèle de la double couche électrique (Sposito, 1983).

4.4.3.1) La double couche électrique

Le terme de double couche électrique désigne la représentation de la surface liquide-solide en deux couches pour modéliser l'adsorption/désorption. La première couche correspond à la surface du solide, siège d'interactions ioniques et/ou covalentes avec les ions. La deuxième couche, plus éloignée de la surface, correspond à la couche diffuse où les ions en solution ne subissent que les forces électrostatiques. L'influence de ces forces sur l'adsorption se traduit alors principalement via l'évolution du potentiel électrique aux abords de la surface chargée.

Le développement du modèle de la double couche électrique est historiquement attribué à Helmholtz (1879), qui représentait l'interface solide-liquide tel un condensateur formé de deux plaques de charge opposée, à savoir une couche d'ions adsorbée à la surface solide. Le potentiel électrique diminue ainsi de manière linéaire en s'éloignant de la surface chargée jusqu'à atteindre 0 (Fig. 1.22). Ce modèle fut modifié par les travaux de Gouy (1910) et Chapman (1913) qui ont considéré que la deuxième plaque n'était pas plane mais diffuse. Les ions présents dans cette couche seraient alors contrôlés conjointement par les forces électrostatiques et l'agitation thermique. Sous ces conditions, l'équation de Poisson-Boltzmann permet de calculer la variation du potentiel électrique depuis l'interface et prédit une décroissance exponentielle jusqu'à atteindre une valeur nulle. Cette théorie est ensuite complétée par Stern (1924) qui postule l'existence d'une couche compacte d'ions liée à la surface solide. Proches de l'interface, les ions formeraient des liaisons fortes ce qui minimiserait l'influence de l'agitation thermique.

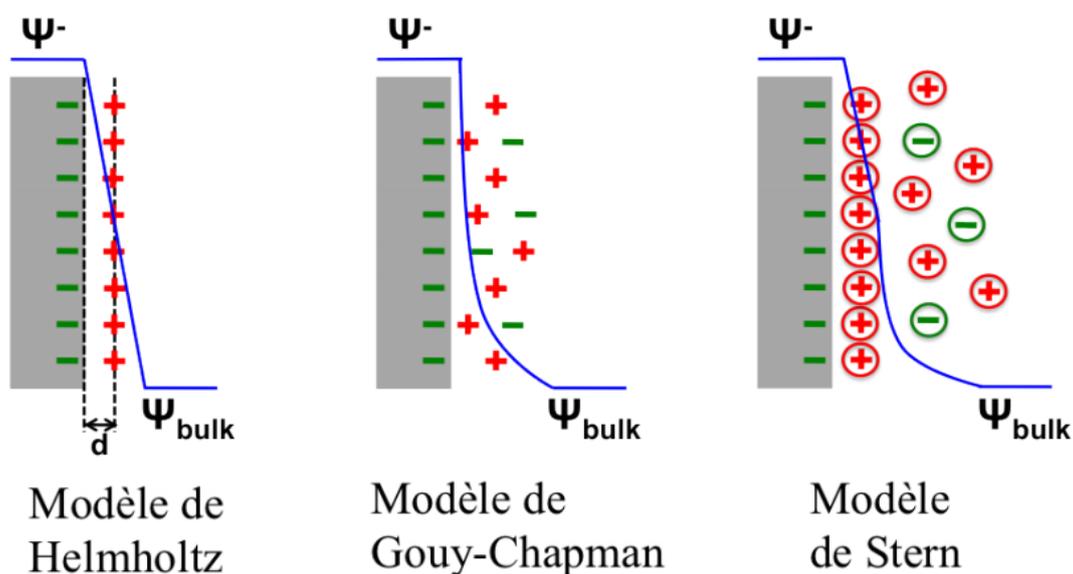


Figure 1.22. Principaux modèles de la double couche électrique (Merlet, 2013).

Ces différents modèles de double couche électrique ont été utilisés pour construire des MCS en les combinant avec la loi d'action de masse.

4.4.3.2) Principaux modèles de complexation de surface

L'une des premières approches correspond au modèle à capacité constante (CC) et se base sur le modèle de Helmholtz (Schindler et Kamber, 1968). Les ions de charge opposée à la surface forment des complexes de sphères internes à une distance fixe de l'interface. L'espace de cette double couche est considéré comme suffisamment faible pour être comparé à un plan. On peut ainsi définir la densité de charge de surface σ_0 ($C m^{-2}$) telle que :

$$\sigma_0 = C\varphi_0 \quad (1.72)$$

avec C la capacité électrique ($F\ m^{-2}$) et φ_0 le potentiel de surface (V). Le domaine de validité du CC est limité de par ses approximations dans la variation du potentiel électrique, ce modèle étant principalement applicable aux systèmes présentant un potentiel de surface faible ($< 25\ mV$) ou une force ionique élevée ($> 0,1\ mol\ L^{-1}$) (Davis et Kent, 1990).

Une autre approche correspond au modèle de la double couche diffuse (DCD) initialement développée par Stumm et al. (1970) et se basant sur le modèle de Gouy-Chapman. Ce modèle considère une couche de surface où le potentiel électrique reste constant. À cette interface les ions sont apparentés à des charges ponctuelles et s'adsorbent en formant des complexes de sphères internes. Ce modèle suppose également l'existence d'une couche diffuse composée de contre-ions (ions de charge opposée à la surface) au-delà de la couche de surface. À partir de la couche diffuse le potentiel électrique diminue suivant le modèle de Gouy-Chapman. La charge de la couche diffuse σ_d ($C\ m^{-2}$) compense ainsi la charge de surface tel que :

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0 \quad (1.73)$$

via l'équation de Poisson-Boltzmann on peut ainsi définir :

$$-\sigma_0 = \sigma_d = \sqrt{8000RT\ \varepsilon\varepsilon_0 I} \cdot \sinh\left(\frac{zF\varphi_d}{2RT}\right) \quad (1.74)$$

où ε est la permittivité de l'eau (-), ε_0 est la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12}\ F\ m^{-1}$), I est la force ionique (M) et φ_d le potentiel au début de la couche diffuse (V), en considérant $\varphi_d = \varphi_0$. À 25°C la permittivité de l'eau vaut 78,5 et l'équation 1.74 se simplifie en :

$$-\sigma_0 = \sigma_d = -0,1174\sqrt{I} \cdot \sinh\left(\frac{zF\varphi_d}{2RT}\right) \quad (1.75)$$

Ainsi dans ce modèle, les anions et les cations que composent cette couche diffuse sont considérés comme des charges ponctuelles se déplaçant dans un champ électrique. Au-delà de la couche diffuse, dans la solution non-influencée par la surface chargée, la quantité de cations est identique à la quantité d'anions résultant en un potentiel électrique nul. Cet équilibre va être modifié à mesure du rapprochement de la surface où le potentiel électrique va augmenter. Il est possible de prédire l'activité d'un ion i en fonction du potentiel au sein de la DCD via l'équation de Poisson-Boltzmann telle que :

$$m_i = m_{i,\infty} \exp\left(\frac{-z_i F\varphi}{RT}\right) \quad (1.76)$$

avec m_i la concentration d'un ion dans la double couche diffuse (mol L^{-1}), $m_{i,\infty}$ la concentration d'un ion à une distance infinie de la surface chargée dans une solution électriquement neutre (mol L^{-1}), z_i la charge de l'ion (-) et φ le potentiel électrique (V). Cette expression peut être simplifiée par une approche de Donnan, où un unique potentiel électrique moyen est considéré (Appelo and Wersin, 2007). Ce potentiel nommé potentiel de Donnan est présent dans le volume de Donnan. Cela correspond au volume influencé par la surface chargée, il est ainsi souvent exprimé suivant la longueur de Debye. Dans un modèle de Donnan la composition de double couche électrique se formule :

$$m_{i,D} = m_{i,\infty} \exp\left(\frac{-z_i F \varphi_D}{RT}\right) \quad (1.77)$$

Avec $m_{i,D}$ la concentration d'un ion dans le volume de Donnan (mol L^{-1}) et φ_D le potentiel électrique de Donnan dont la valeur est constante (V).

Le modèle de couche diffuse développé par Stumm et al. (1970) a été étendu par Dzombak et Morel (1990). Ce modèle a notamment été développé pour l'étude de l'adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe (Fig. 1.23). Les auteurs proposent de diviser les sites d'adsorption hydroxylés en deux catégories : les sites forts $\equiv\text{S}_{(s)}\text{OH}$ et les sites faibles $\equiv\text{S}_{(w)}\text{OH}$. Bien que les constantes acido-basiques de ces sites soient identiques, ils possèdent des constantes de complexation avec les cations/anions différentes. De même, leur densité relative n'est pas comparable, puisque $\equiv\text{S}_{(s)}\text{OH}$ est égal à 0,005 mol/mol Fe tandis que $\equiv\text{S}_{(w)}\text{OH}$ est égal à 0,2 mol/mol Fe.

Le modèle WHAM (Windermere Humic Acid Model) vise à simuler l'adsorption sur la matière organique représentée par les acides humiques (Tipping et Hurley, 1992). Il considère une distribution discrète des sites d'adsorption, en supposant l'existence de deux groupes de sites : les sites carboxyliques (HA) et les sites phénoliques (HB) se divisant chacun en 4 sites. Chaque site se verra attribuer une charge $n_{HA/HB}$ (meq g^{-1}), une constante d'équilibre acide-base $pK_{a/b}$ et une constante d'adsorption $pK_{MHA/MHB}$. L'adsorption peut se réaliser sur un seul site, c'est une adsorption monodentée, mais également sur deux sites via une adsorption bidentée en raison d'une forte proximité de certains sites. Le site bidenté possédera ainsi deux constantes acido-basiques correspondant à celles des sites monodentés, mais une seule constante d'adsorption équivalente à la somme de celles des sites monodentés. La charge allouée à ces sites est contrôlée par un facteur de proximité f_{pr} (-). Sa valeur a été estimée à 0,4 par Tipping et Hurley (1992), indiquant que 40% de la charge totale est distribuée à 12 sites bidentés. L'interaction électrostatique dans le modèle WHAM est basée sur une approche empirique cherchant à imiter le facteur de Boltzmann :

$$\exp\left(-\frac{F \varphi_0}{RT}\right) = \exp(-2PZ \log(I)) \quad (1.78)$$

où P est un paramètre ajustable sans unité ($-400 < P < -100$ pour la majorité des acides humiques) et Z la charge de l'acide humique (meq g^{-1}). Cette approche empirique de l'interaction électrostatique peut être alors convertie en un modèle de la double couche diffuse via une approximation de la surface spécifique des acides humiques suivant la force ionique, ceci permettant d'estimer de manière empirique un volume de la couche diffuse à la manière de l'approche retenue par le modèle de Donnan (Appelo et Postma, 2005; Marsac et al., 2017) (Fig. 1.23). Les MCS permettent ainsi de décrire de manière précise la sorption des cations/anions en prenant en compte les interactions chimiques et électrostatiques. Les différents MCS qui ont été développés jusqu'à nos jours reposent tous sur la loi d'action de masse pour décrire la complexation de sphère interne mais utilisent différentes représentations des forces électrostatiques.

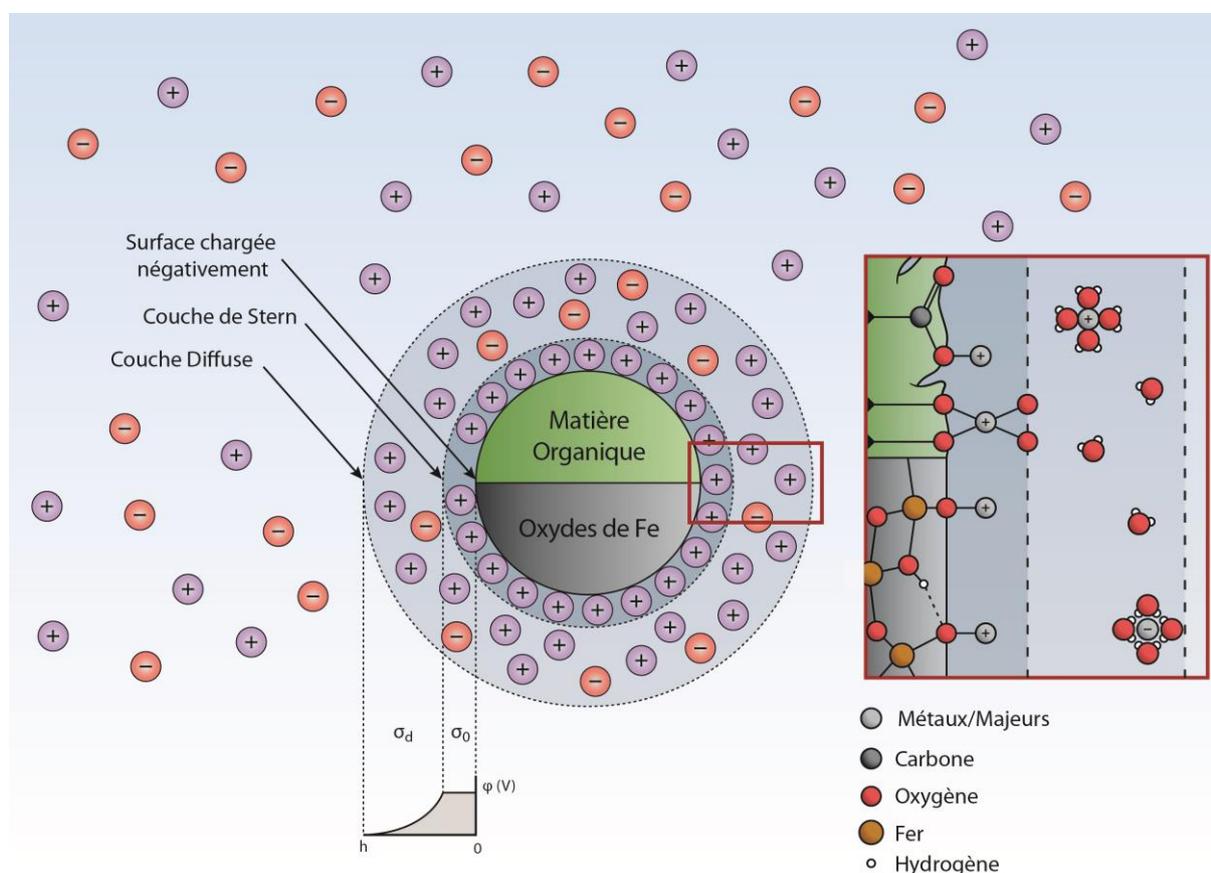


Figure 1.23. Représentation schématique de l'adsorption de cations sur la matière organique (acide humique) et les oxydes de Fe selon le modèle de la double couche diffuse.

4.5. Processus d'oxydo-réduction

La cinétique d'une réaction chimique comme une réaction d'oxydo-réduction peut être reliée à sa thermodynamique, notamment dans le cadre de la TST. La vitesse de la réaction globale r est la différence entre la vitesse de réaction dans le sens avant r_+ et celle dans le sens inverse r_- telle que pour une étape élémentaire i de la réaction :

$$r_{i+} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{i+}}{RT}\right) \quad (1.79)$$

et :

$$r_{i-} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{i-}}{RT}\right) \quad (1.80)$$

avec r_{i+} et r_{i-} les vitesses de réaction dans le sens avant et inverse respectivement (s^{-1}), h la constante de Planck (J s), k_B la constante de Boltzmann ($J K^{-1}$), T la température (K), R la constante des gaz parfaits ($J mol^{-1} K^{-1}$), ΔG_{i+} et ΔG_{i-} les enthalpies libres d'activation des réactions dans le sens avant et inverse respectivement ($J mol^{-1}$). L'enthalpie libre libérée au cours de l'étape i , ΔG_i , est la différence entre les enthalpies libres d'activation ($J mol^{-1}$). En combinant les équations 1.79 et 1.80 on obtient :

$$\frac{r_{i+}}{r_{i-}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \quad (1.81)$$

La vitesse de réaction étant directement liée aux phénomènes thermodynamiques. En généralisant cette formulation à toutes les étapes d'une réaction on obtient :

$$\frac{r_+}{r_-} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{\chi RT}\right) \quad (1.82)$$

Avec χ le coefficient stœchiométrique moyen (-) :

$$\chi = \frac{\Delta G}{\sum_{i=1}^{N-1} \Delta G_i} \quad (1.83)$$

En considérant que la vitesse de réaction globale est la différence entre la vitesse de réaction dans le sens avant et celle dans le sens inverse, soit $r = r_+ - r_-$, on obtient :

$$r = r_+ F_T \quad (1.84)$$

avec F_T le facteur thermodynamique défini par :

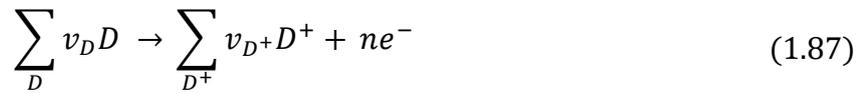
$$F_T = 1 - \exp\left(\frac{\Delta G}{\chi RT}\right) \quad (1.85)$$

L'introduction du facteur thermodynamique permet ainsi de relier la cinétique d'une réaction chimique avec l'aspect thermodynamique. Cela est nécessaire pour appréhender la cinétique des réactions d'oxydo-réduction, néanmoins cela ne permet pas de traduire l'effet des microorganismes. Nous avons vu précédemment que les microorganismes ont la capacité de

catalyser certaines réactions rédox, notamment via la respiration microbienne (Brantley et al., 2008). En effet les microorganismes utilisent une partie de l'énergie libérée par la réaction rédox pour leur croissance en synthétisant de l'adénosine triphosphate (ATP) à partir d'adénosine diphosphate (ADP) :



où v_D, v_A, \dots sont les coefficients stœchiométriques de la réaction, P_i est l'ion phosphate, m est le nombre d'ATP synthétisés, D^+ et D sont les formes oxydées et réduites des espèces chimiques de la demi-réaction donneuse d'électrons :



A et A^- sont les formes oxydées et réduites des espèces chimiques de la demi-réaction accepteuse d'électrons :



où n est le nombre d'électrons transférés. On peut ainsi définir le control thermodynamique pour ces différentes réactions. Par exemple dans le cas de l'étape de donation d'électrons (1.79) :

$$A_D = nF\Delta E_D^\circ - m_D F\Delta p - RT \ln \frac{[c1]^{v_{c1}} \prod_{D^+} [D^+]^{v_{D^+}}}{[c1^+]^{v_{c1}} \prod_D [D]^{v_D}} \quad (1.89)$$

avec A_D l'affinité chimique de la réaction ($J \text{ mol}^{-1}$), ΔE_D° est la différence de potentiel rédox standard de la réaction (V), Δp la force motrice des protons (V), $[D]$ la concentration du donneur d'électrons (mol L^{-1}), $[A]$ la concentration de l'accepteur d'électrons (mol L^{-1}), $[c1^+]$ et $[c1]$ la concentration des porteurs d'électrons sous forme oxydés et réduites, respectivement (mol L^{-1}). Sur la base de ce type équation, il est possible de définir deux facteurs cinétiques :

$$F_D = \frac{[c1]}{[c1]_t} = \frac{\prod_D [D]^{\beta_D}}{\prod_D [D]^{\beta_D} + K_D \prod_{D^+} [D^+]^{\beta_{D^+}}} \quad (1.90)$$

Et

$$F_A = \frac{[c2^+]}{[c2]_t} = \frac{\prod_A [A]^{\beta_A}}{\prod_A [A]^{\beta_A} + K_A \prod_{A^-} [A^-]^{\beta_{A^-}}} \quad (1.91)$$

où F_D et F_A représentent les facteurs cinétiques du donneur et de l'accepteur d'électrons, K_D/K_A des constantes de demi-réaction (mol L⁻¹), $[c1]_t$ et $[c2]_t$ la concentration totale des porteurs d'électrons pour les réactions de donation et d'acceptation, respectivement, et β_D/β_A sont des exposants dont les valeurs dépendent du mécanisme de transfert des électrons (-) se traduisant par :

$$\beta_D = \frac{v_D}{v_{c1}} ; \beta_{D^+} = \frac{v_{D^+}}{v_{c1}} ; \beta_A = \frac{v_A}{v_{c2}} ; \beta_{A^-} = \frac{v_{A^-}}{v_{c2}} \quad (1.92)$$

Chaque réaction redox est définie par trois étapes : (1) donation d'électrons, (2) transfert d'électrons et (3) acceptation d'électrons. La capacité de la réaction globale peut être définie par la capacité de l'étape de transfert à se réaliser (Jin and Bethke, 2002) où :

$$r_0 = k_+[E_T][c1][c2^+] \quad (1.93)$$

avec r_0 la vitesse de réaction de l'étape de transfert, k_+ la constante de vitesse pour l'étape de transfert et E_T représente le complexe redox qui catalyse l'étape. Nous pouvons considérer que la concentration $[E_T]$ du complexe redox est proportionnelle à la concentration de biomasse $[X]$, tel que $[E_T]/[X]$ est noté ξ_T . Les termes $[c1]$ et $[c2^+]$ peuvent définir les facteurs cinétiques F_D et F_A en réarrangeant les équation 1.90 et 1.91, ce qui donne:

$$r_0 = r_{max}F_DF_A \quad (1.94)$$

où

$$r_{max} = k_0[X] \quad (1.95)$$

et

$$k_0 = k_+\xi_T[c1]_t[c2]_t \quad (1.96)$$

En combinant les équation 1.84 et 1.94 et en tenant compte que $r_+ = r_0$, on peut définir la vitesse de la réaction redox de la manière suivante :

$$r = r_{max}F_DF_AF_T \quad (1.97)$$

avec r la vitesse de réaction (mol L⁻¹ s⁻¹), r_{max} la vitesse maximale de la réaction (mol L⁻¹ s⁻¹). Différents formalismes existent pour représenter les facteurs cinétiques de la réaction, certains

étant simplifié comme le modèle linéaire ou le modèle de Hill's. Un des modèles les plus utilisés se base sur l'équation de Monod initialement développée pour l'étude de la croissance des microorganismes. Via le formalisme de Monod double on obtient :

$$r = r_{max} \left(\frac{[D]}{[D] + K_D} \right) \left(\frac{[A]}{[A] + K_A} \right) \quad (1.98)$$

Les microorganismes ont un effet important sur la cinétique des réactions redox, cependant la taille de la biomasse microbienne évolue au cours du temps. Il est possible de simuler la croissance ou la décroissance de cette biomasse via la relation :

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} - bX \quad (1.99)$$

avec X la biomasse microbienne (g L^{-1}), S la concentration d'un substrat contrôlant la croissance microbienne (mol L^{-1}), Y le coefficient de croissance (g mol^{-1}) et b le coefficient linéaire du déclin de la population microbienne (jour^{-1}). On peut ainsi définir un formalisme définissant les vitesses des réactions redox catalysées par une biomasse microbienne de la manière suivante :

$$r = r_{max} F_D F_A F_T X \quad (1.100)$$

PARTIE 5 : Objectifs de la thèse

Les sites miniers abandonnés et leurs résidus associés présentent un enjeu environnemental en France et dans le reste du monde. Les contaminants métalliques et métalloïdes présents dans les résidus peuvent être dispersés dans l'environnement au voisinage du site minier par différents processus et mettre en danger aussi bien l'homme que la faune et la flore. Afin d'optimiser les méthodes de réhabilitation de ces sites et de réduire la mobilité de ces contaminants, il est indispensable de comprendre en détail les mécanismes qui contrôlent cette mobilité. Cependant plusieurs verrous existent pour la réalisation d'un tel diagnostic et les différents chapitres de cette thèse s'appliquent ainsi à les explorer. Les résidus miniers sont des milieux complexes, composés de nombreuses phases minérales/organiques et où les contaminants sont soumis à plusieurs types de processus (Fig. 1.24).

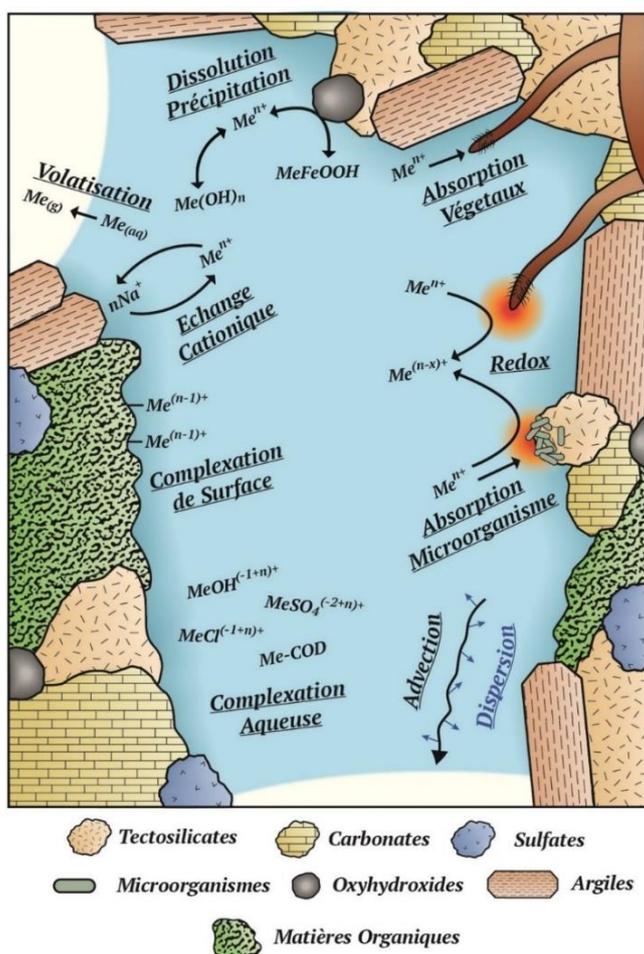


Figure 1.24. Représentation schématique des différents processus affectant la mobilité des contaminants métalliques et métalloïdes dans un résidu minier.

Cependant parmi ces différentes phases solides et ces différents processus, tous ne présentent pas un contrôle déterminant sur la réactivité des contaminants métalliques. Le poids relatif de ces différents compartiments sur la mobilité des contaminants est un point essentiel à éclaircir afin d'avoir une image précise d'un système étudié (Fig 1.25).

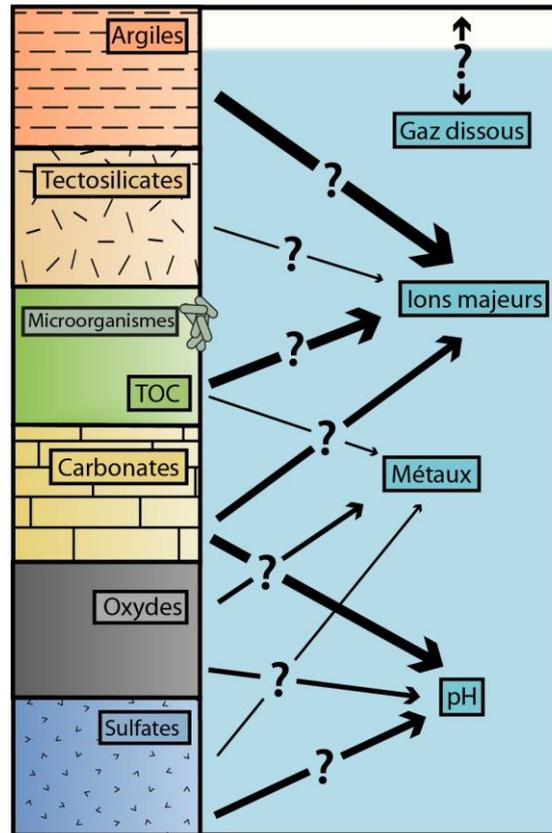


Figure 1.25 : Représentation simplifiée des phases solides d'un sol et de leurs relations avec les différents paramètres géochimiques.

Une vision intégrée du système est nécessaire pour le comprendre et cela peut être offert par une approche de modélisation biogéochimique. Cette méthodologie sera employée dans le **chapitre deux**, où, sur la base des données expérimentales de lixiviation de résidus miniers en microcosmes (colonnes de 10 cm de hauteur) et d'une durée de 3 mois acquises lors d'une étude précédente (Thouin et al., 2019), un modèle biogéochimique sera construit grâce au code de calcul PHREEQC et permettra d'identifier les processus impliqués dans la mobilité du Pb et du Zn. L'objectif de ce chapitre sera aussi de définir les modes d'actions d'amendements organiques et inorganiques sur les contaminants métalliques à l'aide des simulations, afin notamment d'évaluer leur efficacité.

Au-delà de la réactivité biogéochimique du système, le transport de ces contaminants à travers les résidus miniers est un aspect primordial à prendre en compte et fera l'objet du **chapitre trois**. Une des manières de considérer ces phénomènes correspond à l'usage de modèles de transport réactif, où la description des processus géochimiques est combinée avec celle de l'écoulement de l'eau et du transport des solutés. Cet outil s'est révélé être efficace pour l'étude des phénomènes physiques, chimiques ou biologiques dans les géosciences (Steeffel et al., 2005). Ainsi en se basant sur des données expérimentales issues de lixiviations de résidus miniers réalisées sur une colonne instrumentée métrique (Thouin et al., 2017, 2018), un modèle de transport réactif sera développé via le logiciel Hydrus-PHREEQC et permettra de décrire

précisément le transport du Pb et du Zn à travers ces résidus. Cette expérience de lixiviation a été divisée en 2 périodes : une première période de 6 mois sur résidus seuls et une deuxième de 11 mois (étudiée dans le chapitre suivant) suite à l'ajout d'amendements organiques et inorganiques, et de plantes pour simuler la phytostabilisation. Un des intérêts de modéliser un tel dispositif expérimental (mésocosme) est de se rapprocher des conditions spatiales et temporelles de terrain. De plus, la moitié supérieure du mésocosme était en conditions non saturées tandis que la moitié inférieure était maintenue saturée, cette structure se rapprochant des conditions hydrologiques naturelles. Ce chapitre trois tentera également de répondre aux questions relatives à la validité des modèles à différentes échelles (centimétriques, métriques).

Enfin dans le **chapitre quatre**, l'effet des plantes et des amendements sur la mobilité des contaminants métalliques à long terme sera étudié. Le modèle de transport réactif sera modifié afin de simuler la deuxième période de l'expérience de lixiviation au sein du mésocosme. Au cours de cette période, le premier quart de la colonne remplie de tailings a été mélangé avec des amendements organiques et inorganiques, cette zone amendée fut ensuite également instrumentée. Les conditions expérimentales (arrosage, prélèvements) restèrent identiques par rapport à la première période. L'objectif de ce chapitre sera également d'évaluer l'effet de la zone amendée sur la zone non amendée sous-jacente, notamment sur la mobilité du Pb/Zn.

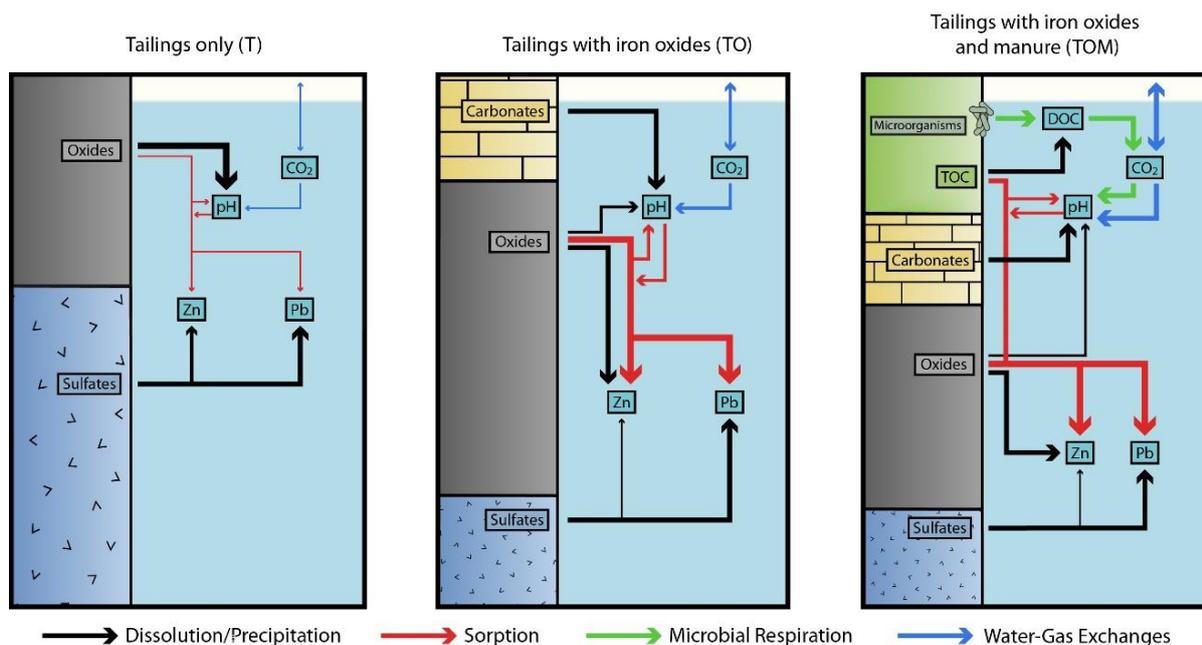
Chapitre 2 - Lixiviation de contaminants métalliques (Pb, Zn) depuis des résidus miniers anciens : nouvelles perspectives en modélisation géochimique

Présentation du Chapitre 2

Lixiviation de contaminants métalliques (Pb, Zn) depuis des résidus miniers anciens : nouvelles perspectives en modélisation géochimique

Ce chapitre est dédié aux travaux de modélisation biogéochimiques réalisés à partir de précédentes expériences de lixiviation de tailings en microcosmes (Thouin et al., 2019). Il explore les différents processus biogéochimiques qui permettent d'expliquer les dynamiques observées lors des différentes séries de lixiviations (avec ou sans apport d'amendements). Les travaux issus de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Chemical Geology* (Mertz et al., 2021), ce chapitre sera ainsi écrit sous la forme d'un article.

Résumé graphique. Impact des processus géochimiques sur les principaux paramètres modélisés (pH, Pb, Zn) pour les différentes simulations (T, TO et TOM). Les processus sont indiqués par des flèches colorées, tandis que l'ampleur des processus est représentée par l'épaisseur des flèches.



Résumé

Les sites miniers abandonnés représentent un enjeu environnemental important, les tailings stockés en surface pouvant libérer d'importantes quantités de contaminants métalliques. La stabilisation de ces tailings peut être effectuée par l'ajout de matériaux organiques ou inorganiques. Dans une récente expérience de lixiviation en microcosmes (Thouin et al., 2019), l'ajout d'une boue minière appelée ochre et de fumier, seuls ou en combinaison, a réduit drastiquement la lixiviation de plusieurs polluants métalliques, notamment le Pb. Néanmoins, les processus biogéochimiques impliqués dans l'immobilisation de ces polluants métalliques restent inconnus, ce qui empêche d'optimiser la gestion de cette technique de remédiation et de

l'étendre à d'autres sites. Pour résoudre ce problème, un modèle de mélange a été développé pour simuler et prévoir l'impact des amendements sur la lixiviation des polluants métalliques. Ce modèle tient compte des processus biogéochimiques suivants : réactions de dissolution et précipitation cinétiques, réactions de sorption, interactions eau-gaz et respiration microbienne avec une croissance microbienne explicite. Le transport des solutés était décrit par des mélanges successifs entre l'eau porale et l'eau d'arrosage. Pour tous les traitements, les simulations ont révélé que la réactivité du Pb suivait des dynamiques dirigées par les étapes d'arrosage. La diminution de la concentration de Pb dans les lixiviats des tailings amendés par rapport aux tailings non traités a également été reproduite avec précision. Dans les tailings non traités, la réactivité du Pb a été principalement contrôlée par la dissolution des phases minérales contenant du Pb. Ces réactions ont été maintenues en déséquilibre thermodynamique en raison du renouvellement de la solution porale à chaque étape d'arrosage. Dans les tailings amendés, cette tendance a été accrue car les oxydes de fer apportés par l'ochre ont maintenu une faible concentration de Pb dans la solution porale en absorbant le Pb libéré. Les réactions de sorption ont été renforcées par l'augmentation du pH induite par la dissolution du carbonate de calcium initialement présent dans l'ochre. Cette dernière réaction a été partiellement contrebalancée dans les tailings amendés avec du fumier, car la matière organique présente a fourni suffisamment d'énergie pour alimenter la respiration microbienne aérobie, ce qui a entraîné la libération de protons. La désorption du Pb a été favorisée par cette baisse de pH. En permettant de mieux comprendre l'effet de l'amendement, ce modèle de mélange est un outil puissant pour optimiser la remise en état des anciens sites de résidus miniers, afin de limiter le transfert des contaminants vers l'environnement.

1. Introduction

L'apport anthropique de contaminants métalliques dans l'environnement aquatique n'est pas récent et remonte aux premières activités minières, comme en témoignent les contaminations métalliques vieilles de 5000 ans identifiées dans le Rio Tinto en Espagne (Davis Jr. et al., 2000). L'Europe était autrefois une région minière importante avant de connaître un déclin significatif des activités minières à la fin du 20^e siècle (Wolkersdorfer and Howell, 2004). Par conséquent, les sites miniers abandonnés sont fréquents dans les pays européens et notamment en France, où la quantité totale de résidus est estimée entre 90 et 130 Mt (BRGM, 1997). De nombreuses études ont montré que les sites miniers abandonnés peuvent détériorer la qualité de l'eau en raison de la mobilisation des contaminants métalliques suite à l'altération des résidus (Akciil and Koldas, 2006; Gemici, 2008; Atanacković et al., 2013). Cette contamination peut présenter un risque pour la santé des personnes vivant à proximité des mines (Lee et al., 2005; Park et al., 2014) et mettre en danger l'écosystème environnant (Sánchez-Chardi et al., 2007; Bori et al., 2016; Thienpont et al., 2016).

L'oxydation des minéraux sulfurés initialement présents dans les résidus exposés à l'air et à l'eau a été identifiée comme le principal facteur expliquant la pollution des compartiments environnementaux (eaux souterraines, eaux de surface et sédiments) par les contaminants métalliques. Après l'oxydation des phases minérales primaires, des phases porteuses de contaminants métalliques telles que des minéraux carbonatés et/ou sulfatés peuvent être formées. Ces conditions conduisent également à la précipitation d'oxydes de Fe et de Mn qui peuvent adsorber les contaminants métalliques, comme l'ont souligné plusieurs auteurs (McCarty et al., 1998; Gemici, 2008). L'occurrence, la localisation et la vitesse des réactions géochimiques sont contrôlées par les propriétés physiques, chimiques et biologiques de l'eau porale et de la phase gazeuse (Blowes and Jambor, 1990; Roussel et al., 2000). Des études antérieures ont laissé entendre que la mobilité des métaux dans les résidus est fortement contrôlée par le pH de l'eau porale (Jurjovec et al., 2002; Jing et al., 2004; Al-Abed et al., 2008; Cappuyens et al., 2014). La composition minéralogique des résidus influence directement cette valeur de pH. Les minéraux silicatés, bien qu'ayant un pouvoir tampon global supérieur à celui de la calcite par mole de minéral, se dissolvent beaucoup plus lentement, ce qui limite leur capacité à influencer le pH (Weber et al., 2005). L'activité microbienne est un autre facteur important affectant la mobilité des métaux. Les microorganismes peuvent à la fois immobiliser les métaux par biosorption et précipitation réductrice (McHale and McHale, 1994; Kashefi et al., 2001) et les mobiliser par biolixiviation et dissolution oxydative (Kelley and Tuovinen, 1988; Francis, 1990). Dans les anciens sites miniers, la mobilisation des contaminants métalliques à partir des résidus est contrôlée par des modèles géochimiques complexes dans lesquels les phases minérales secondaires peuvent agir comme des termes sources et puits, qu'ils soient permanents ou temporaires. Les contaminants métalliques sont alors souvent

piégés dans des phases sulfatées telles que la beudantite, l'anglésite et la plumbojarosite ou des phases carbonatées telles que la cérusite (Courtin-Nomade et al., 2016).

Afin d'empêcher la mobilisation des contaminants métalliques depuis des tailings anciens, des techniques de stabilisation basées sur l'utilisation d'amendements ont été développées et appliquées (Kumpiene et al., 2008). Les amendements sont des matériaux inorganiques ou organiques qui sont choisis pour empêcher la lixiviation des contaminants métalliques pendant l'infiltration en modifiant les propriétés physiques, chimiques et biologiques des tailings afin d'améliorer la sorption, la complexation ou la (co-)précipitation des contaminants métalliques. De plus, les changements induits par les amendements limitent également l'érosion des tailings en facilitant la croissance des plantes. Jusqu'à présent, les effets de divers types d'amendements pour réduire la mobilité des contaminants métalliques divalents tels que le plomb (Pb) ou le zinc (Zn) ont été étudiés. Plusieurs études ont examiné l'effet du biochar, un amendement organique fabriqué à partir de la biomasse par pyrolyse, sur des tailings anciens (Fellet et al., 2014; Nandillon et al., 2019; Norini et al., 2019; Lebrun et al., 2021). Il est utilisé pour réduire l'acidité du sol et le lessivage des nutriments afin de favoriser l'immobilisation des contaminants métalliques et la croissance des plantes. Une autre possibilité consiste à mélanger des déchets organiques tels que du fumier ou du lisier avec des déchets composés de marbre (Zornoza et al., 2013; Acosta et al., 2018). Les déchets organiques fournissent les nutriments nécessaires à la croissance des plantes, tandis que le marbre a tendance à augmenter le pH, ce qui favorise l'immobilisation des contaminants métalliques. Pour comprendre l'influence des amendements sur le comportement des contaminants métalliques, Thouin et al. (2019) ont mis en place une expérience de lixiviation sur des résidus miniers. Cette expérience a été configurée pour être proche des conditions réelles en reproduisant la dynamique de la recharge naturelle par un apport régulier d'eau (toutes les semaines). Ce protocole représente mieux les conditions naturelles, dans lesquelles l'eau porale est renouvelée fréquemment. L'expérience s'est déroulée sur une assez longue période (3 mois) afin de mieux représenter l'évolution du système. La lixiviation a été effectuée sur des tailings avec ou sans amendements. Lorsque les résidus n'ont pas été amendés, une concentration élevée de Pb a été mesurée dans le lixiviat, principalement en raison des conditions acides. Les amendements choisis avaient l'avantage d'être disponibles en grande quantité et sans coût pour leur acquisition. Contrairement à la plupart des études utilisant uniquement des carbonates comme amendements pour réduire la lixiviation des contaminants métalliques, le premier amendement utilisé était une boue appelée ochre produite par une station de traitement des eaux d'une mine de charbon. Elle était principalement composée d'oxy-hydroxydes de Fe associés à de l'aragonite. Le principal effet généré par cet amendement a été d'augmenter le pH, mais aussi d'accroître la capacité de sorption du tailing, ce qui a conduit à une baisse significative de la concentration en Pb. Le deuxième amendement utilisé correspondait à du fumier de vache (mêlé à de l'ochre) : cet ajout était nécessaire pour permettre la croissance des plantes sur le tailing. Des résultats similaires à ceux obtenus avec

l'ochre seule ont été observés avec cet amendement mixte, en dehors d'une légère augmentation de la concentration de Pb en solution pendant la première moitié de l'expérience suivie d'une diminution jusqu'au niveau de base pendant le reste de l'expérience. Par conséquent, Thouin et al. (2019) ont identifié des amendements prometteurs pour réduire la mobilité du Pb dans les résidus contaminés. Néanmoins, cette expérience, bien que primordiale pour la compréhension de ces systèmes, était essentiellement qualitative car la nature et le taux des principaux processus biogéochimiques impliqués dans l'immobilisation du Pb restent inconnus.

Une évaluation quantitative de la mobilité des contaminants métalliques dans les tailings peut se faire par le biais de l'utilisation des modèles de transport réactif. Bien que ces outils aient largement contribué à déterminer la part relative des divers processus géochimiques qui se déroulent dans les tailings, ils ont été principalement consacrés à la simulation des taux de dissolution des sulfures dans des conditions oxydantes et des réactions biogéochimiques associées, telles que la réaction d'oxydation du Fe(II) par les microorganismes, la précipitation des minéraux sulfatés et carbonatés ou la diffusion de l'O₂ dans les phases gazeuses et aqueuses (Gerke et al., 1998, 2001; Mayer et al., 2002). En revanche, ils ont été moins utilisés pour simuler la mobilité des contaminants métalliques dans les tailings anciens ou pour estimer les effets des amendements. Les premières études qui ont modélisé le comportement des contaminants métalliques dans les tailings étaient fondées sur l'hypothèse d'un contrôle thermodynamique des réactions (Harwood and Koirtzmann, 1987; Walter et al., 1994) ou ont utilisé des lois cinétiques simplifiées telles que les lois de vitesse de dissolution d'ordre zéro/premier (Eriksson and Destouni, 1997). Des études plus récentes ont mis en évidence une meilleure prédiction de la libération des métaux dans l'eau porale, en décrivant la dissolution cinétique des minéraux de manière mécaniste, mais certains processus géochimiques importants tels que les réactions de sorption n'ont pas été pris en compte dans les simulations (Acero et al., 2009; Ouangrawa et al., 2009; Pabst et al., 2017).

L'objectif de cette étude était d'identifier et de hiérarchiser la nature et la vitesse des processus physiques et des réactions biogéochimiques contrôlant la mobilité des contaminants métalliques dissous dans des tailings anciens stabilisés par des amendements. Pour atteindre cet objectif, un modèle de transport par mélange a été construit afin de simuler et de prédire les résultats des expériences de lixiviation réalisées par Thouin et al. (2019). Différents processus biogéochimiques ont été explorés pendant la construction du modèle afin de décrire les données expérimentales et de fournir de nouvelles informations sur la réactivité des contaminants métalliques. Le principal polluant visé par le modèle était le Pb, qui est le principal polluant identifié dans le tailing. Les simulations de plusieurs paramètres chimiques des lixiviats ont également été réalisées (concentrations en Zn, SO₄²⁻ et Ca, ainsi que les valeurs de pH). Les résultats expérimentaux obtenus pour le tailing non traité ont d'abord été simulés. Ensuite, le modèle a été appliqué aux tailings amendés avec de l'ochre seule ou en association avec du fumier de vache.

2. Matériels et méthodes

2.1) Site d'étude

Le site d'étude fait partie du district minier de Pontgibaud au Nord-Ouest de Clermont-Ferrand dans le bassin versant de la Sioule. Le gisement de plomb argentifère de Pontgibaud fut exploité depuis l'époque gallo-romaine, néanmoins c'est au cours du XIX^{ème} siècle que l'exploitation connaît son apogée, Pontgibaud devenant l'une des principales mines métalliques en France (Cottard, 2009). Ainsi, entre 1840 et 1887, près de 50 000 tonnes de plomb et 100 tonnes d'argent furent extraites. Parallèlement à la production de minerais sur le site de Pontgibaud, quatre sites de laveries alimentaient en concentré de Pb/Ag la fonderie de Pontgibaud. Cette activité de fonderie continuera après la fin de l'extraction jusqu'en 1905. Les anciens sites de laverie sont présents dans la vallée de la Sioule à une dizaine de kilomètres maximum de Pontgibaud, et se nomment Pontgibaud-Stade, Pranal, Barbecot et enfin celui qui va nous intéresser dans cette étude, Roure-les-Rosiers (Fig 2.1).

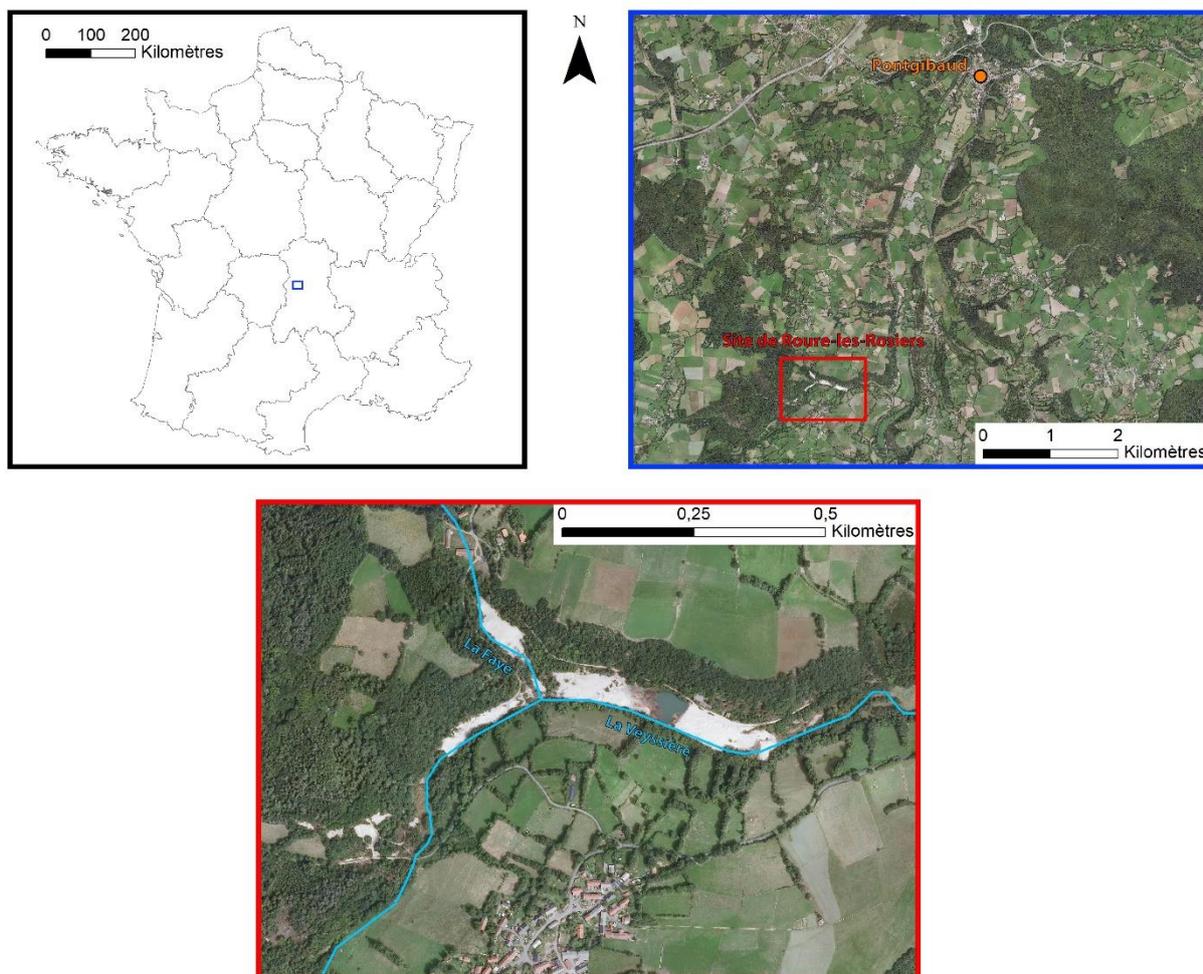


Figure 2.1. Localisation de l'ancien site de laverie et des dépôts de résidus miniers de Roure-les-Rosiers : localisation au niveau national (encart noir), dans la vallée de la Sioule (encart bleu), et au niveau local (encart rouge).

Le site de Roure-les-Rosiers est bordé par les cours d'eau de la Faye et la Veyssière qui se jette ensuite dans la Sioule. Parmi les autres sites, Roure-les-Rosiers comporte le plus grand volume de résidus de laverie avec une estimation de 87 200 m³ sur un total de 225 000 m³ pour l'ensemble du district. La granulométrie des résidus de laverie du district se rapproche de celle d'un sable argileux (Cottard, 2009), bien que ces ensembles soient assez hétérogènes et leurs propriétés variées. Des fortes concentrations en métaux et métalloïdes y ont été mesurées avec des concentrations élevées en plomb (1000 à 80000 mg kg⁻¹), en arsenic (500 à 8000 mg kg⁻¹), en cadmium (1 à 100 mg kg⁻¹) et en chrome (100 à 1000 mg kg⁻¹). Il est à noter que les procédés de traitement du minerai n'ont pas fait usage de composés chimiques, le procédé principal étant la séparation gravimétrique sur table (Cottard, 2009).

Le site de Roure-les-Rosiers est présent dans une Zone Naturelle d'Intérêt Écologique Faunistique et Floristique (ZNIEFF) de type I et II (830020485, 830020591). Une ZNIEFF de type I se caractérise par une faible superficie, un espace homogène d'un point de vue écologique abritant au moins une espèce et/ou un habitat rare ou menacé. Une ZNIEFF de type II représente un grand domaine naturel riche qui offre des potentialités biologiques importantes. De plus, une zone Natura 2000 est également présente à proximité (FR8302013). Cette zone Natura 2000 s'appelle "Gîtes de la Sioule", elle est principalement conçue pour protéger les gîtes d'hibernation et de reproduction de certaines espèces de chauves-souris comme le Petit Rhinolophe. Ce site minier peut ainsi représenter une pression sur un milieu écologiquement vulnérable.

2.2) Caractéristiques du tailing de Roure-les-Rosiers

Le tailing a été échantillonné dans l'ancien site minier de Roure-les-Rosiers (Puy de Dôme, France, 45°47'29''N 2°49'18''E). L'analyse granulométrique a indiqué que le tailing était principalement composé de sable (>90%) avec une faible fraction limono-argileuse. Ce tailing avait une très faible teneur en matière organique, avec seulement 0,09 % de carbone organique total mesuré par pyrolyse Rock-Eval (Thouin et al., 2019). Afin d'obtenir le plus d'informations possibles sur l'assemblage minéralogique, les diffractogrammes obtenus par DRX (diffraction des rayons X) par Thouin et al. (2019) ont été interprétés avec plus de prudence pour évaluer les phases minérales présentes dans le tailing afin de renforcer les hypothèses définissant le modèle géochimique. L'analyse par DRX a révélé la présence principale de quartz et de feldspath, c'est-à-dire des phases minérales ayant de faibles interactions avec les contaminants métalliques (Fig. A.7). Un phyllosilicate a été détecté et il semble être de la muscovite. Des phases sulfatées porteuses de Pb ont également été identifiées : l'anglésite PbSO₄ et la beudantite PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆, une solution solide entre la plumbojarosite Pb_{0,5}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ et la segnitite PbFe₃H(AsO₄)₂(OH)₆. Des phases chlorées telles que la pyromorphite n'ont pas été détectées.

2.3) Expérience de lixiviation

Seule une brève description de l'expérience de lixiviation est donnée ici, de plus amples détails peuvent être trouvés dans Thouin et al. (2019). Des tests de lixiviation à l'échelle d'un microcosme ont été réalisés sur des échantillons de tailings afin de simuler la percolation de l'eau de pluie. Différents ajouts d'amendements ont été appliqués pour évaluer leurs effets sur la mobilité des contaminants métalliques. Le premier amendement utilisé correspond à la boue minière nommée ochre. Comme pour le tailing, une interprétation plus détaillée de l'analyse DRX effectuée par Thouin et al. (2019) a révélé la présence de plusieurs phases cristallines, à savoir un oxyde-hydroxyde de Fe(III) (goethite) et l'aragonite (Fig. A.7). La largeur des pics de la goethite suggère une goethite peu cristallisée. La zincite y est suspectée, un petit pic à 2,476 Å entre ceux de l'aragonite et de la goethite peut être attribué à la zincite. Le deuxième amendement utilisé était le fumier de vache, car ce type d'amendement organique peut améliorer les propriétés agronomiques des résidus afin de faciliter la croissance de la végétation (Sumner, 2000). La seule phase cristalline identifiée dans le fumier de vache était le quartz (Fig. A.7). Les essais de lixiviation ont été réalisés dans des pots en polystyrène (5 cm de diamètre, 10 cm de hauteur) dont le fond était perforé pour permettre l'écoulement de l'eau de lixiviation (Fig. A.1). Une fine couche de laine de verre recouverte de sable de Fontainebleau a été posée au fond du pot pour retenir les particules de sol. Une masse de 150 g de tailings, préalablement séchés et tamisés à 2 mm, a été utilisée pour chaque test de lixiviation. L'eau minérale Mont Roucoux a été choisie pour la lixiviation car sa composition chimique est similaire à celle de l'eau de pluie (Tableau 2.1). Les expériences de lixiviation se sont étendues sur une période de 3 mois (84 jours) avec une lixiviation de 25 mL tous les 7 jours (c'est-à-dire 13 étapes de lixiviation). Les différentes conditions testées étaient les suivantes : sans amendement (T), avec 5 pds% d'ochre (TO), avec 5 pds% d'ochre et 0,15, 1 ou 2 pds% de fumier (TOM 0,15, TOM 1 et TOM 2, respectivement). Le Pb et le pH ont été mesurés chaque semaine et des analyses géochimiques plus complètes (Zn, Ca, Na, K, Cl, Mg, Li, Br, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) ont été réalisées à trois reprises (7, 35 et 84 jours).

Tableau 2.1

Composition chimique de l'eau minérale (Mont Roucoux) et de l'eau porale initiale du tailing utilisée pour chaque simulation.

	pH	SO ₄ ²⁻ (mol L ⁻¹)	Pb (mol L ⁻¹)	Zn (mol L ⁻¹)	Ca (mol L ⁻¹)
Eau minérale	6	3,2 x 10 ⁻⁵	--	--	7,2 x 10 ⁻⁵
Tailing	6	4,6 x 10 ⁻⁴	4,3 x 10 ⁻⁵	7,9 x 10 ⁻⁶	4 x 10 ^{-4a}
Tailing + Amendement ^b	7,7	1,8 x 10 ⁻²	1,9 x 10 ⁻⁷	1,1 x 10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻²

^a Concentration modifiée pour obtenir un indice de saturation proche de l'équilibre thermodynamique pour les minéraux initialement présents dans les résidus.

^b Composition similaire de l'eau porale pour les conditions TO et TOM.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur une solution filtrée à 0,45 µm, et le pH a également été mesuré (Thouin et al., 2019). Pb, Ba, Zn et As ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique (Varian spectrAA). Une chromatographie ionique (CI) utilisant un instrument 940 Professional IC Vario (Metrohm) équipé de détecteurs de conductivité a été employée pour quantifier les ions majeurs (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻).

2.4) Modèle de transport par mélange

Toutes les simulations numériques ont été réalisées à l'aide du code géochimique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013). Le modèle de transport par mélange a été construit à l'aide de ce code, en prenant en compte le transport en phase aqueuse et en phase gazeuse et plusieurs réactions géochimiques. Une succession de mélanges a été utilisée pour imiter le transport. Les réactions géochimiques suivantes ont été incluses dans le modèle : réactions de dissolution ou de précipitation contrôlées de manière thermocinétique pour les phases minérales primaires et secondaires, réactions de complexation de surface sur les oxydes de Fe et la matière organique, et respiration microbienne. La plupart des données thermodynamiques utilisées dans le modèle proviennent de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012). Malheureusement, aucune valeur n'était référencée pour certains paramètres du modèle. Pour pallier cette lacune, ces valeurs ont été calibrées en fonction des données mesurées. Le logiciel PEST (Parameter ESTimation) (Doherty, 2015) a été utilisé pour évaluer l'incertitude des paramètres du modèle. Ce logiciel a été largement utilisé pour l'estimation des paramètres ou l'analyse de sensibilité et peut être facilement couplé avec PHREEQC. Afin d'estimer la valeur de chaque paramètre, PEST utilise la méthode de Gauss-Marquardt-Levenberg basée sur la comparaison entre les valeurs des variables de sortie simulées et observées. Plus de détails sur les spécificités du modèle sont donnés ci-après.

2.4.1) Conditions initiales

L'assemblage minéralogique et la solution porale initiale utilisés dans les simulations ont d'abord été déterminés pour le tailing non traité. Ces paramètres du modèle ont ensuite été mis à jour afin de tenir compte de l'amendement, soit par l'ochre (TO), soit par l'ochre plus du fumier (TOM). Des hypothèses ont été faites sur la base de l'étude précédente de Thouin et al. (2019), en utilisant l'analyse chimique sur les phases solides et l'analyse DRX réinterprétée faite sur le tailing et les amendements. Pour chaque traitement, une méthodologie appropriée a été développée pour estimer la composition chimique de la solution initiale des pores, car aucune mesure n'était disponible, à l'exception de la valeur du pH et de la concentration de Pb. Dans le tailing non traité, deux phases minérales principales contenant du Pb ont été détectées par DRX, l'anglésite et la beudantite. Ces phases minérales ont également été observées par Pascaud et al. (2014) dans les résidus de la mine de Pontgibaud, située à environ 7 km au nord-est de notre site. La beudantite forme une solution solide entre la plumbojarosite (pôle sulfate) et la segnitite

(pôle arséniate). Le pôle utilisé dans le modèle a été choisi en fonction de sa capacité à simuler la réactivité du principal contaminant, à savoir le Pb, et l'évolution du pH. Ces paramètres ont été correctement décrits avec la plumbojarosite et dépendent donc de cette phase. Les concentrations de ces deux phases (anglésite et plumbojarosite) ont été fixées à partir des concentrations de Pb et de SO_4^{2-} mesurées dans le tailing. Cependant, la proportion de ces deux phases a été optimisée en raison d'un manque d'informations sur leur abondance relative.

Les mesures DRX ont révélé la présence de feldspath dans le tailing. Les diffractogrammes suggèrent l'existence de feldspath K mais d'autres types de feldspath sont susceptibles d'être présents en moindre quantité. Une petite quantité (0,1 pds%) d'anorthite, étant en adéquation avec les mesures de CaO effectuées sur les résidus (Thouin et al., 2019), a été considérée dans la simulation pour décrire la réactivité du Ca. L'analyse chimique de la phase solide a révélé la présence d'oxydes de Fe dans le matériau initial. L'absence de détection dans les mesures DRX suggère une faible quantité relative, c'est-à-dire < 5 pds%. Nous avons supposé que ces oxydes de Fe correspondent à la ferrihydrite dans les simulations. Tout le Fe n'a pas été attribué à la ferrihydrite (5%), car d'autres phases minérales peuvent en contenir, notamment la plumbojarosite.

Afin d'identifier les sources de Zn dans les résidus, des calculs d'indice de saturation (SI) ont été établis avec la composition chimique du lixiviat. Ces calculs ont montré que toutes les phases porteuses de Zn répertoriées dans la base de données Thermoddem sont loin de l'équilibre, ce qui suggère qu'aucune phase porteuse de Zn n'est présente dans le tailing. Il a été démontré que les métaux divalents tels que le Zn ont la capacité de remplacer le Pb présent dans la plumbojarosite (Dutrizac, 1984) par substitution dans des environnements fortement pollués par le Zn et en faible quantité (< 4 pds%). De faibles concentrations de Zn ont également été signalées dans l'anglésite (Bril et al., 2008) dans des scories à fortes teneurs en Zn. Par conséquent, afin de décrire correctement la dynamique du Zn dans le système et de respecter les mesures du Zn total effectuées dans le tailing, on a supposé qu'une petite quantité de Zn était présente dans la plumbojarosite et dans l'anglésite avec les ratios suivants, 0,5 pds% et 0,4 pds% respectivement. Pour confirmer notre hypothèse, les résultats de DRX issus de Thouin et al. (2019) ont été interprétés pour identifier si des phases cristallines porteuses de Zn sont présentes dans l'assemblage minéralogique (Fig. A.7). Pour simplifier le modèle, le piégeage du Zn en phase solide a été considéré avec la précipitation de l'anglésite car nous avons supposé que les réactions de dissolution et de précipitation sont identiques en terme de stœchiométrie dans nos simulations. Aucune phase cristalline contenant du Zn n'a été détectée. Cette absence de détection pourrait confirmer notre hypothèse. Néanmoins, ce résultat doit être pris avec précaution car il pourrait également indiquer que la quantité de phases cristallines contenant du Zn est faible dans le tailing ou qu'une phase amorphe pourrait être présente. Pour s'assurer qu'aucune phase contenant du Zn n'est présente dans le tailing, des techniques de spectrométrie plus sophistiquées doivent être utilisées, telles que la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray

Absorption Fine Structure) ou la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie dans une microsonde électronique à balayage.

Cet assemblage minéralogique a été utilisé pour calculer la composition chimique de la solution porale initiale (Tableau 2.1). Nous avons supposé que la solution porale était en équilibre thermodynamique avec l'assemblage minéralogique au début de l'expérience de lixiviation. Le manque d'informations supplémentaires sur la composition de la phase minéralogique nous a empêchés de simuler la dynamique d'autres éléments que ceux contrôlés par les phases observées dans le tailing (Pb, SO_4^{2-} , Ca et Zn). Bien que l'on puisse associer chaque concentration de ces éléments à une phase particulière, dans nos simulations, chacun des paramètres de la solution est fortement dépendant de plusieurs processus géochimiques car nous avons utilisé un modèle à plusieurs composants. Ce modèle est basé sur des lois physiques, impliquant un équilibre de masse et des lois thermodynamiques.

Pour calculer l'assemblage minéralogique considéré pour simuler la lixiviation dans le tailing amendé avec de l'ochre (TO), nous avons d'abord analysé l'assemblage minéralogique de l'ochre sur la base de l'analyse chimique et de l'analyse DRX effectuées sur ce matériau. Ces analyses ont révélé que l'ochre, un sous-produit de l'eau des mines de charbon, présentait une teneur élevée en Fe, suggérant la présence d'une grande quantité d'oxydes de Fe. Les diffractogrammes de rayons X ont révélé la présence de goethite mal cristallisée (Fig. A.7). La surface spécifique utilisée pour cette phase dans nos simulations est de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ce qui est supérieur aux surfaces couramment mesurées dans la goethite bien cristallisée et correspond à une phase peu cristalline. Afin de garder une continuité entre les différentes simulations et de simplifier le modèle, une seule phase d'oxy-hydroxyde de Fe a été considérée dans les simulations, à savoir la ferrihydrite. La quantité de ferrihydrite apportée par l'ochre a été calculée en supposant que tout le Fe présent dans la phase solide était alloué à cette phase minérale. En raison de la quantité importante de Zn dans l'ochre ($21\,830 \text{ mg kg}^{-1}$, Thouin et al., 2019), nous avons soupçonné la présence de phases porteuses de Zn. La zincite n'a pas été clairement identifiée par DRX mais des doutes peuvent subsister en raison du petit pic observé à $2,4759 \text{ \AA}$. Nous avons donc supposé que le Zn était fourni par l'ochre via la zincite. La quantité de zincite dans l'ochre a été calculée en supposant que tout le Zn mesuré dans la phase solide était attribué à cette phase minérale. Cela représente une petite proportion de l'ochre (2 pds%), ce qui pourrait expliquer la difficulté à identifier la zincite par DRX.

Les lixiviats obtenus dans le tailing amendé avec de l'ochre 7 jours après le début de l'expérience présentaient des concentrations élevées de Ca et de SO_4^{2-} . La DRX a révélé la présence d'aragonite comme phase porteuse de Ca (Fig. A.7). La quantité d'aragonite dans l'ochre a ensuite été fixée en utilisant la concentration de carbone inorganique mesurée dans la phase solide. Cependant, aucune phase sulfatée n'a été enregistrée par DRX. Les calculs de SI effectués à partir de la composition chimique du lixiviat ont montré que les sulfates de calcium

étaient proches de l'équilibre thermodynamique : gypse (0,08), anhydrite (-0,09) et bassanite (-0,60). La mesure du soufre total à l'aide d'un analyseur pyrolyseur élémentaire (Flash 2000, Thermo Fischer Scientific) a indiqué une concentration de 0,69 pds% (Thouin et al., 2019). L'ochre étant produite dans des conditions oxiques, on peut supposer que le soufre total détecté dans la phase solide est à l'état oxydé. Ce dernier résultat indique que la quantité de sulfates dans l'ochre est relativement faible. Nous supposons que cette faible concentration a empêché l'identification de ces phases sulfatées par DRX. Afin de décrire correctement la réactivité du SO_4^{2-} , du gypse a été introduit dans nos simulations pour représenter ce sulfate de calcium. Le log K de la réaction a été modifié pour tenir compte de ce sulfate de calcium inconnu et afin de mieux décrire la réactivité du SO_4^{2-} (Tableau 2.2). La quantité de gypse présente dans l'ochre a été estimée en fonction des mesures de S total, c'est-à-dire 0,69 pds%. Ces calculs ont été utilisés pour mettre à jour l'assemblage minéralogique calculé pour le tailing non traité. Une méthodologie adaptée a été utilisée pour évaluer la composition chimique de la solution porale initiale. Le nouvel assemblage minéralogique (tailing + ochre) a été mis en contact pendant 3 jours avec l'eau porale initiale du tailing seul, avant le début de l'expérience. Ces conditions correspondent au protocole expérimental de Thouin et al. (2019). Les phases nouvellement ajoutées n'étant pas en équilibre thermodynamique avec la solution porale, la composition chimique de l'eau porale va évoluer vers l'équilibre thermodynamique pendant cette période de temps

Le troisième traitement (TOM) correspondait à l'ajout de fumier dans des proportions variables (0,15, 1 et 2 pds%) et de 5 pds% d'ochre. La matière organique fournie par le fumier peut être dissoute, libérant du carbone organique en solution. La concentration de carbone organique dans le fumier a été mesurée par pyrolyse Rock-Eval (Thouin et al., 2019). Cette valeur a été rapportée dans nos simulations où 0,065g, 0,43g et 0,86g de carbone organique ont été utilisés pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier respectivement. Afin d'évaluer l'influence de l'activité microbienne sur la mobilité des métaux, la biomasse microbienne a été prise en compte. Les valeurs initiales de la biomasse microbienne pour chaque proportion ont été estimées à l'aide d'analyses de l'ADN (Thouin et al., 2019) et la croissance microbienne est ensuite décrite de manière explicite (voir ci-après). La même méthodologie que celle utilisée pour la deuxième condition (TO) a été choisie pour estimer la composition chimique de la solution porale initiale (Tableau 2.1). Ce nouvel assemblage minéralogique (ochre + fumier) a été mis en contact pendant 3 jours avec l'eau porale initiale du tailing seul. Afin d'évaluer la sensibilité du modèle, une analyse d'incertitude a été réalisée sur les surfaces de l'anglésite et de la plumbojarosite (Tableau 2.2). Ces paramètres sont les paramètres ajustés qui contrôlent le plus le système. Les limites inférieures et supérieures des paramètres étaient d'un ordre de grandeur par rapport à la valeur ajustée initiale au cours de l'analyse. Cette analyse a été effectuée pour la simulation avec tailing seulement (T) puis pour les simulations TO et TOM avec 1% de fumier.

Tableau 2.2

Assemblage minéralogique utilisé pour la modélisation.

T : tailing sans amendement, TO : tailing avec ochre, TOM : tailing avec ochre et fumier.

Minéraux	Réaction	Log K	T		TO		TOM (0,15/1/2 pds%)	
			Quantité (pds%)	SS ^{b,d} (m ² g ⁻¹)	Quantité (pds%)	SS ^{b,d} (m ² g ⁻¹)	Quantité (pds%)	SS ^{b,d} (m ² g ⁻¹)
Anorthite	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	24,224 ^a	0,1 ^b	0,014	0,1 ^b	0,014	0,1 ^b	0,014
Aragonite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	2,014 ^a	--	--	0,5 ^c	7×10^{-4}	0,5 ^c	7×10^{-4}
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,25 ^b	--	--	0,2 ^c	0,5	0,2 ^c	0,5
Anglésite	$\text{Pb}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{SO}_4 \rightleftharpoons 0,98\text{Pb}^{2+} + 0,02\text{Zn} + \text{SO}_4^{2-}$	-7,848 ^a	3,25 ^c	3×10^{-2e} ($2,99 \times 10^{-2L}$ - $3,01 \times 10^{-2u}$)	3,25 ^c	1×10^{-3e} ($0,84 \times 10^{-3L}$ - $1,21 \times 10^{-3u}$)	3,25 ^c	1×10^{-3e} ($0,84 \times 10^{-3L}$ - $1,21 \times 10^{-3u}$)
Plumbojarosite	$\text{Pb}_{0,455}\text{Zn}_{0,045}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{3+} + 0,455\text{Pb}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 0,045\text{Zn}^{2+}$	11,456 ^a	1,4 ^c	$7,2 \times 10^{-2e}$ ($7,19 \times 10^{-2L}$ - $7,21 \times 10^{-2u}$)	1,4 ^c	$9,2 \times 10^{-3e}$ ($8,45 \times 10^{-3L}$ - 1×10^{-2u})	1,4 ^c	$9,2 \times 10^{-3e}$ ($8,45 \times 10^{-3L}$ - 1×10^{-2u})
Ferrihydrite	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3,399 ^a	0,1 ^c	40	3,6 ^c	200	3,6 ^c	200
Zincite	$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	11,206 ^a	--	--	0,13 ^c	10	0,13 ^c	5

^a Valeurs de K de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012)

^b Valeurs ajustées.

^c Valeurs estimées par analyse chimique.

^d SS = Surface Spécifique

^e Valeurs optimisées avec PEST

^u Valeur supérieure des limites de confiance à 95%.

^L Valeur inférieure des limites de confiance à 95%.

2.3.2) Conditions aux limites

Aucune mesure du flux advectif n'a été enregistrée pendant les expériences, empêchant la description des processus de transport. Ainsi, plusieurs hypothèses ont été formulées afin d'établir un modèle de transport simplifié. Tout d'abord, le déplacement de l'eau dans la colonne a été considéré comme résultant d'un effet piston, l'eau porale étant remplacée par l'eau de lixiviation. Ensuite, à chaque étape de lixiviation, un mélange a été considéré avec un ratio de 90% d'eau de lixiviation pour 10% d'eau porale. Après le mélange, nous avons supposé que le système restait fermé jusqu'à l'étape de lixiviation suivante. Pour les deux premiers traitements sans matière organique (T et TO), la solution a été considérée comme étant en équilibre par rapport à l'atmosphère. En raison de l'activité microbienne, cette condition limite a été modifiée pour le troisième traitement avec matière organique (TOM). Afin d'avoir une description plus fine des échanges eau-gaz, la solution a été mise en contact avec un volume fixe de gaz sans forcer l'équilibre. Un mélange entre les gaz du sol et l'atmosphère a été effectué à chaque étape tel que :

$$pCO_{2_{mix}} = f \cdot pCO_{2_{soil}} + (1 - f) \cdot pCO_{2_{atm}} \quad (2.1)$$

où $pCO_{2_{mix}}$ est la pression partielle de CO_2 obtenue après le mélange conservateur, f correspond à la fraction de CO_2 du sol dans le mélange avec l'atmosphère avec une valeur de 0,75, $pCO_{2_{soil}}$ est la pression partielle de CO_2 dans le sol et $pCO_{2_{atm}}$ correspond à la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère (346 ppm).

2.4.3) Sorption

2.4.3.1) Oxydes de Fe

Les réactions de sorption sur les oxydes de Fe ont été simulées en utilisant le modèle de Dzombak and Morel (1990), qui est basé sur le modèle de la double couche électrique. Ce modèle prend en compte les deux contributions permettant la sorption des cations et des anions sur la surface de l'oxyde, ainsi que leur protonation : (1) la contribution chimique induite par la formation de liaisons entre l'ion et les atomes présents sur la surface, et (2) la contribution électrostatique induite par la charge de surface. La constante d'équilibre de la réaction de complexation est définie telle que :

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad (2.2)$$

Où ΔG° est l'enthalpie libre à l'état standard de la réaction de complexation ($J \text{ mol}^{-1}$), T la température (K) et R la constante des gaz ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Les réactions de protonation et de déprotonation à la surface de la ferrihydrite sont présentées dans le tableau A.1. La sorption de trois éléments (Pb, Zn, Ca) a été prise en compte dans les simulations (Tableau A.2). Elle suit une équation générale de la complexation de surface :

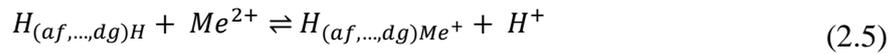
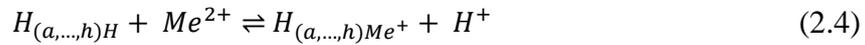
$$S^{z_s}(A_i^{z_i})_{v_i} + v_j A_j^{z_j} = S^{z_s}(A_j^{z_j})_{v_j} + v_i A_i^{z_i} \quad (2.3)$$

où S est la formule chimique d'une espèce de surface, z la charge d'une espèce, $A_{i,j}$ les formules chimiques des espèces sorbées et $v_{i,j}$ les coefficients stœchiométriques.

2.3.3.2) Matière Organique

La sorption sur la matière organique peut être modélisée à l'aide du modèle WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) (Tipping and Hurley, 1992). Ce modèle décrit la sorption des protons et des cations sur les acides humiques via des sites de liaison monodentés et bidentés. Le terme électrostatique de la réaction suit la théorie de la double couche électrique. La surface spécifique des acides humiques est liée à la force ionique de la solution selon une relation empirique (Appelo and Postma, 2005). Pour une force ionique moyenne de 0,02 M pendant le troisième traitement (TOM), la surface calculée était d'environ $26\,300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'acide humique a une charge totale de $-7,1 \text{ meq g}^{-1}$ dans le modèle WHAM, qui est répartie sur huit sites monodentés et douze sites bidentés. Les sites monodentés sont composés de quatre sites

carboxyliques (nHA portant une charge de $-2,84 \text{ meq g}^{-1}$ d'acide humique) et de quatre sites phénoliques (nHB, charge = $-1,42 \text{ meq g}^{-1}$ d'acide humique) tandis que les sites bidentés combinent les charges carboxyliques et phénoliques (charge = $-2,84 \text{ meq g}^{-1}$ d'acide humique). Les paramètres de complexation des protons et des cations utilisés dans la simulation sont indiqués dans le tableau A.3. La sorption du Pb, Zn et Ca suit cette formule générale :



2.4.4) Dissolution et précipitation

Afin de modéliser la dissolution et la précipitation des phases minérales, une loi cinétique dérivée de la théorie de l'état de transition (TST) (Lasaga, 1981 and 1984) a été utilisée :

$$\frac{dm}{dt} = -A \cdot \sum_j \left[k_j e^{\frac{-E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)} f_j(a_{i,j}) g_j(\Delta G_r) \right] \quad (2.6)$$

Avec la vitesse de réaction $\frac{dm}{dt}$ en mol s^{-1} , A la surface spécifique du minéral (m^2), k la constante de vitesse ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), E_j l'énergie d'activation (J mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) et T la température (K). Le terme $f_j(a_{i,j})$ sans unité représente l'activité de la $i^{\text{ème}}$ espèce aqueuse participant au $j^{\text{ème}}$ mécanisme. Pour un seul mécanisme, ce terme peut s'écrire :

$$f(a_i) = \prod_i a_i^{n_i} \quad (2.7)$$

Avec n_i l'ordre de réaction de la $i^{\text{ème}}$ espèce aqueuse. L'ordre de réaction n_i est une valeur qui traduit l'influence d'une espèce (H^+ , OH^- , CO_2 , ...) dans la vitesse de réaction globale. Le terme $g_j(\Delta G_r)$ est également sans dimension et tient compte de la distance à l'équilibre ; la vitesse de réaction sera plus lente à proximité de l'équilibre. Pour un seul mécanisme :

$$g(\Delta G_r) = \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (2.8)$$

Où Q est le quotient de réaction et K la constante d'équilibre, alors le rapport Q/K représente l'indice de saturation des minéraux. Les paramètres cinétiques utilisés pour chaque phase minérale sont listés dans le tableau 2.3. La constante de vitesse de précipitation a été dérivée de la constante de vitesse de dissolution en considérant que la précipitation est plus lente que la dissolution.

Tableau 2.3

Paramètres cinétiques utilisés pour décrire la dissolution et la précipitation des phases minérales dans la simulation.

Minéraux	Paramètres cinétiques											
	Mécanisme acide				Mécanisme neutre			Mécanisme basique Mécanisme carbonaté				
	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E_j^c	n^h	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E_j^c	n	
Anorthite ^e	$3,16 \times 10^{-4}$	$3,16 \times 10^{-5}$	16,6	1,41	$7,58 \times 10^{-10}$	$7,58 \times 10^{-11}$	17,8	--	--	--	--	
Aragonite ^f	0,5	0,05	14,4	1	$1,54 \times 10^{-6}$	$1,54 \times 10^{-7}$	23,5	$3,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-5}$	35,4	ⁱ	
Gypse ^g	--	--	--	--	$1,62 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-4}$	0	--	--	--	--	
Anglésite	$1 \times 10^{-7*}$	$8 \times 10^{-8*}$	31,3 ^d	0,3 ^d	$8 \times 10^{-9*}$	$6 \times 10^{-9*}$	31,3 ^d	--	--	--	--	
Plumbojarosite*	3×10^{-5}	3×10^{-6}	79	0,89	2×10^{-6}	2×10^{-7}	79	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-12}$	79	0,39 ^j	
Ferrihydrite*	--	--	--	--	4×10^{-10}	4×10^{-11}	86,5	--	--	--	--	
Zincite*	--	--	--	--	4×10^{-11}	4×10^{-12}	32	--	--	--	--	

^a Constante de vitesse de dissolution k_{diss} en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

^b Constante de vitesse de précipitation k_{pre} en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

^c Energie d'activation E_j en kJ mol^{-1}

^d Valeurs issues de Dove and Czank, 1995

^e Valeurs issues de Palandri and Kharaka, 2004

^f Paramètres de l'aragonite considérés similaires à ceux de la calcite issus Plummer et al., 1978

^g Valeurs issues de Raines and Dewers, 1997

^h Ordre de réaction n dépendant des H^+

ⁱ Ordre de réaction n dépendant de pCO_2

^j Ordre de réaction n dépendant des OH^-

* Valeurs ajustées

2.4.5) Respiration microbienne

Dans les systèmes naturels, les réactions d'oxydoréduction sont souvent catalysées par l'activité microbienne. Les micro-organismes qui respirent utilisent une partie de l'énergie libérée pour leur croissance en synthétisant de l'adénosine triphosphate (ATP) à partir d'adénosine diphosphate (ADP). (Jin and Bethke, 2002 and 2003). La respiration microbienne a été prise en compte pour les simulations, avec le carbone organique comme donneur d'électrons et le dioxygène comme accepteur d'électrons, telle que:



avec $\text{Log K} = 67,84$. Cette valeur a été obtenue en calculant l'énergie libre de Gibbs de la réaction, en utilisant les énergies libres de Gibbs standard de formation du Lange's Handbook

of Chemistry (Dean, 1999), considérant O_2 et C_{org} avec $\Delta G_f = 0$. Pour décrire la cinétique de cette réaction de respiration microbienne, un modèle basé sur le formalisme de Monod avec un facteur thermodynamique a été utilisé. La vitesse r ($mol\ L^{-1}\ s^{-1}$) de la réaction est alors exprimée telle que :

$$r = k[X]F_D F_A F_T \quad (2.10)$$

Où r représente la vitesse de réaction ($mol\ L^{-1}\ jour^{-1}$), k la constante de vitesse ($mol\ g^{-1}\ jour^{-1}$), $[X]$ la concentration de la biomasse ($g\ L^{-1}$), F_D et F_A des facteurs cinétiques sans dimension reflétant la concentration des donneurs et accepteurs d'électrons et F_T le facteur thermodynamique représentant l'écart à l'équilibre thermodynamique (-). Les facteurs cinétiques peuvent se définir tels que :

$$F_D = \frac{[D]}{[D] + K_D} \quad (2.11)$$

$$F_A = \frac{[A]}{[A] + K_A} \quad (2.12)$$

Où $[D]$ et $[A]$ sont les concentrations des espèces donneuses et acceptrices ($mol\ L^{-1}$), respectivement, et K_D et K_A les constantes de demi-saturation ($mol\ L^{-1}$). Le facteur thermodynamique tient compte de l'effet de la force motrice thermodynamique et peut être décrit :

$$F_T = 1 - \frac{Q}{K} \quad (2.13)$$

Où Q est le quotient de réaction et K la constante d'équilibre de la réaction. Les paramètres utilisés pour l'équation 2.10 ont été ajustés et sont $k = 7 \times 10^{-6}\ mol\ g^{-1}\ s^{-1}$, $K_D = 3 \times 10^{-9}\ mol\ L^{-1}$ et $K_A = 3 \times 10^{-9}\ mol\ L^{-1}$. Une loi de vitesse linéaire décrit la solubilisation du carbone organique :

$$r = k(C_t - C_i) \quad (2.14)$$

Avec k la constante de vitesse de $0,05\ jour^{-1}$, C_t la quantité totale de carbone organique dans le système (mol) et C_i la quantité insoluble de carbone organique (mol). La valeur de C_t est calculée en fonction de la quantité de COT mesurée dans le fumier et C_i est une valeur ajustée. L'évolution de la biomasse est décrite explicitement par une expression du formalisme de Monod, à savoir :

$$r_{bio} = -Yr - b[X] \quad (2.15)$$

Avec r_{bio} la vitesse de croissance microbienne ($g\ L^{-1}\ jour^{-1}$), Y le coefficient de croissance égale à $0,5\ g\ mol^{-1}$ et b le coefficient linéaire du déclin de la population microbienne égale à $0,0086\ jour^{-1}$, ces différents paramètres ayant été ajustés Les concentrations de biomasse utilisées au

début des simulations correspondent à celles mesurées par les analyses d'ADN 7 jours après le début de l'expérience (Thouin et al., 2019). Pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier, la concentration de biomasse était respectivement de $7,7 \times 10^{-3}$, $2,2 \times 10^{-2}$ et $5,5 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$.

2.5) Critères de performance du modèle

L'erreur quadratique moyenne normalisée (Normalized Root Mean Square Error = NRMSE) a été utilisée pour comparer la prédiction du modèle et les valeurs mesurées :

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (p_i - m_i)^2}}{y} \quad (2.16)$$

Où n est le nombre d'observations, p_i les valeurs prédites, m_i les valeurs mesurées et y la valeur moyenne des données mesurées. Plus la valeur de NRMSE est proche de 0, meilleure est la prédiction du modèle. Cette méthode a tout de même une limite car la comparaison entre le modèle et les données ne peut être faite qu'à la fin de chaque période de lixiviation, c'est-à-dire 7 jours. Cependant, la NRMSE est une métrique qui fournit pour un paramètre la qualité globale de l'ajustement dans une série temporelle. Cette méthode est donc moins sensible à la détection d'une divergence ponctuelle pour une série temporelle entière entre la modélisation et les résultats expérimentaux (Doherty, 2015).

3. Résultats et discussion

3.1) Tailing sans amendement (T)

L'évolution modélisée de la concentration de Pb dans le lixiviat a été comparée aux valeurs mesurées dans la Fig. 2.2.a. Le modèle a permis d'ajuster correctement les données (NRMSE = 5,2%). Au cours de l'expérience, la concentration de Pb mesurée dans le lixiviat est restée constante autour de la valeur élevée de $6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, sauf pour la première étape de lixiviation où la concentration de Pb a augmenté de $4,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ à $6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Dans la simulation, la concentration initiale de Pb de $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ a augmenté rapidement, atteignant la valeur maximale de $2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ après 50 minutes. La concentration de Pb a ensuite fortement diminué au cours des 9 heures suivantes, pour atteindre une concentration plus de 2 fois inférieure ($9 \times 10^{-5} \text{ M}$). Cette diminution s'est poursuivie à un rythme plus lent jusqu'à l'arrosage suivant (7 jours après le début de l'expérience), la concentration en Pb ayant diminué de 32 % ($6,1 \times 10^{-5} \text{ M}$). Immédiatement après l'arrosage, la concentration de Pb a chuté à $3,9 \times 10^{-5} \text{ M}$, avant d'augmenter de 150 % ($9,6 \times 10^{-5} \text{ M}$) au cours des 3 heures suivantes. La concentration de Pb a ensuite diminué de 33 % ($6,4 \times 10^{-5} \text{ M}$) au cours des 7 jours suivants. L'évolution du Pb après la deuxième étape de lixiviation a présenté le même schéma que précédemment. L'évolution modélisée du pH dans le lixiviat est représentée avec les valeurs mesurées dans la Fig. 2.2.b, et un bon ajustement global avec les données a été observé (NRMSE = 7%), sauf pour le premier point à 7 jours. Une baisse significative a été mesurée au cours des 14 premiers jours, passant

d'un pH de 6 à un pH de 4, avant de rester constant autour de 4. La valeur initiale du pH dans les simulations était de 6, puis une forte baisse de près de 2 unités de pH a été observée au cours du premier jour, conduisant à une valeur de pH de 4,15. Le pH a ensuite légèrement augmenté pour atteindre la valeur de 4,2 pendant les 6 jours restants de la première étape de lixiviation. Au cours du premier jour suivant la seconde étape de lixiviation, une légère acidification a été observée, la valeur du pH atteignant 4,1, puis, comme précédemment, le pH a augmenté jusqu'à la valeur de 4,2. Comme pour l'évolution du Pb, le pH après la deuxième étape de lixiviation a présenté un schéma similaire à celui de la première étape.

Les simulations ont montré que les principaux processus contrôlant la mobilité du Pb étaient la dissolution et la précipitation des phases porteuses. Pendant la première étape de lixiviation, le SI des phases porteuses de Pb (anglésite, plumbojarosite) a fortement diminué, alors qu'il était initialement proche de zéro et donc à l'équilibre. Ceci indique une sous-saturation de ces minéraux par rapport à la nouvelle solution. Ces deux minéraux se sont dissous, augmentant les concentrations de Pb en solution (Fig. 2.2.a). L'anglésite a rapidement atteint l'équilibre (≈ 200 secondes) alors que la plumbojarosite était toujours sous-saturée et continuait à se dissoudre (Fig. 2.3.a). La plumbojarosite a également libéré du Fe en solution qui a induit la précipitation de ferrihydrite (Fig. 2.3.b). Cette précipitation a provoqué une baisse du pH à 4,15, ce qui a conduit à la désorption du Pb de la ferrihydrite. 80% du Pb initialement sorbé a été libéré pendant les premiers jours de la simulation, puis la quantité de Pb sorbé est restée constante jusqu'à la fin de la simulation. (Fig. A.4a). Plusieurs études ont montré un lien entre la dissolution de la jarosite et la précipitation de la ferrihydrite (Welch et al., 2008; Elwood Madden et al., 2012). Il a également été observé que cette précipitation a généré une acidification similaire à notre étude, c'est-à-dire un pH égal à 3,5 (Smith et al., 2006). Quelques heures après chaque étape d'arrosage, l'anglésite devient sursaturée et a incorporé du Pb en précipitant (Fig. 2.3.a) ; il a été montré que le Pb résultant de la dissolution de la plumbojarosite peut être piégé par la formation d'anglésite (Lu and Wang, 2012). Le Pb en solution a alors fortement diminué, la plumbojarosite étant sous-saturée, puis a moins diminué lorsque la plumbojarosite s'est approchée de l'équilibre. Afin de prédire correctement les valeurs mesurées, des surfaces plus petites ont été utilisées pour l'anglésite et la plumbojarosite dans les simulations que celles mesurées sur des échantillons purs, à savoir $0,03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ au lieu de $0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour l'anglésite (Zhang and Ryan, 1998) et $0,07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ au lieu de $2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour la plumbojarosite (Asta et al., 2009). Ceci peut être expliqué par le phénomène d'agrégation du sol et la présence d'un revêtement d'oxydes de Fe, seule une partie des minéraux étant alors accessible dans le sol. De même, pour obtenir une bonne prédiction de la concentration en Pb, les constantes cinétiques utilisées pour l'anglésite ont été réduites et elles se rapprochent des valeurs mesurées pour la barytine BaSO_4 selon Dove and Czank (1995). La légère augmentation du pH pendant les 6 derniers jours d'une étape de lixiviation a été causée par la dissolution de l'anorthite qui a consommé des H^+ , et a également libéré du Ca^{2+} (Fig. A.2).

Pendant la deuxième étape de lixiviation, les processus étaient similaires. En raison de la dilution avec l'eau de lixiviation, l'anglésite et la plumbojarosite se sont dissoutes, entraînant une augmentation significative du Pb en solution (jusqu'à $9,5 \times 10^{-5}$ M). L'anglésite est devenue sursaturée et a précipité, ce qui a diminué la concentration de Pb en solution. La dissolution de la plumbojarosite à chaque étape a permis de maintenir un milieu acide (pH = 4,2) tout au long de l'expérience. Les évolutions du Pb et du pH après la seconde étape de lixiviation ont alors été comparables à celles de la première, les mécanismes étant identiques. Les résultats de l'analyse d'incertitude réalisée avec PEST indiquent une bonne robustesse du modèle (Tableau 2.2). Le Pb, Zn, pH et SO_4^{2-} ont été correctement décrits dans la gamme de valeurs considérées, conduisant à des limites de confiance proches de la valeur initiale. L'anglésite et la plumbojarosite étaient peu contraintes cinétiquement et ont rapidement atteint l'équilibre thermodynamique. Leur comportement était alors principalement indépendant de leur surface spécifique.

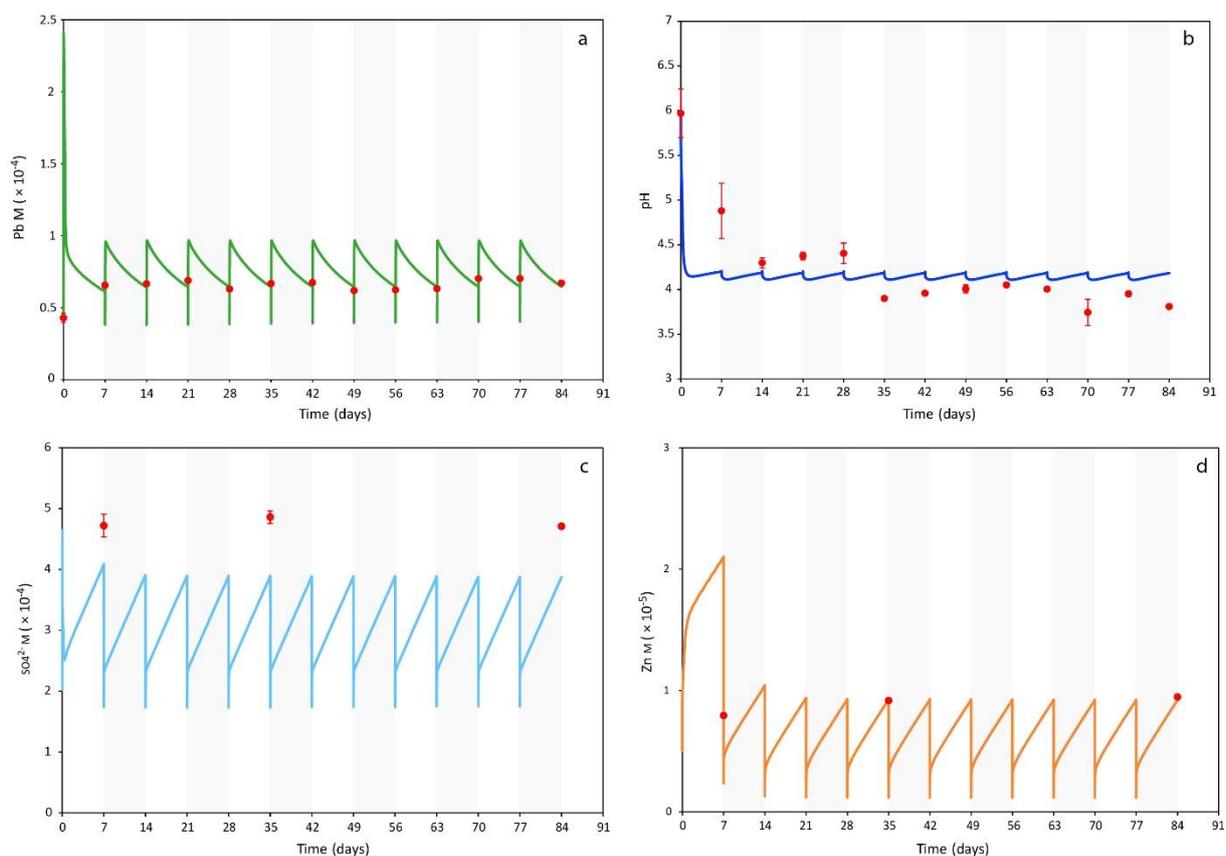


Figure 2.2. Évolution en fonction du temps de (a) la concentration en Pb, (b) le pH, (c) la concentration en SO_4^{2-} et (d) la concentration en Zn dans la solution, dans le cas des expériences de lixiviation avec le tailing sans amendement. Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et les lignes aux valeurs calculées.

L'évolution simulée de la concentration de SO_4^{2-} dans le lixiviat est comparée aux valeurs mesurées dans la Fig. 2.2.c. Les valeurs prédites du modèle étaient en accord avec les valeurs mesurées (NRMSE = 15,7%). Les valeurs de concentration de SO_4^{2-} mesurées dans le lixiviat

sont restées constantes à $4,6 \times 10^{-4}$ M. Dans notre simulation, un schéma similaire a été observé pour chaque étape de lixiviation. Immédiatement après l'arrosage, la concentration en SO_4^{2-} a chuté de $3,9 \times 10^{-4}$ M à $1,75 \times 10^{-4}$ M, soit une diminution de 55%. Puis la concentration en SO_4^{2-} a augmenté rapidement jusqu'à $2,3 \times 10^{-4}$ M en une heure. Enfin, l'augmentation s'est poursuivie à un rythme plus lent, aboutissant à une augmentation de 70% à la fin de l'étape de lixiviation. La dynamique du SO_4^{2-} a été contrôlée par la plumbojarosite et l'anglésite. La quantité de SO_4^{2-} libérée par la dissolution de la plumbojarosite était supérieure à la quantité de SO_4^{2-} incorporée via la précipitation de l'anglésite. Ainsi, la concentration de SO_4^{2-} en solution a eu tendance à augmenter. La diminution de la concentration en SO_4^{2-} immédiatement après l'arrosage était due à la dilution avec de l'eau minérale (Mont Roucous). En conséquence, la plumbojarosite s'est dissoute rapidement en raison de sa sous-saturation. La concentration en SO_4^{2-} a ensuite continué à augmenter car la plumbojarosite s'est rapprochée de l'équilibre thermodynamique sans jamais l'atteindre.

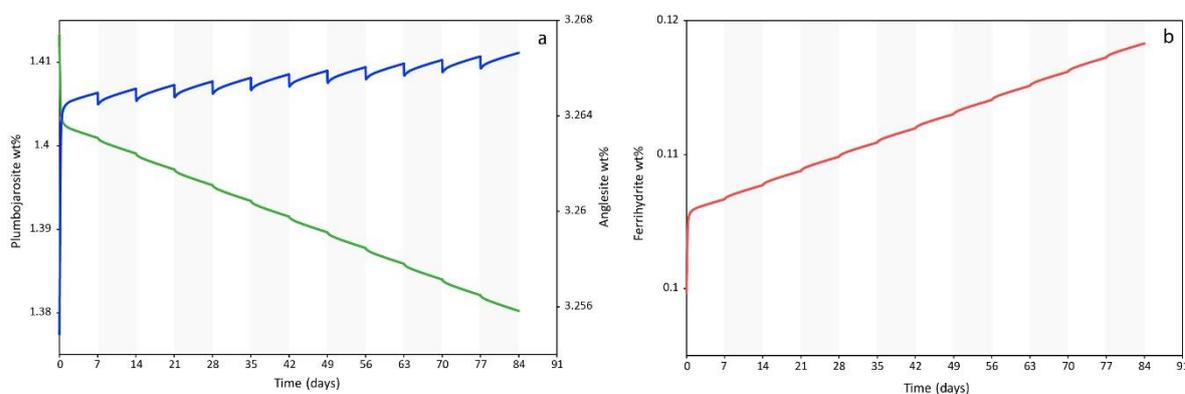


Figure 2.3. Modélisation de la dynamique des phases minérales pendant l'expérience de lixiviation du tailing sans amendement (T) : (a) teneur en anglésite (ligne bleue continue) et en plumbojarosite (ligne verte continue), (b) teneur en ferrihydrite (ligne rouge continue).

L'évolution simulée de la concentration en Zn dans le lixiviat est représentée avec les valeurs mesurées dans la Fig. 2.2.d. La valeur calculée de NRMSE (85%) ne reflète pas bien l'efficacité de la prédiction en raison du très faible nombre de données mesurées (3), le premier point d'observation augmentant considérablement l'erreur résiduelle (NRMSE = 2,6% sans le premier point). Les valeurs de concentration en Zn mesurées dans le lixiviat sont restées constantes à $8,5 \times 10^{-5}$ M. Au cours du premier jour de la simulation, la concentration en Zn a augmenté rapidement jusqu'à $1,6 \times 10^{-5}$ M, soit une augmentation de 100%. L'augmentation s'est poursuivie à un rythme plus lent pendant les 6 jours restants de la première étape de lixiviation, atteignant la valeur de $2,1 \times 10^{-5}$ M. Immédiatement après l'arrosage, la concentration en Zn a chuté à une valeur dix fois inférieure ($2,4 \times 10^{-6}$ M), avant de remonter à $4,4 \times 10^{-6}$ M après une heure. L'augmentation s'est ensuite poursuivie plus lentement, et à la fin de la deuxième étape de lixiviation, la concentration en Zn avait augmenté de 125% (1×10^{-5} M). L'évolution du Zn était similaire pour les étapes de lixiviation suivantes. Pour expliquer l'évolution du Zn en

solution (Fig. 2.2.d), 0,5 pds% de Zn a été incorporé dans la plumbojarosite et 0,4 pds% dans l'anglésite. Après la première étape de lixiviation, la plumbojarosite était fortement sous-saturée, ce qui a conduit à une dissolution importante de ce minéral et donc à une augmentation significative du Zn en solution (jusqu'à $2,1 \times 10^{-5}$ M) (Fig. 2.3.a). En même temps, l'anglésite a précipité, incorporant du Zn dans sa structure. En raison de la plus grande proportion de Zn dans la plumbojarosite, la concentration de Zn dans la solution a eu tendance à augmenter. Cette augmentation a ralenti après le premier jour car la plumbojarosite était proche de l'équilibre. Après l'étape de lixiviation suivante, la concentration en Zn a fortement diminué grâce à l'effet de dilution avant d'augmenter à nouveau par la dissolution de la plumbojarosite. En raison du faible pH de la solution, une petite quantité de Zn a été adsorbée sur les oxydes de fer (Fig. A.4b). La dynamique du Zn en solution était alors principalement contrôlée par la dissolution des phases contenant du Zn.

3.2) Tailing amendé avec l'ochre (TO)

Lorsque l'évolution modélisée de la concentration de Pb dans le lixiviat a été comparée aux valeurs mesurées (Fig. 2.4.a), les prédictions se sont avérées correspondre correctement aux données (NRMSE = 50,4 %). Les mesures effectuées dans le lixiviat ont révélé que la concentration de Pb est restée constante à environ 5×10^{-7} M, ce qui représente une baisse significative de 2 ordres de grandeur par rapport aux concentrations de Pb mesurées dans le lixiviat du tailing seul (environ $6,5 \times 10^{-5}$ M). Le modèle a bien reproduit cette baisse, la valeur au début de la simulation étant de 2×10^{-7} M. La concentration en Pb a augmenté de 8 % au cours des 36 premières heures, puis plus lentement à un rythme constant d'environ 5 % tous les 7 jours. Concernant le pH, le modèle correspondait très bien aux données (NRMSE = 6,4 %) (Fig. 2.4.b). Le pH mesuré dans le lixiviat était de 6,7 avant d'augmenter à 7,7 puis de rester constant. Cela représentait une forte augmentation du pH par rapport au tailing seul qui avait un pH de 4. L'augmentation du pH a été reproduite dans la simulation : la valeur du pH était de 7,7 initialement, puis est restée constante jusqu'à la fin.

La concentration en Pb dans le lixiviat après l'ajout d'ochre était plus de 100 fois inférieure à celle du tailing seul (Fig. 2.4.a). Cette diminution s'explique principalement par l'augmentation du pH induite par la dissolution de l'aragonite apportée par l'ochre. Bien que l'aragonite et la calcite présentent un comportement similaire et une capacité tampon du pH équivalente (Wahlström et al., 2009), l'aragonite est moins fréquente dans les tailings et donc moins étudiée, contrairement à la calcite dont le pouvoir tampon dans les résidus miniers est bien connu (Zhu et al., 2002; Gunsinger et al., 2006), pour stabiliser le pH à un niveau neutre. Par conséquent, davantage de Pb peut être adsorbé sur la ferrihydrite en raison de la déprotonation des sites de surface (Fig. A.5a). De plus, la dissolution de la plumbojarosite a provoqué la précipitation de la ferrihydrite, augmentant ainsi le nombre de sites disponibles pour la sorption (Fig. 2.5.c). Pendant les 3 jours de contact avant le début de l'expérience, le pH qui était initialement de 6 a

augmenté à 7,7. Ceci a provoqué la dissolution de 85% de l'aragonite présente dans l'ochre. La vitesse de dissolution de l'aragonite a ensuite diminué car son indice de saturation était proche de zéro, limitant ainsi l'augmentation du pH. Des valeurs similaires ont été observées dans un tailing en conditions neutres en raison de la présence de calcite (Gunsinger et al., 2006). L'aragonite a également libéré du Ca, et en plus grande quantité que l'anorthite (Fig A.3). Suite à l'augmentation du pH, la vitesse de dissolution de la plumbojarosite a fortement augmenté. 90% de la plumbojarosite a été dissoute pendant les 3 jours de contact avant le début de l'expérience, et presque entièrement à la fin de la première semaine (Fig. 2.5.a). Gunsinger et al. (2006) ont calculé l'indice de saturation de la plumbojarosite dans l'eau porale d'un tailing et ont observé une sous-saturation plus forte à pH neutre qu'à pH acide. Cela semble confirmer que la plumbojarosite se dissout plus fortement à pH neutre lorsque la sorption est importante et agit comme un puits pour le Pb en solution.

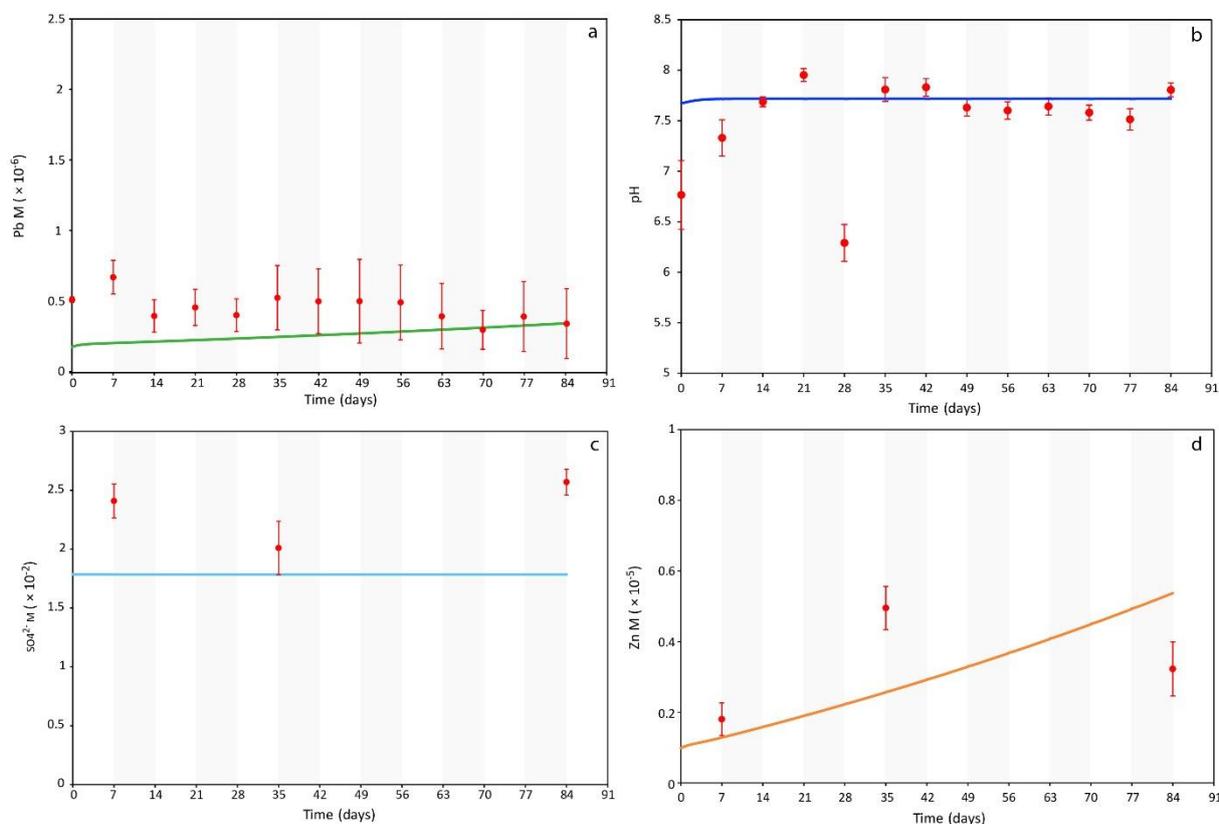


Figure 2.4. Évolution en fonction du temps de (a) la concentration en Pb, (b) le pH, (c) la concentration en SO_4^{2-} et (d) la concentration en Zn dans la solution, dans le cas des expériences de lixiviation avec le tailing amendé avec 5 pds% d'ochre (TO). Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et les lignes aux valeurs calculées.

Après 7 jours, l'évolution de la concentration de Pb a été contrôlée par deux phénomènes : premièrement, le renouvellement de l'eau porale a provoqué la désorption du Pb de la ferrihydrite, générant un niveau de base autour de $2,4 \times 10^{-7}$ M ; deuxièmement, l'anglésite a

continué à se dissoudre à un rythme lent, provoquant une légère augmentation du Pb au fil du temps. Nous avons supposé que la grande quantité d'oxyde de Fe ajoutée par l'ochre a recouvert les minéraux, réduisant ainsi la surface spécifique d'un ordre de grandeur pour l'anglésite et la plumbojarosite. Concernant l'évolution de la concentration en SO_4^{2-} dans le lixiviat, la simulation a correctement prédit les données mesurées (NRMSE = 25%) (Fig. 2.4.c). Les valeurs mesurées sont restées constantes pendant l'expérience à environ $2,3 \times 10^{-2}$ M, alors que les valeurs prédites sont restées constantes à $1,8 \times 10^{-2}$ M. Dans ces conditions, la libération de SO_4^{2-} par les phases contenant du Pb (anglésite et plumbojarosite) a joué un rôle négligeable dans la dynamique du SO_4^{2-} . La dissolution du gypse a principalement contrôlé cette concentration et a montré un comportement réactif (Fig. 2.5.b). Ce minéral a présenté une forte dissolution à chaque étape d'arrosage, un équilibre thermodynamique a été rapidement atteint et la quantité de gypse est restée constante jusqu'à l'étape suivante.

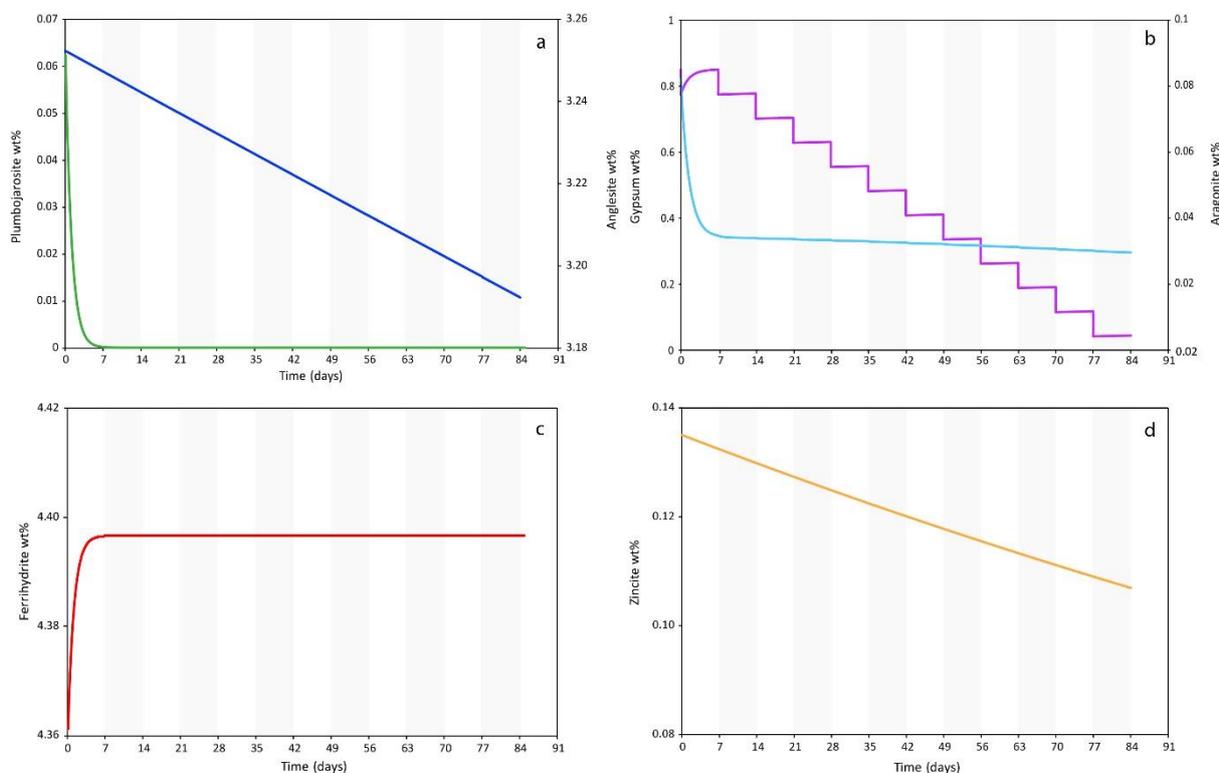


Figure 2.5. Modélisation de la dynamique des phases minérales pendant l'expérience de lixiviation pour le tailing amendé avec de l'ochre (TO) : (a) teneur en plumbojarosite (trait vert plein) et en anglésite (trait bleu foncé plein), (b) teneur en aragonite (trait bleu clair plein) et en gypse (trait violet plein), (c) teneur en ferrihydrite (trait rouge plein), (d) teneur en zincite (trait orange plein).

Pour l'évolution simulée de la concentration de Zn dans le lixiviat par rapport aux valeurs mesurées, la valeur NRMSE calculée (56,2 %) était assez haute, mais la pertinence de cette valeur est discutable compte tenu du faible nombre de données (Fig. 2.4.d). La concentration mesurée de Zn dans le lixiviat est restée constante autour de 3×10^{-6} M. La concentration

simulée de Zn, initialement de $1,1 \times 10^{-6}$ M, a augmenté tout au long de l'expérience avec une augmentation d'environ 4×10^{-7} M chaque semaine. Cette augmentation était principalement due à la dissolution de la zincite et de l'anglésite, la plumbojarosite ayant été presque complètement dissoute après 7 jours (Fig. 2.5.a et 2.5.d). La capacité d'adsorption de la ferrihydrite a formé un puits pour le Zn (Fig. A.5b), empêchant la zincite d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

3.3) Tailing amendé avec l'ochre et le fumier (TOM)

Les concentrations de Pb simulées et mesurées dans le lixiviat pour les trois proportions de fumier sont présentées dans la Fig. 2.6.a. Le modèle a pu reproduire les données assez fidèlement pour le Pb (NRMSE = 48,4 %, 41,4 % et 37 %, pour 0,15 % en poids, 1 % en poids et 2 % en poids de fumier, respectivement).

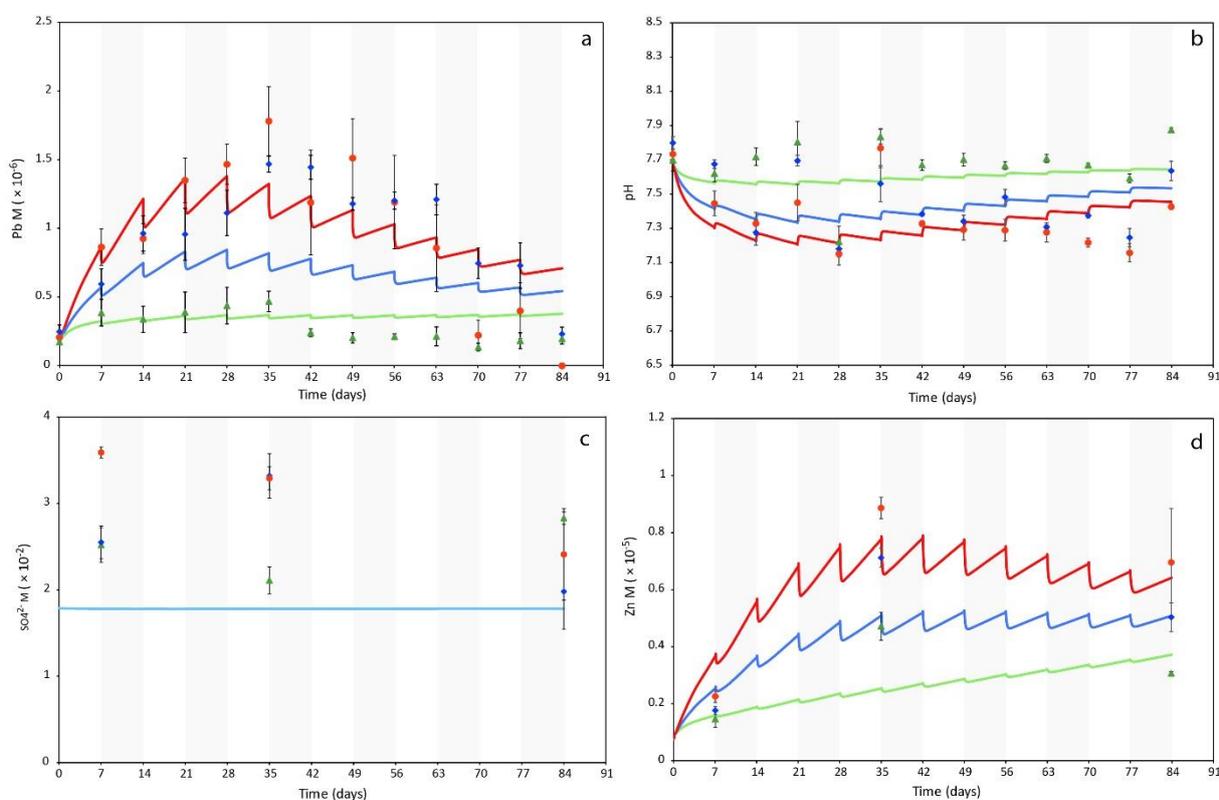


Figure 2.6. Évolution en fonction du temps de (a) la concentration en Pb, (b) le pH, (c) la concentration en SO_4^{2-} et (d) la concentration en Zn dans la solution, dans le cas des expériences de lixiviation avec du tailing amendé avec 5 pds% d'ochre et du fumier en proportions variables (TOM). Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et les lignes aux valeurs calculées. La ligne rouge correspond à 2 pds% de fumier, la ligne bleue à 1 pds% de fumier et la ligne verte à 0,15 pds% de fumier. La ligne continue bleu clair représente les trois proportions, l'évolution de la concentration en SO_4^{2-} étant indépendante de la quantité de fumier.

Les concentrations de Pb mesurées ont révélé une évolution différente en fonction de la proportion de fumier ajoutée. Avec 0,15 pds%, la concentration est restée stable à environ $2,5 \times 10^{-7}$ M, c'est-à-dire une évolution similaire à celle de TO. Avec 1 et 2 pds% de fumier, la concentration de Pb en solution a augmenté jusqu'à $1,5 \times 10^{-6}$ M après 35 jours avant de diminuer jusqu'à une valeur proche de la valeur initiale après 84 jours. L'évolution simulée du Pb a présenté plusieurs dynamiques à différentes échelles de temps. La première dynamique s'étendait sur une période de 7 jours et correspondait à une augmentation continue de la concentration de Pb avant une chute soudaine. Pour toutes les proportions de fumier, l'augmentation au cours des 7 premiers jours était la plus importante, correspondant à une augmentation de 95%, 245% et 420% pour 0,15, 1 et 2 pds% respectivement. Ce phénomène s'est ensuite ralenti au cours de la dernière semaine avec une augmentation de 4%, 5% et 6% pour 0,15, 1 et 2 pds% respectivement. La diminution de la concentration en Pb s'est produite immédiatement après l'arrosage. Plus la quantité de fumier était importante, plus la baisse était significative, avec des variations allant de 3 à 6%, 10 à 15% et 13 à 18% pour 0,15, 1 et 2 pds% respectivement. La deuxième dynamique s'étend sur toute la durée de l'expérience et n'est significative que pour 1 et 2 pds%. Elle correspondait à une augmentation de la concentration de Pb pendant environ la première moitié de l'expérience (28 jours) puis à une diminution pendant le reste de l'expérience. La concentration de Pb est passée de $1,9 \times 10^{-7}$ M à $8,4 \times 10^{-7}$ M pour 1 pds% et de $1,9 \times 10^{-7}$ M à $1,4 \times 10^{-6}$ M pour 2 pds% au cours des 28 premiers jours. La diminution de la concentration était moins prononcée, la concentration de Pb à 84 jours atteignant alors $5,4 \times 10^{-7}$ M pour 1 pds% et $7,1 \times 10^{-7}$ M pour 2 pds%. La deuxième dynamique était très différente pour la condition TOM 0,15. Aucune diminution de la concentration n'a été observée ; une augmentation significative a eu lieu pendant les 28 premiers jours puis la concentration en Pb est restée globalement constante à une valeur de $3,7 \times 10^{-7}$ M jusqu'à la fin de l'expérience. Concernant le pH, le modèle a correctement ajusté les données : NRMSE = 2,2%, 2,3% et 2,7% pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier, respectivement (Fig. 2.6.b).

Comme pour la concentration de Pb, les valeurs de pH mesurées ont varié en fonction de la proportion de fumier. Avec 0,15 pds%, le pH est resté constant autour de 7,7. Pour 1 et 2 pds%, une acidification a eu lieu pendant les 35 premiers jours aboutissant à un pH de 7,2, puis une légère augmentation du pH a été observée pendant le reste de l'expérience pour atteindre un pH de 7,5-7,6. L'évolution du pH simulé a suivi deux dynamiques similaires à ceux du Pb mais de manière opposée. La première dynamique s'étendait sur une période de 7 jours et correspondait à une diminution continue des valeurs de pH avant une augmentation soudaine. La baisse de la valeur du pH a été plus importante pendant les 7 premiers jours avec une diminution de 0,15, 0,3 et 0,4 unités de pH pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier respectivement. Cette tendance s'est ralentie avec le temps, la diminution de la valeur du pH observée lors de la dernière étape de lixiviation étant presque nulle. Immédiatement après l'arrosage, la valeur du pH a fortement augmenté pour toutes les étapes de lixiviation. Comme pour le Pb, plus la quantité de fumier

était importante, plus les changements étaient importants. La deuxième dynamique s'est étendue sur les trois mois de l'expérience, et correspond à la diminution du pH pendant environ la première moitié de l'expérience (28 jours) pour TOM 1 (de 7,7 à 7,33) et TOM 2 (de 7,7 à 7,22) et seulement de manière significative pendant les 7 premiers jours pour TOM 0,15. Cette diminution a été suivie d'une augmentation pendant le reste du temps de l'expérience, mais en atteignant des valeurs finales de pH inférieures aux valeurs initiales (7,53 pour 1 pds% et 7,45 pour 2 pds%). Pour 0,15 pds%, la diminution du pH ne s'est produite que pendant la première semaine, le pH passant de 7,7 à 7,55. La phase d'augmentation du pH s'est donc déroulée sur une plus longue période, atteignant une valeur finale de pH de 7,64 proche de la valeur initiale.

La variation de la concentration de Pb en fonction de la quantité de fumier ajoutée ne peut pas être expliquée par la dissolution des phases porteuses puisque la dynamique des phases minérales porteuses de Pb était indépendante de la quantité de fumier (Fig.6.c). Les simulations ont montré que les différentes concentrations de Pb en fonction de la quantité de fumier étaient contrôlées par le pH. Avec un faible ajout de fumier (0,15 pds%), les valeurs de pH mesurées étaient similaires à celles de TO, c'est-à-dire 7,7 (Fig. 2.6.a). Avec l'ajout de 1 et 2 pds% de fumier, une légère acidification a été enregistrée (jusqu'à 7,2). Cette acidification a été attribuée à la respiration microbienne, renforcée par l'ajout de matière organique, qui a libéré du CO₂ en solution. Le lien entre l'activité microbienne du sol et la production de CO₂ est bien connu dans la littérature (Stotzky, 1965). Par ailleurs, de nombreuses études ont mis en évidence que l'ajout d'amendements organiques augmente la production de CO₂ (Neilson and Pepper, 1990; Li et al., 2013). Ainsi, une plus grande quantité de fumier a permis l'augmentation de la respiration microbienne, conduisant à une sursaturation du CO₂ en solution (Fig. 2.7.b). Pendant la première étape de lixiviation, la concentration de CO₂ dissous a augmenté rapidement en raison de la grande quantité de carbone organique disponible (Fig. 2.7.a). A chaque étape de lixiviation, la concentration de CO₂ a instantanément diminué en raison du mélange entre les gaz du sol et l'atmosphère. L'acidification induite par la respiration microbienne a empêché la sorption du Pb sur les oxydes de Fe et la matière organique, bien que la sorption du Pb ait été plus importante sur les oxydes de Fe que sur la matière organique (Fig A.6a et Fig A.6b). La quantité de matière organique soluble a diminué de façon exponentielle, limitant la respiration microbienne et la libération de CO₂. Ainsi, du fait des mélanges successifs entre les gaz du sol et l'atmosphère, la concentration de CO₂ dissous a diminué, entraînant l'augmentation du pH. La diminution de la concentration de protons a permis une sorption plus importante de Pb. La réactivité des phases contenant du Pb est restée inchangée. La plumbojarosite était complètement dissoute et la dissolution de l'anglésite était principalement contrôlée par la concentration de Pb en solution et limitée cinétiquement. Cette dynamique a été illustrée dans la Fig. 2.7.c où l'évolution des phases contenant du Pb était indépendante de la quantité de fumier ajoutée et donc de l'intensité de l'acidification. Les résultats de l'analyse d'incertitude effectuée avec PEST pour les simulations TO et TOM 1% ont montré une plus grande

incertitude que pour la simulation du tailing seulement (T) (Tableau 2.2). La valeur estimée de PEST était similaire à la valeur initiale pour l'anglésite mais était 28% plus élevée pour la plumbojarosite. Les limites de confiance étaient de $\pm 18\%$ pour l'anglésite et de $\pm 8\%$ pour la plumbojarosite. Ces résultats suggèrent un plus grand contrôle cinétique après l'ajout d'amendements, les paramètres cinétiques comme la surface ont alors été plus importants dans la réactivité du système. Cependant, il y a encore de grandes lacunes dans la détermination précise de ces paramètres, des effets de revêtement peuvent avoir lieu lors de l'ajout d'amendements.

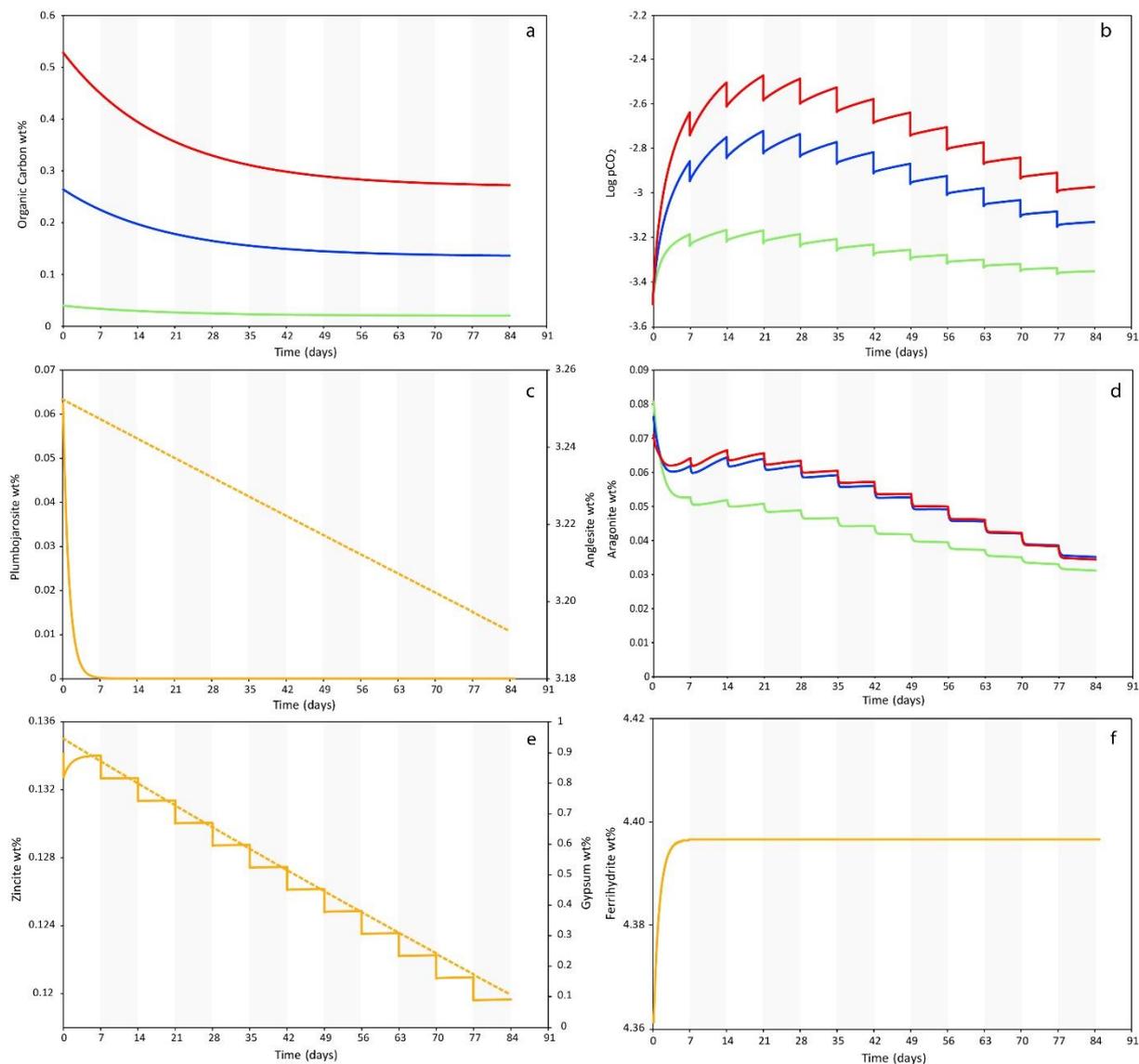


Figure 2.7. Modélisation de la dynamique des phases minérales pendant les expériences de lixiviation pour le tailing amendé avec de l'ochre et du fumier (TOM). Les lignes rouges correspondent à 2 pds% de fumier, les lignes bleues à 1 pds% de fumier, les lignes vertes à 0,15 pds% de fumier et les lignes orange à une évolution moyenne similaire des trois proportions : (a) teneur en carbone organique solubilisable, (b) Log pCO₂, (c) teneur en plumbojarosite (ligne

pleine) et en anglésite (ligne pointillée), (d) teneur en aragonite, (e) teneur en zincite (ligne pointillée) et en gypse (ligne pleine), (f) teneur en ferrihydrite.

L'évolution de la concentration de SO_4^{2-} mesurée et simulée était similaire à celle observée pour le traitement TO (Fig. 2.6.c). Le modèle a reproduit les données assez fidèlement (NRMSE = 30 %, 37 % et 45 %, pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier, respectivement). Les concentrations mesurées de SO_4^{2-} sont restées globalement constantes pendant l'expérience de lixiviation pour les trois proportions de fumier, avec une variation des concentrations entre 2×10^{-2} M et $3,5 \times 10^{-2}$ M. La dynamique du SO_4^{2-} simulé était principalement contrôlée par le gypse (Fig. 2.7.e), de sorte que le fumier n'a pas affecté la concentration de SO_4^{2-} en solution.

Les prédictions de la concentration de Zn dans le lixiviat produites par le modèle correspondaient correctement aux données, avec NRMSE = 42,5 %, 27,1 % et 34,5 % pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier, respectivement (Fig. 2.6.d). Comme pour la concentration de Pb, la concentration mesurée de Zn a montré une augmentation pendant la première moitié de l'expérience (de 220%, 300% et 290% pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier, respectivement), puis une diminution (de 35%, 29% et 21% pour 0,15, 1 et 2 pds% de fumier, respectivement). La dynamique du Zn simulée était assez similaire à celle du Pb. Pour chaque proportion de fumier, la concentration de Zn a suivi un schéma qui s'est étendu sur une période de 7 jours, avec une augmentation continue avant une chute brutale entre chaque étape de lixiviation. Le second schéma, qui consistait en une augmentation puis une diminution de la concentration au fil du temps, était moins prédominant pour le Zn que pour le Pb. La concentration de Zn a augmenté au cours des 42 premiers jours, passant de 1×10^{-6} M à $5,2 \times 10^{-6}$ M pour le fumier à 1 pds% et de 1×10^{-6} M à $7,8 \times 10^{-6}$ M pour le fumier à 2 pds%.

Entre 42 et 84 jours, la concentration de Zn a diminué de 18 % pour le fumier à 2 pds%, tandis qu'elle est restée constante pour le fumier à 1 pds%. Pour 0,15 pds% de fumier, elle a augmenté légèrement et continuellement, avec une augmentation d'environ 5 % entre chaque étape de lixiviation. L'évolution du Zn peut être expliquée de la même manière que pour le Pb. Le premier schéma s'explique par le renouvellement de l'eau porale et le mélange avec l'atmosphère, ce qui augmente le pH et diminue la concentration en solution. Le deuxième schéma s'explique par l'acidification provoquée par la respiration microbienne. Ensuite, cette activité microbienne est ralentie en raison de la diminution de la matière organique disponible. La baisse de la concentration en Zn a été moins prononcée que pour la concentration en Pb car la zincite a continué à se dissoudre (Fig. 2.7.e), libérant ainsi du Zn en solution. Ceci explique également la légère augmentation de Zn observée pour TOM 0,15. Comme pour le Pb, le Zn s'est beaucoup plus adsorbé sur la ferrihydrite que sur la matière organique (Fig. A.6c et Fig. A.6d).

4. Conclusion

Les données de lixiviation ont été utilisées pour développer un modèle géochimique qui combine les processus clés impliqués dans les sols miniers : adsorption, échanges eau-gaz, respiration microbienne, dissolution et précipitation. Dans le cas du tailing sans amendement, la dissolution des phases secondaires telles que l'anglésite et la plumbojarosite était le principal processus contrôlant les concentrations de métaux (Pb, Zn) en solution. La libération de Fe induite par la dissolution de la plumbojarosite a permis la précipitation de la ferrihydrite qui a maintenu le pH à un niveau acide (≈ 4). Les réactions de surface ont un faible impact dans la dynamique globale en raison des conditions acides. Le pH a augmenté de manière significative (pH = 7,7) en appliquant au tailing une boue minière composée d'oxy-hydroxydes de Fe combinés à de l'aragonite. Une plus grande quantité de Pb et de Zn a été sorbée sur les oxydes de Fe en raison de la compétition réduite avec les protons et du plus grand nombre de sites de sorption disponibles. Ceci a contribué à accélérer la dissolution des phases contenant du Pb et du Zn. Par conséquent, les mécanismes de sorption et de désorption sont devenus les principaux contrôles des concentrations de métaux en solution. Enfin, l'ajout de matière organique par le biais du fumier a amplifié l'activité microbienne et par conséquent la production de CO₂. Ceci a conduit à une légère acidification de l'eau porale (de 7,7 à 7,2) puis à une libération des métaux en limitant leur sorption sur la matière organique et les oxydes de Fe. La quantité de matière organique soluble a ensuite diminué, limitant la respiration microbienne et la libération de CO₂. Cette étude a fourni des informations clés sur la nature et l'étendue des processus biogéochimiques qui contrôlent la mobilité des métaux dans les tailings anciens. Cette approche de modélisation peut être un outil de décision précieux afin de fournir un plan de gestion optimal pour ces sites miniers anciens. Une prochaine étape serait de coupler ce modèle géochimique à un modèle détaillé d'écoulement de l'eau et de transport des solutés afin de décrire précisément le cheminement des contaminants métalliques dans ce système.

Annexes

Tableau A.1

Réactions de protonation de surface utilisées pour la ferrihydrite dans les simulations.

Sites	Densité (mol/mol Ferrihydrite)	Réaction	Log K ^a
Fort	0,005	$\text{Hfo_sOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hfo_sOH}_2^+$	7,29
		$\text{Hfo_sOH} \rightleftharpoons \text{Hfo_sO}^- + \text{H}^+$	-8,93
Faible	0,2	$\text{Hfo_wOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hfo_wOH}_2^+$	7,29
		$\text{Hfo_wOH} \rightleftharpoons \text{Hfo_wO}^- + \text{H}^+$	-8,93

a. Valeurs de Log K issues de Dzombak and Morel (1990).

Tableau A.2

Réactions de complexation de surface utilisées pour Pb, Zn et Ca dans les simulations.

Réactions	Log K ^a
$\text{Hfo_sOH} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_sOPb}^+ + \text{H}^+$	4,65
$\text{Hfo_wOH} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_wOPb}^+ + \text{H}^+$	0,3
$\text{Hfo_sOH} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_sOZn}^+ + \text{H}^+$	0,99
$\text{Hfo_wOH} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_wOZn}^+ + \text{H}^+$	-1,99
$\text{Hfo_sOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_sOHCa}^{2+}$	4,97
$\text{Hfo_wOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hfo_wOCa}^+ + \text{H}^+$	-5,85

a. Valeurs de Log K issues de Dzombak and Morel (1990).

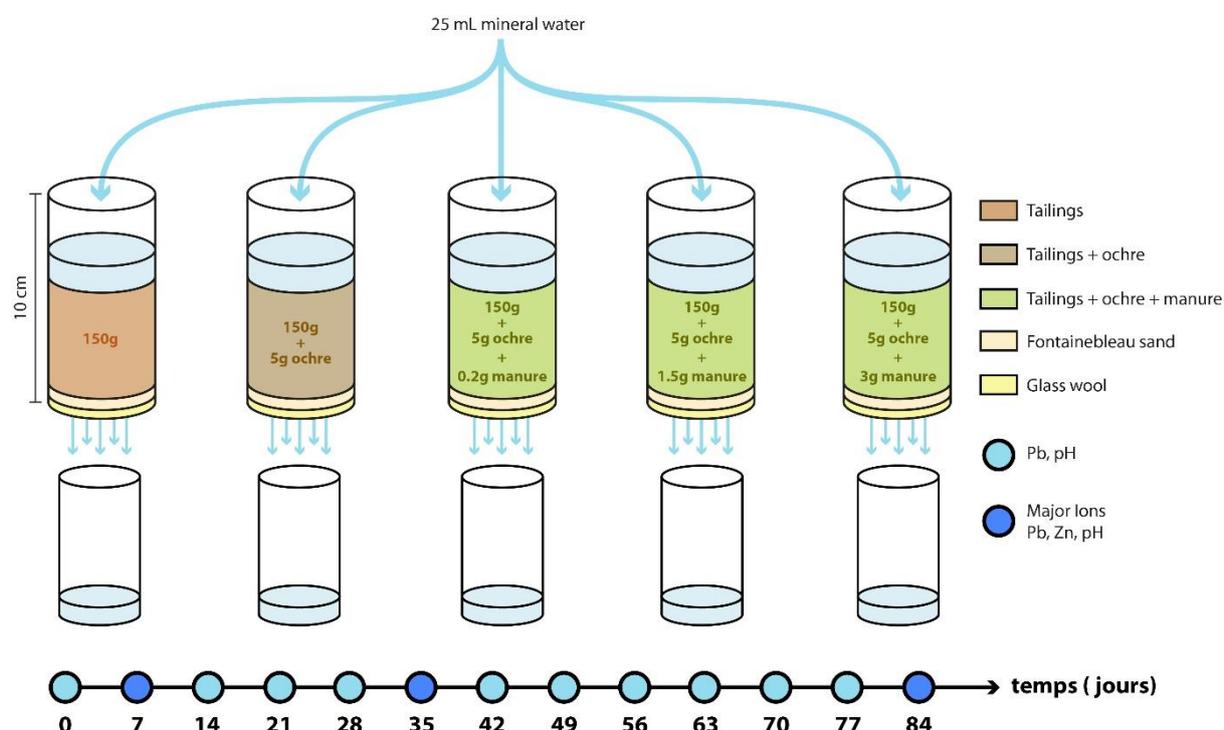


Figure A.1: Schéma des expériences de lixiviation en microcosmes.

Tableau A.3

Réactions de surface utilisées pour la protonation et la complexation des cations sur la matière organique.

Réactions	Références
<i>Sites carboxyliques monodentés</i>	
	Log K_{MHA}
$H_{_aH} = H_{_a^-} + H^+$	-1,59 Tipping and Hurley, 1992
$H_{_bH} = H_{_b^-} + H^+$	-2,70
$H_{_cH} = H_{_c^-} + H^+$	-3,82
$H_{_dH} = H_{_d^-} + H^+$	-4,93
$H_{_(a,b,c,d)H} + Pb^{2+} = H_{_(a,b,c,d)Pb^+} + H^+$	-0,81
$H_{_(a,b,c,d)H} + Zn^{2+} = H_{_(a,b,c,d)Zn^+} + H^+$	-1,70 Christensen and Christensen, 1999
$H_{_(a,b,c,d)H} + Ca^{2+} = H_{_(a,b,c,d)Ca^+} + H^+$	-3,20 Lofts and Tipping, 2000
<i>Sites phénoliques monodentés</i>	
	Log K_{MHB}
$H_{_eH} = H_{_e^-} + H^+$	-6,88 Tipping and Hurley, 1992
$H_{_fH} = H_{_f^-} + H^+$	-8,72
$H_{_gH} = H_{_g^-} + H^+$	-10,56
$H_{_hH} = H_{_h^-} + H^+$	-12,40
$H_{_(e,f,g,h)H} + Pb^{2+} = H_{_(e,f,g,h)Pb^+} + H^+$	-3,04
$H_{_(e,f,g,h)H} + Zn^{2+} = H_{_(e,f,g,h)Zn^+} + H^+$	-4,90 Log $K_{MHB} = 2.57 + 1.38(\text{Log } K_{MHA})$
$H_{_(e,f,g,h)H} + Ca^{2+} = H_{_(e,f,g,h)Ca^+} + H^+$	-6,99 Log $K_{MHB} = 2.57 + 1.38(\text{Log } K_{MHA})$
<i>Sites bidentés</i>	
	Log K_{MHAB}
$H_{_abH2} = H_{_ab^{2-}} + 2H^+$	-4,29 Tipping and Hurley, 1992
$H_{_adH2} = H_{_ad^{2-}} + 2H^+$	-6,52
$H_{_bcH2} = H_{_bc^{2-}} + 2H^+$	-6,52
$H_{_cdH2} = H_{_cd^{2-}} + 2H^+$	-8,75
$H_{_afH2} = H_{_af^{2-}} + 2H^+$	-10,31
$H_{_ahH2} = H_{_ah^{2-}} + 2H^+$	-13,99
$H_{_beH2} = H_{_be^{2-}} + 2H^+$	-9,58
$H_{_bgH2} = H_{_bg^{2-}} + 2H^+$	-13,26
$H_{_cfH2} = H_{_cf^{2-}} + 2H^+$	-12,54
$H_{_chH2} = H_{_ch^{2-}} + 2H^+$	-16,22
$H_{_deH2} = H_{_de^{2-}} + 2H^+$	-11,81
$H_{_dgH2} = H_{_dg^{2-}} + 2H^+$	-15,49
$H_{_(ab,ad,bc,cd)H2} + Pb^{2+} = H_{_(ab,ad,bc,cd)Pb} + 2H^+$	-1,62 Log $K_{MHAA} = 2(\text{Log } K_{MHA})$
$H_{_(ab,ad,bc,cd)H2} + Zn^{2+} = H_{_(ab,ad,bc,cd)Zn} + 2H^+$	-3,40
$H_{_(ab,ad,bc,cd)H2} + Ca^{2+} = H_{_(ab,ad,bc,cd)Ca} + 2H^+$	-6,40
$H_{_(af,ah,\dots,de,dg)H2} + Pb^{2+} = H_{_(af,ah,\dots,de,dg)Pb} + 2H^+$	-3,85 Log $K_{MHAB} = \text{Log } K_{MHA} + \text{Log } K_{MHB}$
$H_{_(af,ah,\dots,de,dg)H2} + Zn^{2+} = H_{_(af,ah,\dots,de,dg)Zn} + 2H^+$	-6,60
$H_{_(af,ah,\dots,de,dg)H2} + Ca^{2+} = H_{_(af,ah,\dots,de,dg)Ca} + 2H^+$	-10,20

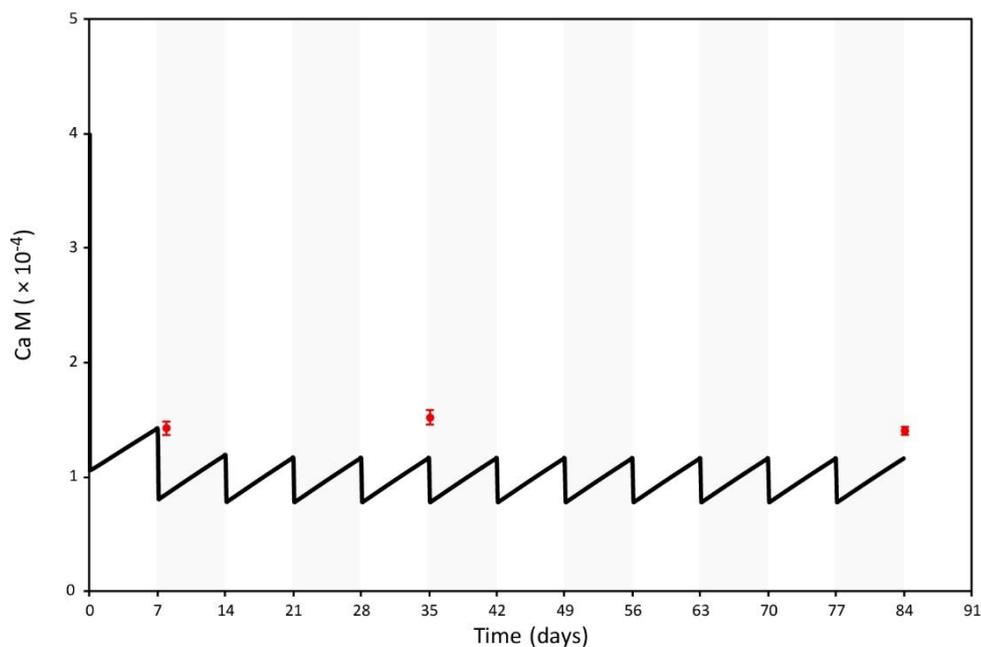


Figure A.2: Évolution en fonction du temps de la concentration de Ca dans le cas de l'expérience de lixiviation avec le tailing sans amendements. Les points rouges correspondent aux données expérimentales (Thouin et al., 2019), et la ligne continue aux valeurs calculées.

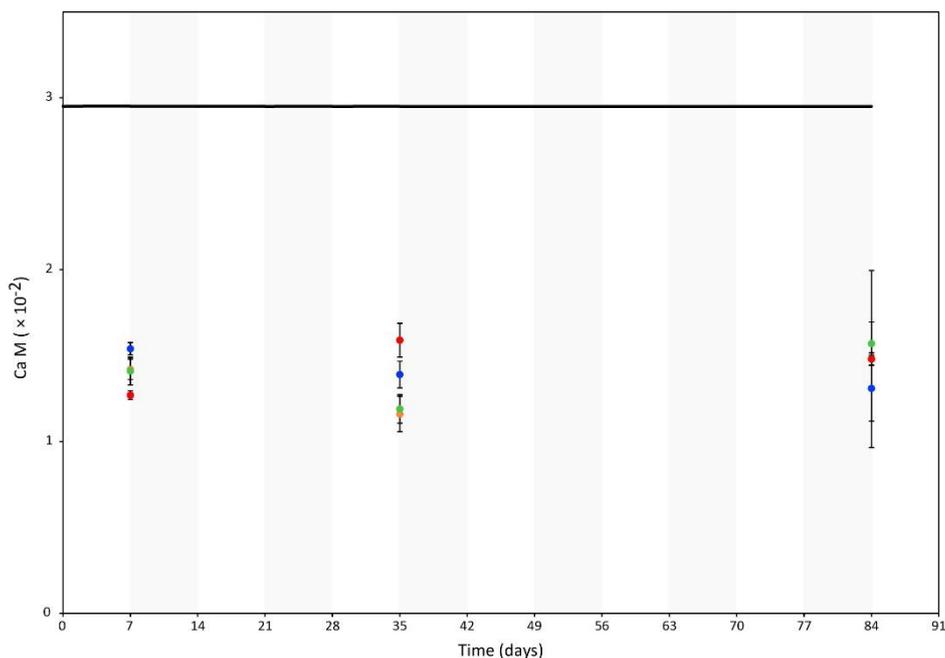


Figure A.3: Évolution avec le temps de la concentration de Ca dans le cas des expériences de lixiviation sur le tailing avec amendements. La ligne continue correspond aux valeurs calculées et les points aux données expérimentales (Thouin et al., 2019) : points oranges pour l'ochre seul, points verts pour l'ochre +0,15 pds% de fumier, points rouges pour l'ochre +1 pds% de fumier et points bleus pour l'ochre +2 pds % de fumier.

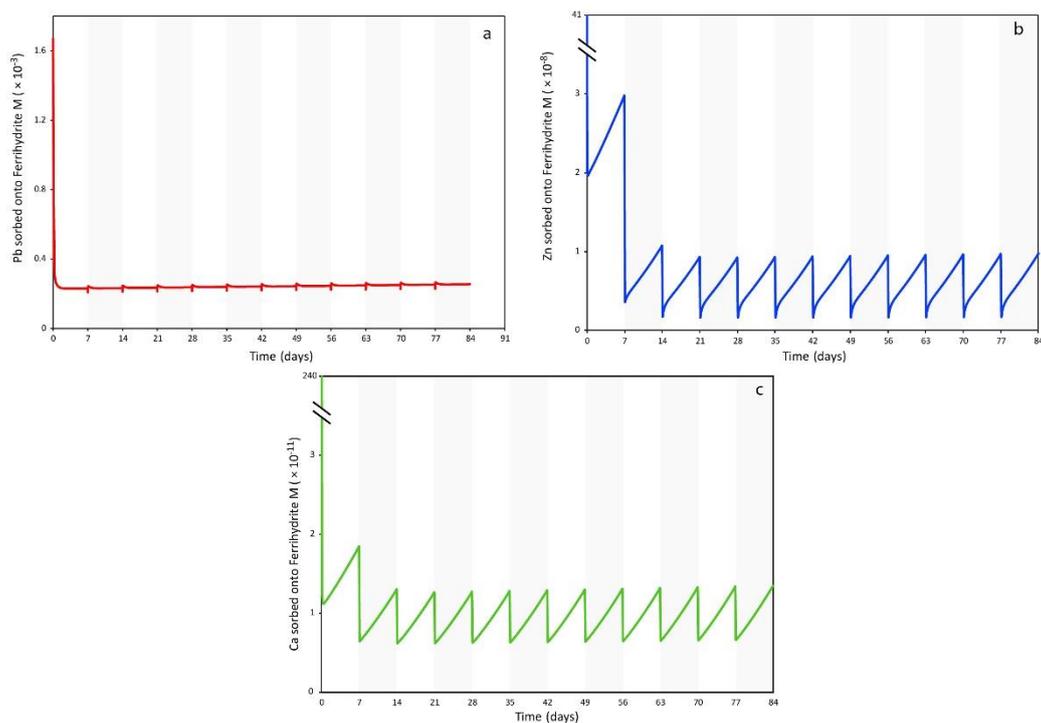


Figure A.4: Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite pendant l'expérience de lixiviation sur le tailing sans amendement (T) : (a) concentration de Pb, (b) concentration de Zn, (c) concentration de Ca.

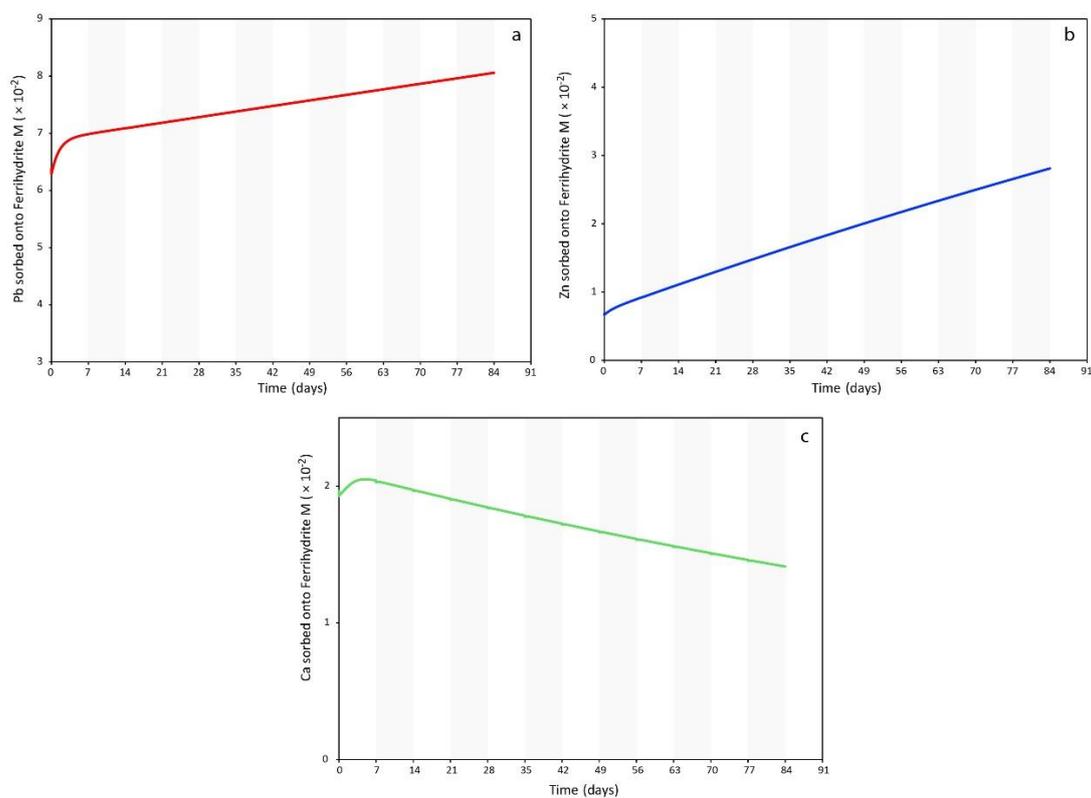


Figure A.5: Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite pendant l'expérience de lixiviation sur le tailing avec ochre (TO) : (a) concentration de Pb, (b) concentration de Zn, (c) concentration de Ca.

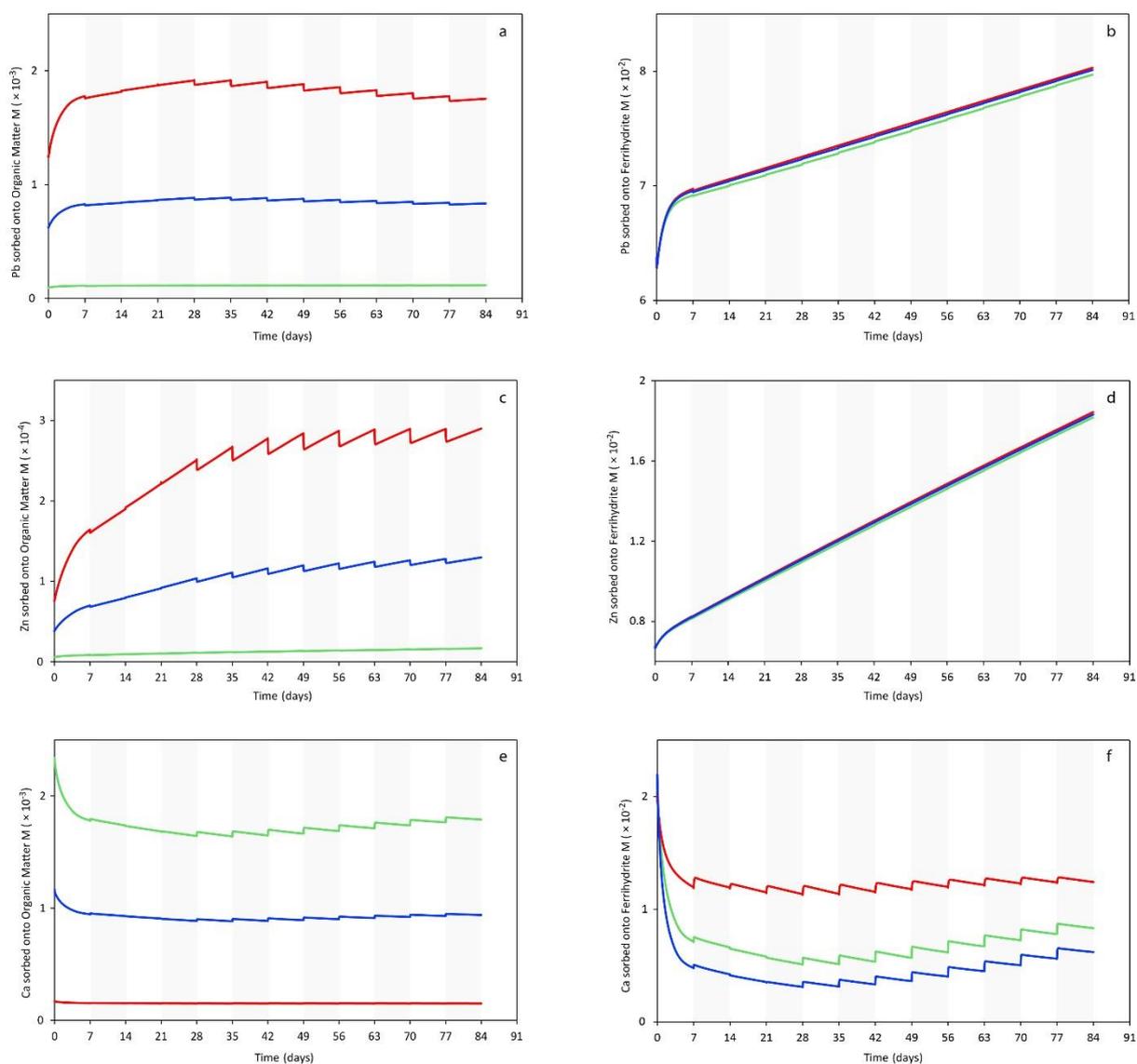


Figure A.6: Modélisation des concentrations de Pb, Zn et Ca sorbés pendant l'expérience de lixiviation pour le tailing amendé avec de l'ochre et du fumier (TOM). Les lignes rouges correspondent à 2 pds% de fumier, les lignes bleues à 1 pds% de fumier et les lignes vertes à 0,15 pds% de fumier.

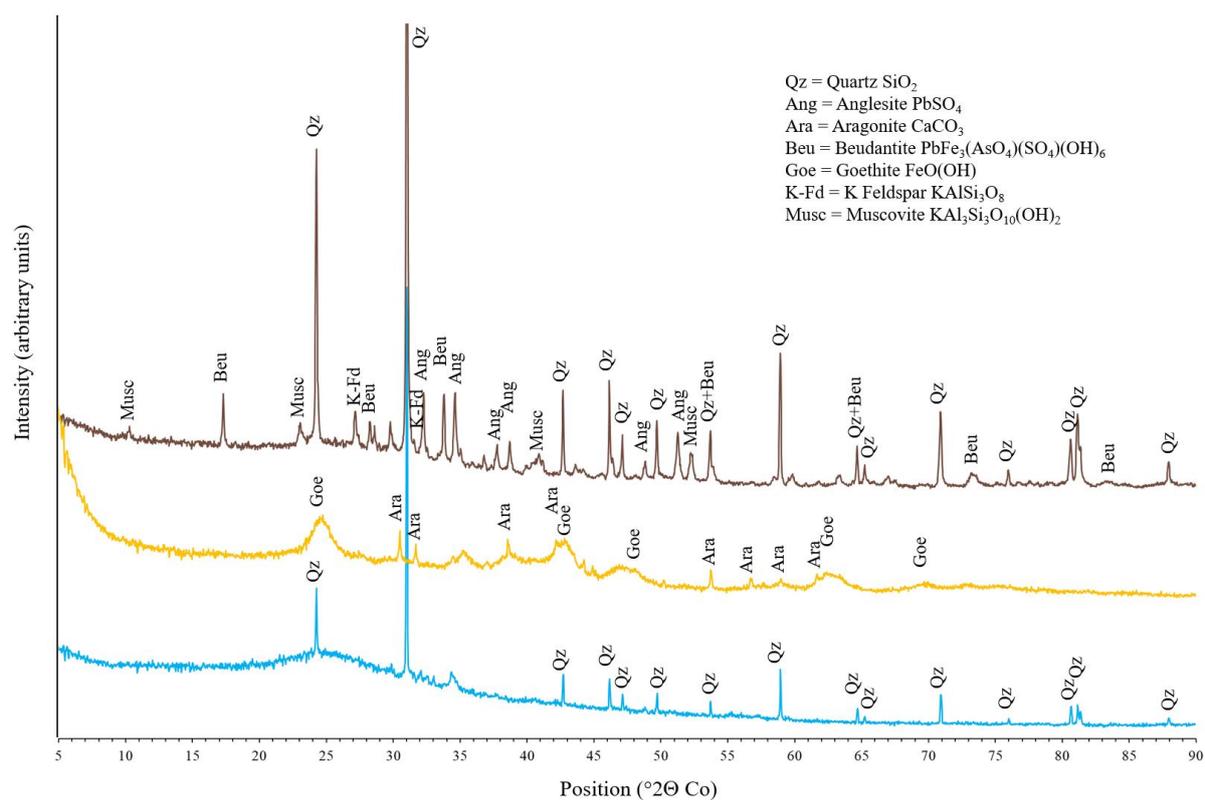


Figure A.7: Diffractogrammes des rayons X du tailing (ligne brune), de l'ochre (ligne jaune) et du fumier (ligne bleue).

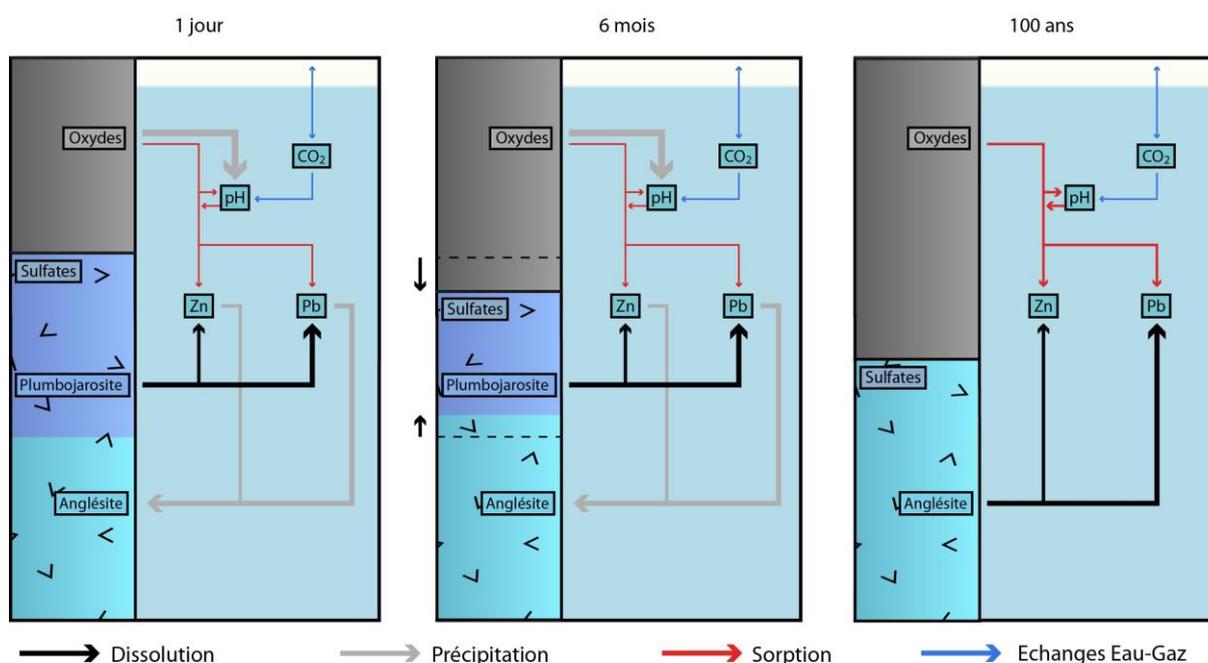
Chapitre 3 - Migration des contaminants métalliques à travers une colonne métrique remplie de résidus miniers: développement d'un modèle de transport réactif

Présentation du Chapitre 3

Migration des contaminants métalliques à travers une colonne métrique remplie de résidus miniers : développement d'un modèle de transport réactif

L'objectif de ce chapitre est de décrire fidèlement les processus de transport des contaminants au sein des tailings, le modèle précédent ne permettant qu'une approximation de ce phénomène. Pour ce faire, le modèle biogéochimique précédemment développé sera couplé avec un modèle d'écoulement et de transport de solutés. Ce travail repose sur les expériences de lixiviation en mésocosme (colonne métrique instrumentée) réalisées par Thouin et al. (soumis) dans le cadre du projet de recherche Phytoselect (coordinatrice Lydie Le Forestier, financement Région Centre-Val de Loire, 2017-2021). L'instrumentation au sein de la colonne (prélèvement, mesure de la teneur en eau) ainsi que la mesure précise des flux en sortie, ont permis la construction d'un modèle de transport réactif (RTM). L'expérience de lixiviation est divisée en deux périodes : premièrement une lixiviation d'une durée de 6 mois sur un tailing non amendé, puis une période de 11 mois avec apport d'amendements et de plantes. Ce chapitre se consacre à simuler la première période de l'expérience et est écrit sous la forme d'un article.

Résumé graphique. Evolution de l'assemblage minéralogique au cours du temps dans le mésocosme et de l'impact des processus géochimiques associés sur les principaux paramètres modélisés (pH, Pb, Zn). Les processus sont indiqués par des flèches colorées, tandis que l'ampleur des processus est représentée par l'épaisseur des flèches.



Résumé

Les résidus miniers abandonnés sont un problème mondial, ces dépôts constituant une source de contamination qui peut entraîner des problèmes sanitaires et/ou environnementaux. Les contaminants métalliques peuvent être présents dans les résidus sous différentes formes géochimiques et sont susceptibles d'être transportés sous l'action de la lixiviation de la surface vers les eaux souterraines sous-jacentes. Malheureusement, le flux d'eau et le bilan massique liés à la lixiviation dans la zone vadose sont encore difficiles à mesurer à l'échelle du terrain, et sont donc mal connus. Pour répondre à ce problème, une expérience récente de lixiviation sur colonne métrique d'une période de 6 mois a été mis en place (Thouin et al., soumis). Cette expérience permet de contrôler de nombreux paramètres (saturation de l'eau, composition chimique, bilan massique, etc.) tout en ayant une échelle spatiale et temporelle plus proche des conditions de terrain que les expériences standards en laboratoire. Une colonne de 70 cm de haut a été remplie de résidus fortement contaminés par le Pb, puis régulièrement arrosée. Les phases les plus réactives contenant du Pb étaient l'anglésite (PbSO_4) et la plumbojarosite $\text{Pb}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. La moitié supérieure était non saturée tandis que la moitié inférieure était maintenue saturée. Des mesures continues des flux d'eau et de la saturation en eau ont été effectuées et les propriétés géochimiques des solutions du sol ont été contrôlées chaque semaine à différents niveaux de la colonne. Le logiciel HP1 a été utilisé pour construire un modèle de transport réactif 1D afin de simuler le devenir et le transport du Pb et du Zn. L'écoulement d'eau à saturation variable a été simulé à l'aide de l'équation de Richards et la forme analytique de van Genuchten a été utilisée pour décrire les propriétés hydrauliques du sol non saturé. Les principaux processus considérés pour simuler le transport réactif étaient : advection-dispersion, équilibre thermodynamique et réactions de dissolution/précipitation contrôlées cinétiquement. Les simulations ont reproduit avec précision la baisse de deux unités de pH mesurée dans la solution porale pendant l'expérience. Cette tendance résulte de la dissolution de plumbojarosite suivie de la précipitation de ferrihydrite. L'augmentation de la concentration de Pb dans la solution du sol induite par la dissolution des phases contenant du Pb a été partiellement contrebalancée par l'absorption de Pb sur l'oxyde de fer nouvellement formé et la précipitation des phases minérales secondaires. Les résultats de cette modélisation pourraient être utilisés pour évaluer le risque potentiel de contamination des eaux souterraines par les résidus miniers.

1. Introduction

L'extraction de métaux via l'activité minière est une pratique ancienne remontant à plusieurs milliers d'années. Cette activité a pris de plus en plus d'importance au cours du temps, notamment lors de la révolution industrielle durant le XIX^{ème} siècle (Harris, 1988). Aujourd'hui l'activité minière représente un secteur primordial pour l'industrie, la production mondiale de certains métaux se chiffre en millions voire milliards de tonnes (Bernhard et Reilly, 2020) avec par exemple : 4,5 Mt de Pb, 13 Mt de Zn ou 2,5 Gt de Fe. Cependant près de 5 Gt de résidus sont associées à ces activités minières (Lu et Wang, 2012). L'évolution des techniques d'extraction ont continuellement évolué permettant d'exploiter des gisements de plus faibles teneurs, ce qui augmente le volume de résidus miniers produits pour une même quantité de métaux extraits. Les résidus miniers (ou tailings) consistent en un mélange hétérogène de fines particules provenant du gisement, de l'encaissant ou du traitement des minerais. La teneur en contaminants métalliques dans ces tailings est considérée comme économiquement non rentable, mais peut potentiellement être importante. Dans le cas des résidus de traitement, des contaminations métalliques peuvent s'ajouter à ceux provenant du gisement. C'est notamment le cas des réactifs utilisés pour la concentration du minerai, comme le sulfate de Zn (Cao and Liu, 2006). Ces contaminants peuvent être dispersés dans l'environnement par des processus éoliens et/ou hydriques, menaçant l'homme et l'environnement (Plumlee and Morman, 2011; Csavina et al., 2012; Atanacković et al., 2013). On dénombre ainsi trois processus majeurs : l'érosion éolienne, l'érosion hydrique et la lixiviation. L'influence de ces processus sur la mobilité des métaux est dépendante de nombreux paramètres comme la pente moyenne du site, la texture du tailings, le couvert végétal ou les conditions climatiques (Chaney and Swift, 1984; Cerdà, 1998; Morbidelli et al., 2018). Les phénomènes d'érosion ont souvent été étudiés dans le cas de transfert de polluant depuis les résidus miniers (Wray, 1998; Martín Duque et al., 2015; Peña-Ortega et al., 2019). Cependant les processus de lixiviation ont reçu moins d'attention, d'autant plus pour les tailings anciens où les flux érosifs sont susceptibles de perdre en intensité, notamment ceux pour lesquels une couverture végétale s'est développée.

Un des paramètres clés contrôlant la mobilité des métaux via des processus de lixiviation est la composition minéralogique du tailing. Or, celle-ci dépend du degré d'altération des minéraux primaires et des cinétiques de précipitation/dissolution des phases secondaires, et donc varie en fonction de l'âge du tailings. Les gisements de minerais métalliques sont souvent accompagnés de phases primaires sulfurés tels que la pyrite (FeS_2), qui se sont formés dans des conditions anoxiques. L'exploitation du gisement entraîne l'excavation de ces minéraux et leur dépôt en surface. L'exposition de la pyrite à l'oxygène de l'atmosphère entraîne sa dissolution par oxydation libérant des H^+ , SO_4^{2-} et Fe(III) en solution, ce dernier précipitant rapidement et ne restant pas en solution. Cet événement d'acidification nommée drainage minier acide (DMA) a lieu généralement dans des tailings récents, où les quantités de sulfures sont encore importantes.

Ils sont alors caractérisés par des conditions acides (pH entre 2 et 5) qui induisent une forte mobilité des métaux en favorisant la désorption de ces éléments ou la dissolution de phases porteuses. Les effets des DMA associés aux tailings récents sur la mobilité des métaux ont largement été discutés dans la littérature (Evangelou and Zhang, 1995; Akcil and Koldas, 2006; Simate and Ndlovu, 2014). L'oxydation va prendre place proche de la surface dans un premier temps, avant de progressivement s'exercer en profondeur. Blowes et Jambor (1990) ont ainsi défini une échelle d'altération des sulfures allant de 0 à 10 permettant d'apprécier l'avancement de l'oxydation du tailing. De 0 à 1, seuls quelques grains de pyrite sont faiblement altérés le long des bords et à une échelle de 10, seules des traces de pyrite subsistent. Un tailing plus ancien avec une altération plus importante présentera une quantité importante de SO_4^{2-} dissous provenant de la dissolution oxydante des sulfures. Cette hausse de la concentration en SO_4^{2-} favorisant les réactions de précipitation de phases minérales secondaires contenant des métaux. Le fer issu de la dissolution des sulfures peut précipiter en oxyde de fer permettant l'adsorption des métaux (McCarty et al., 1998; Moncur et al., 2005; Gemici, 2008). Ainsi, dans les tailings anciens, la mobilité des métaux est susceptible d'être contrôlée par la sorption de ces composés chimiques sur les oxydes de fer et/ou la précipitation/dissolution des phases secondaires, notamment sulfatées. Dans le cas du Pb, des phases porteuses sulfatées telles que l'anglésite ou la plumbojarosite ont été souvent répertoriées dans des tailings anciens (Blowes and Jambor, 1990; Moncur et al., 2005; Hayes et al., 2012; Courtin-Nomade et al., 2016). Des extractions séquentielles réalisées sur des tailings présentant des degrés d'altération différents ont montré que la part du Pb dans la fraction oxydable était moins importante dans les tailings anciens, suggérant une dissolution par oxydation des phases primaires sulfurées (Anju and Banerjee, 2010). Le degré d'altération du tailing, et donc par extension son âge, a un impact important sur la mobilité des métaux. Les processus qui sont valides pour les tailings récents ne le sont pas nécessairement dans le cas de tailings plus anciens. Ainsi, la nature et l'intensité des processus contrôlant la lixiviation des métaux restent incertaines dans le cas des tailings anciens bien que ceux-ci soient majoritairement présents en France.

Plusieurs approches ont été développées afin d'évaluer le comportement des métaux mobilisés par la lixiviation d'un tailing. Une première approche est le recours à des essais de lixiviation en conditions statiques, appelés « batch », permettant de tester l'influence d'une ou plusieurs propriétés (ex : rapport solide/liquide, durée, concentration) selon une gamme de variations connue et maîtrisée (Lee et al., 2012; Guo et al., 2013; Hiller et al., 2016; Akhavan and Golchin, 2021). Cependant, ces protocoles ne rendent pas possible le renouvellement de la solution et les expériences sont généralement de courte durée. L'utilisation de microcosmes de taille centimétrique à décimétrique (colonne, cellule humide) permet de se rapprocher des conditions réelles, notamment en renouvelant la solution permettant ainsi de rendre compte du déséquilibre thermodynamique entre l'eau de recharge et l'assemblage minéralogique (Jurjovec et al., 2002; Hiller et al., 2016, Thouin et al., 2019), mais les échelles temporelle et spatiale de ces protocoles

restent bien inférieures à celles rencontrées sur le terrain. Une autre approche consiste en l'expérimentation *in-situ* offrant un enregistrement direct de la dynamique du système. L'approche la plus courante est l'utilisation de lysimètres disposés sur le site (Shaw et al., 1998; Sand et al., 2007). Cependant plusieurs limites sont inhérentes à ce type d'expérimentation. Sa mise en place peut perturber le sol avoisinant ce qui modifie ses propriétés hydrodynamiques. De plus, ce type d'expériences reste dépendant des conditions météorologiques pour l'apport d'eau, ce qui peut affecter la représentativité des observations. Enfin, le monitoring des données et les prélèvements d'échantillons (liquides et solides) sont plus difficilement réalisables sur site qu'en laboratoire, notamment pour évaluer la variabilité des paramètres en profondeur. Ces différentes approches présentent ainsi chacune des limites nécessitant une lecture critique des résultats obtenus. En effet certaines études ont mis en évidence des différences significatives entre les résultats obtenus sur le terrain et ceux acquis au laboratoire, notamment concernant la vitesse des processus (Banwart et al., 2002; Frostad et al., 2005). Celles-ci peuvent s'expliquer par les variations de certaines propriétés clés entre ces deux approches telles que le ratio solide-liquide ou bien la taille de grains (Evans et al., 2006). L'approche expérimentale en mésocosme à l'échelle métrique représente un compromis pertinent, en permettant d'étudier les processus physiques, chimiques et biologiques contrôlant la lixiviation des métaux à des échelles spatiales et temporelles proches de celles du terrain tout en permettant d'assurer un suivi précis et régulier des flux d'eau et des flux massiques (Thouin et al., 2017, 2018). Cette approche expérimentale est communément basée sur l'utilisation d'une colonne métrique à pluri-métrique permettant de fixer des conditions de recharge et de drainage maîtrisées et de contrôler la proportion entre la zone non-saturée et la zone saturée. De surcroît, ces dispositifs expérimentaux sont équipés de capteurs ou de préleveurs permettant, d'une part, la mesure directe de différentes propriétés physico-chimiques telles que la teneur en eau, la pression hydrostatique ou le pH de la solution porale, et d'autre part, la collecte d'échantillon d'eau porale, de solide ou de gaz dont la composition chimique peut être ensuite analysée. Un autre intérêt de ce protocole est la mesure précise des flux d'eau et de masse entrants et sortants de la colonne permettant de réaliser un bilan hydrique et massique précis. Cependant ce type de protocole expérimental présente également des limites, principalement liées à la difficulté d'identifier et de quantifier les processus contrôlant la lixiviation des métaux au sein de la colonne. De plus, la durée de l'expérience étant limitée (de l'ordre de l'année), la prédiction à long terme du devenir du système est difficilement réalisable, d'où la nécessité d'utiliser d'autres outils afin de lever ces verrous.

Parmi les outils possibles, l'utilisation d'un modèle d'écoulement en condition de saturation variable associé à un modèle de transport réactif (ce couplage correspondant au terme anglais de « Reactive Transport Modeling , RTM ») pour obtenir une approche intégrée du problème est appropriée (Steefel et al., 2005). Les modèles de type RTM impliquent le couplage de deux domaines : d'une part, l'intégration des descriptions mécanistiques des différents processus

physiques et biogéochimiques contrôlant la réactivité globale du système, d'autre part, une description rigoureuse de l'écoulement dans des milieux complexes (milieux poreux variablement saturés) et du transport de solutés. Cette méthode a l'avantage de pouvoir identifier les différents processus (physiques, chimiques et biologiques) mis en jeu mais surtout de rendre compte de leur influence sur une propriété donnée. Au cours de ces 20 dernières années, les modèles RTM ont régulièrement été utilisés pour simuler des données expérimentales afin de mieux comprendre la dynamique des métaux dans les résidus miniers (Jurjovec et al., 2004; Acero et al., 2009; Ouangrawa et al., 2009). Cela permet également de mieux comprendre et quantifier le devenir à long terme du système, en vue d'une meilleure gestion de ces anciens sites miniers (Muniruzzaman et al., 2018). Néanmoins, ces modèles ont été encore peu appliqués pour comprendre la dynamique de la lixiviation des métaux dans le cas de résidus anciens, notamment en prenant en compte le continuum zone non-saturée et zone saturée.

L'objectif de cette étude a ainsi été de comprendre et de quantifier les flux d'eau et les flux de solutés à travers un tailing ancien en présence d'un continuum zone non-saturée-zone saturée. Pour ce faire, un modèle RTM a été construit afin d'interpréter les résultats d'une expérience de lixiviation réalisée à l'échelle métrique. Ce RTM repose sur le couplage d'un modèle géochimique avec un modèle d'écoulement en condition de saturation variable et un modèle de transport de solutés. L'identification des processus et des propriétés du système a pu notamment se baser sur mes travaux antérieurs (Mertz et al., 2021), portant sur des lixiviations en microcosmes réalisées sur le même tailing. L'association d'expérimentation à l'échelle métrique en conditions contrôlées avec une modélisation mécanistique des processus a permis d'avoir une vision précise de la dynamique de lixiviation du Pb et du Zn dans un tailing ancien.

2. Matériel et méthode

2.1) Tailings

Le tailing utilisé provient de la mine de Roure-les-Rosiers du district minier de Pontgibaud (Puy-de-Dôme, France). Il s'agit d'une ancienne mine de plomb argentifère dont l'exploitation a cessé en 1901. Les principales caractéristiques du tailing ont déjà été définies par Thouin et al. (2019), celles-ci sont : une granulométrie majoritairement composée de sable (>90%), un faible taux de matière organique (0,09%) et un assemblage minéralogique principalement composé de quartz et de feldspath (orthose). Le tailing est fortement contaminé en Pb et Zn, comme en attestent les concentrations mesurées dans le solide : 26 432 mg kg⁻¹ Pb et 265 mg kg⁻¹ Zn. Des analyses par diffraction des rayons X ont révélé que les phases sulfatées porteuses de Pb sont principalement l'anglésite PbSO₄ et la plumbojarosite, une forme de beudantite PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆.

2.2) Expérience de lixiviation en mésocosme

Le mésocosme était constitué d'une colonne métrique instrumentée en acier inoxydable (100 cm de diamètre et 115 cm de hauteur), placée dans une pièce à une température constante de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. La colonne a été remplie de 814 kg de tailings homogénéisés de la fraction < 2 cm, représentant une hauteur de 70 cm après sa stabilisation. Trois niveaux (Lv1 : 26,25 cm, Lv2 : 43,75 cm et Lv3 : 61,5 cm, mesurés à partir de la surface du tailing) ont été instrumentés avec des échantillonneurs pour le prélèvement de l'eau interstitielle (Rhizon) et avec des sondes TDR (time domain reflectometry), afin de mesurer l'humidité et la température du sol (Fig. 3.1). La moitié inférieure du mésocosme qui comprend les niveaux Lv2 et Lv3 était toujours à saturation, tandis que la moitié supérieure où se situe Lv1 restait en conditions non-saturées. À la base du mésocosme (niveau noté Lch), une couche de graviers et une membrane géotextile ont été placées afin de retenir les particules fines. Le lixiviat a été collecté et quantifié dans une cuve en acier munie d'une balance en sortie de la colonne permettant d'évaluer les flux d'eau de drainage. Des échantillons d'eau ont également été collectés. Néanmoins, ces lixiviats n'ont pas pu être utilisés dans la présente étude car les connectiques placées à la base de la colonne pour récupérer les flux d'eau ainsi que le gravier non totalement inerte semblent affecter les propriétés géochimiques des eaux collectées.

L'expérimentation a été divisée en 2 périodes distinctes. La première d'une durée de 3 mois a été consacrée à la stabilisation du tailing (t_{-3} mois à t_0). Aucun arrosage n'a été effectué durant le premier mois, au cours des deux derniers mois plusieurs arrosages ont eu lieu correspondant à un total de 71L ajoutés. Au cours de la seconde période, la lixiviation du tailing a été étudiée avec un monitoring pendant 6 mois grâce à un arrosage régulier simulant des précipitations (t_0 à t_6 mois). Cet apport d'eau correspondait à l'ajout de 5,5L d'eau minérale « Mont Roucoux » (dont la composition chimique est présentée dans le Tableau 3.1) et ce, trois fois par semaine. Une description plus détaillée de la structure et des caractéristiques du mésocosme est donnée par Thouin et al. (2017, 2018), tandis que le protocole expérimental sur lequel se base cette étude est décrit plus en détail par Thouin et al. (soumis).

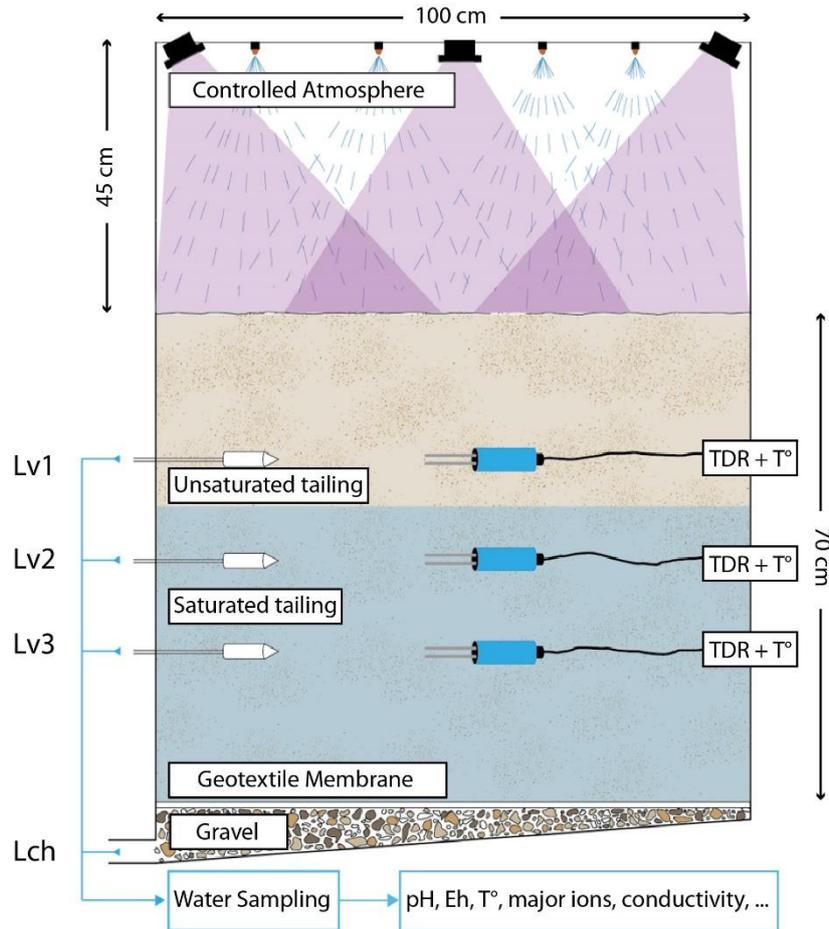


Figure 3.1. Schéma du mésocosme représentant son instrumentation permettant la mesure de la teneur en eau, de la température et du prélèvement de l'eau porale.

2.3) Modèle de transport réactif

Le modèle RTM a été construit en utilisant le code de calcul HP1 (Diederik and Šimůnek, 2005). Ce code de calcul est basé sur le couplage d'HYDRUS-1D (Šimůnek et al., 2008) pour l'écoulement et le transport de solutés en une dimension avec le code géochimique PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013). Les réactions géochimiques prises en compte sont : (1) la spéciation aqueuse des solutés, (2) les réactions de dissolution/précipitation thermocinétiques des phases minérales primaires et secondaires et (3) les réactions de complexation de surface sur les oxydes de fer. La majorité des constantes d'équilibres thermodynamiques utilisées dans le modèle sont issues de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012). La méthodologie employée correspond à celle d'un modèle basé sur une formulation continue des équations décrivant les processus physiques, chimiques et biologiques se déroulant à petite échelle (micro- à nano-métrique). Cette approche implique de moyenniser les propriétés du système au sein d'un volume élémentaire représentatif (Stefel et al., 2005). Le couplage de ces deux codes permet ainsi d'associer un modèle géochimique mécaniste avec un modèle d'écoulement et de transport des solutés dans un milieu variablement saturé.

2.3.1) Conditions initiales

L'expérimentation de lixiviation a été simulée en considérant une colonne en 1 dimension de 70 cm de haut, divisée en 100 cellules, chacune correspondant à un volume élémentaire représentatif. Les conditions initiales de ce modèle ont été configurées afin d'être le plus proche possible de celles utilisées dans les simulations précédentes reproduisant les expériences en microcosmes (Mertz et al., 2021). L'assemblage minéralogique composée d'anorthite, d'anglésite, de plumbojarosite et de ferrihydrite a été déterminé grâce à l'interprétation d'analyses minéralogiques (DRX) et chimiques (attaques totales) associée à des calculs thermodynamiques d'indices de saturation (SI). Cet assemblage ne reflète pas l'entière des minéraux présents dans le tailing mais uniquement la partie réactive, ayant une influence sur la mobilité des métaux. La quantité de chacune de ces phases (Tableau 3.2) a été déterminée grâce aux concentrations totales en Pb, SO_4^{2-} , Zn, Fe et Ca mesurées dans le solide. L'anglésite et la plumbojarosite représentent les phases porteuses de Pb dans le système. Ces minéraux sont également supposés être des phases porteuses de Zn. En effet les analyses minéralogiques tout comme les calculs de SI n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de phases porteuses de Zn dans le système. J'ai ainsi formulé l'hypothèse que le Zn était incorporé dans l'anglésite et la plumbojarosite par substitutions avec le Pb, phénomène déjà observé dans des contextes similaires (Dutrizac, 1984; Bril et al., 2008). Davantage de détails sur la formulation et les implications de cette hypothèse sont apportés dans Mertz et al. (2021). La simulation a été divisée en deux périodes identiques à celles mises en place lors de l'expérimentation. La première période correspond à la phase de stabilisation de $t_{-3\text{mois}}$ à t_0 . La composition chimique de l'eau porale initiale pris en compte dans les simulations ($t_{-3\text{mois}}$) correspond à celle utilisée dans la précédente étude à l'échelle du microcosme (Mertz et al., 2021) (Tableau 3.1). Durant cette première phase, aucun écoulement n'est considéré. Puisqu'aucun monitoring ne fut réalisé au cours de cette période, l'évolution de la géochimie simulée n'a pu être comparée à aucune mesure, ainsi le modèle n'est pas contraint durant cette première phase. À l'issue de cette première phase, la composition chimique de l'eau porale et celle de la phase solide simulée ont été utilisées comme données d'entrée pour les simulations de la phase de lixiviation s'étendant sur 6 mois (de t_0 à $t_{6\text{mois}}$).

Tableau 3.1

Composition chimique de l'eau minérale d'arrosage (Mont Roucous) et de l'eau porale initiale dans le tailing à $t_{-3\text{mois}}$.

	pH	SO_4^{2-} (mol L ⁻¹)	Pb (mol L ⁻¹)	Zn (mol L ⁻¹)	Ca (mol L ⁻¹)
Eau minérale Mont Roucous	6	$3,2 \times 10^{-5}$	--	--	$7,2 \times 10^{-5}$
Eau porale initiale	6	$4,6 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-6}$	4×10^{-4a}

^a Concentration modifiée pour obtenir un SI proche de l'équilibre thermodynamique pour les minéraux initialement présents dans le tailing.

Tableau 3.2

Assemblage minéralogique utilisé dans le modèle à t-3 mois.

Minéraux	Réaction	Log K ^a	Quantité (pds%)	Surface spécifique (cm ² g ⁻¹)
Anorthite	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8 + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	24,224	0,1 ^b	110
Anglésite	$\text{Pb}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{SO}_4 \rightleftharpoons 0,98\text{Pb}^{2+} + 0,02\text{Zn} + \text{SO}_4^{2-}$	-7,848	3,25 ^c	300
Plumbojarosite	$\text{Pb}_{0,455}\text{Zn}_{0,045}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{3+} + 0,455\text{Pb}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 0,045\text{Zn}^{2+}$	11,456	1,4 ^c	720
Ferrihydrite	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3,399	0,1 ^c	4 x 10 ⁵

^a Valeurs de la base de données Thermodem (Blanc et al., 2012)

^b Valeurs ajustées

^c Valeurs estimées via des analyses chimiques

2.3.2) Conditions aux limites

Le modèle d'écoulement a été construit afin de rendre compte, d'une part de l'arrosage imitant des précipitations et d'autre part du drainage à la base de la colonne. Ainsi, une condition de Neumann évoluant au cours du temps a été appliquée. Le flux réel s'infiltrant au sommet de colonne est dépendant : (1) d'un flux entrant lié aux arrosages, (2) d'un flux sortant associé à l'évaporation et à la teneur en eau du sol à l'instant t . Si la quantité de flux entrant dépasse la capacité d'infiltration du sol, une lame d'eau d'une taille maximum de 2 cm se formera au sommet de la colonne. Cette lame d'eau sera infiltrée durant les pas de temps suivants. Une condition de drainage a été fixée à la base de la colonne (condition de Dirichlet). De surcroit, une charge hydraulique constante est considérée afin de conserver les 35 derniers cm du mésocosme à l'état de saturation. Durant la première phase de stabilisation de l'expérimentation (t-3 mois à t₀), un apport d'eau de 71L a été simulé, ce qui correspond à un apport de 9 cm d'eau. Ce dernier a été réparti de manière homogène au cours des deux derniers mois de cette phase. Concernant la phase de lixiviation, trois arrosages de 5,5L d'eau, soit 0,7 cm, sont effectués chaque semaine. De plus, 0,01 cm jour⁻¹ d'évaporation est pris en compte dans la simulation, cette valeur a été ajustée afin de simuler un bilan de flux hydrique cohérent avec celui mesuré.

Dans le cas des conditions aux limites pour le transport de solutés, un flux massique (condition de Neumann) est défini pour chaque soluté présent dans l'eau d'infiltration au sommet de la colonne. Ce flux est calculé en utilisant la composition chimique de l'eau de Mont Roucoux (Tableau 3.1) et le flux hydrique calculé par le modèle. La limite inférieure située à la base de la colonne est définie comme un drainage libre (condition de Dirichlet).

Afin de déterminer le temps de résidence des solutés au sein de la colonne, les simulations ont été faites en considérant la présence d'un traceur non réactif dans l'eau d'arrosage. Les résultats de cette simulation n'ont pu être comparés à des données expérimentales car aucune expérience de traçage n'a été effectuée au cours de l'expérimentation. De surcroit, il n'a pas été possible d'utiliser les mesures réalisées sur le chlore (Cl), élément peu réactif, comme cela peut être

classiquement proposé dans la littérature. En effet, les concentrations en Cl mesurées dans les eaux porales suggèrent la présence de phases minérales contenant du Cl dans le tailing. Les tailings sont des matériaux anthropiques et très hétérogènes, des phases chlorées porteuses de Pb comme la mimétite ont notamment été observées dans des tailings anciens similaires à celui de notre étude (Courtin-Nomade et al., 2016). Les résultats de cette simulation d'essai de traçage ont été utilisés pour définir un temps de transit approximatif des solutés au sein de la colonne.

2.3.3) Ecoulement et transport

L'écoulement de l'eau dans la colonne est considéré comme un écoulement uniforme vertical variablement saturé. Ce phénomène est décrit par l'équation de Richards :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] \quad (3.1)$$

où h est la charge hydraulique (cm), θ la teneur en eau volumétrique ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), K la conductivité hydraulique non-saturée (cm jour^{-1}), t le temps (jour) et z la coordonnée spatiale verticale ($z_{\text{surface}} = 0$, valeur positive vers le haut). Un modèle hydraulique à simple porosité est utilisé, associé aux équations de van Genuchten (1980) afin d'établir la courbe de rétention d'eau, reliant teneur en eau et charge hydraulique :

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m}, & h < 0 \\ \theta_s, & h \geq 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

avec θ_r la teneur en eau résiduelle ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), θ_s la teneur en eau à saturation ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), α (cm^{-1}), n et m des coefficients de forme empirique, sachant que $m = 1 - 1/n$. La conductivité hydraulique non-saturée est définie par sa relation avec la charge hydraulique suivant le modèle de Mualem (1976):

$$K(h) = \begin{cases} K_s Se^l [1 - (1 - Se^{1/m})^m]^2, & h < 0 \\ K_s, & h \geq 0 \end{cases} \quad (3.3)$$

où K_s est la conductivité hydraulique à saturation (cm jour^{-1}), l un paramètre de tortuosité du sol et Se la saturation effective où $Se = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$. Les valeurs des paramètres du modèle hydraulique ont été définies sur la base des propriétés granulométriques du tailing. Les données de Carsel and Parrish (1988) permettent en effet de faire le lien entre texture du sol et paramètres hydrodynamiques, offrant une première approximation des propriétés du système. Le tailing est majoritairement composé de grains dont la taille est comprise entre 2 mm et 20 μm ($\approx 93\%$). Ce dernier a ainsi une texture sableuse selon la classification de l'USDA (United States Department of Agriculture). Les valeurs des paramètres hydrodynamiques pris en compte dans

les simulations sont décrites dans le Tableau 3.3. Certaines de ces valeurs ont ensuite été modifiées afin de respecter le bilan hydrique et les teneurs en eau mesurées aux différentes profondeurs. Le transport des solutés dans un milieu variablement saturé est quant à lui décrit par une équation d'advection-dispersion :

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta \cdot D \frac{\partial C}{\partial z} \right] - q \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.4)$$

avec C la concentration des solutés dans le liquide (mol cm^{-3}), q la vitesse moyenne du fluide dans les pores (cm jour^{-1}) et D le coefficient de dispersion ($\text{cm}^2 \text{ jour}^{-1}$). Le coefficient de dispersion D est égal à $D_L q$ avec D_L la dispersivité longitudinale (cm). Les valeurs des paramètres de transport ont été déterminées afin d'obtenir la meilleure représentation des données mesurées utilisées pour la calibration du modèle (Tableau 3.3). Les processus de diffusion n'ont pas été pris en compte dans les simulations, car ils sont considérés comme négligeables vis-à-vis de la forte conductivité hydraulique résultante de la texture sableuse du tailing.

Tableau 3.3

Paramètres utilisés dans la simulation pour l'écoulement d'eau et le transport des solutés.

Paramètres	θ_r	θ_s^*	α^* (cm^{-1})	n	K_s (cm jour^{-1})	D_L^* (cm)
Valeurs	0,045	0,38	0,1	2,68	712,8	8

* Valeurs ajustées

2.3.4) Processus géochimiques

Le modèle géochimique considéré lors des simulations est composé de deux processus majeurs, à savoir les réactions de complexation de surface sur les oxydes de fer et les réactions thermocinétiques de dissolution/précipitation des phases minérales primaires et secondaires. Les réactions de complexation ont été simulées grâce au modèle de Dzombak and Morel (1990), formalisme développé pour simuler la complexation de surface de cations sur la surface d'oxydes de fer. La sorption de trois éléments a été considérée dans les simulations : Pb et Zn comme contaminants majeurs de notre système, et Ca comme cation majeur le plus important pouvant avoir un rôle de compétition avec les métaux. Ces réactions de complexation peuvent être décrites en utilisant le formalisme générique suivant :

$$S^{z_s}(A_i^{z_i})_{v_i} + v_j A_j^{z_j} = S^{z_s}(A_j^{z_j})_{v_j} + v_i A_i^{z_i} \quad (3.5)$$

avec S l'espèce chimique de surface, z la charge de l'espèce chimique, $A_{i,j}$ les espèces chimiques de l'adsorbat et $v_{i,j}$ les coefficients stœchiométriques. Une description approfondie des réactions de complexation est présentée en annexe (Tableau A.2). La dissolution et la précipitation des

phases minérales du système ont été décrites par une loi cinétique dérivée de la théorie de l'état transitoire (Lasaga, 1981, 1984) :

$$\frac{dm}{dt} = -A \cdot \sum_j \left[k_j e^{\frac{-E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)} f_j(a_{i,j}) g_j(\Delta G_r) \right] \quad (3.6)$$

où dm/dt est la vitesse de réaction en mol s^{-1} , A est la surface du minéral (m^2), k est la constante de vitesse ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), E est l'énergie d'activation (J mol^{-1}), R est la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) et T est la température (K). Le terme $f_j(a_{i,j})$ est sans unité et représente l'activité d'une $i^{\text{ème}}$ espèce chimique aqueuse participant au $j^{\text{ème}}$ processus. Le terme sans unité $g_j(\Delta G_r)$ traduit l'écart à l'équilibre thermodynamique. Les paramètres cinétiques utilisés dans notre simulation sont présentés dans le Tableau A.4 (annexe).

2.4) Analyses statistiques

Les valeurs simulées ont été comparées aux valeurs mesurées en utilisant l'erreur quadratique moyenne normalisée (NRMSE). Cela permet d'évaluer la précision de la prédiction du modèle.

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (p_i - m_i)^2}}{y} \quad (7)$$

avec n l'effectif, p_i les valeurs simulées, m_i les valeurs mesurées et y la moyenne des valeurs mesurées. La normalisation des valeurs permet de comparer efficacement la robustesse du modèle. L'optimisation des paramètres du modèle a été réalisée par essais-erreurs, des méthodes plus poussées d'optimisation telles que PEST étant trop chronophages dans le cadre de cette étude.

3. Résultats

3.1) Bilan de flux et bilan de masse

Les flux cumulés en sortie de colonne qui ont été simulés ont été comparés à ceux mesurés (Fig. 3.2a). Au cours de l'expérience, 401L d'eau de Mont Roucous ont été ajoutés au mésocosme et 388L ont été récupérés en sortie de la colonne ce qui équivaut à une lame d'eau d'approximativement 49,4 cm. Cela a été correctement reproduit par notre simulation : sur les 51,1 cm d'eau ajoutés durant cette période de six mois, 1,7 cm sont évaporés, la lame d'eau en sortie ayant alors une hauteur de 49,4 cm. L'évolution cumulée des flux sortants dans la simulation est linéaire tandis que l'évolution des valeurs mesurées présente de légères variations au cours du temps, cependant le modèle permet de prédire fidèlement ces données (NRMSE = 6,8%). Les teneurs en eau mesurées et simulées aux différents niveaux (Lv1, Lv2, Lv3) sont représentées dans la Fig 3.2.

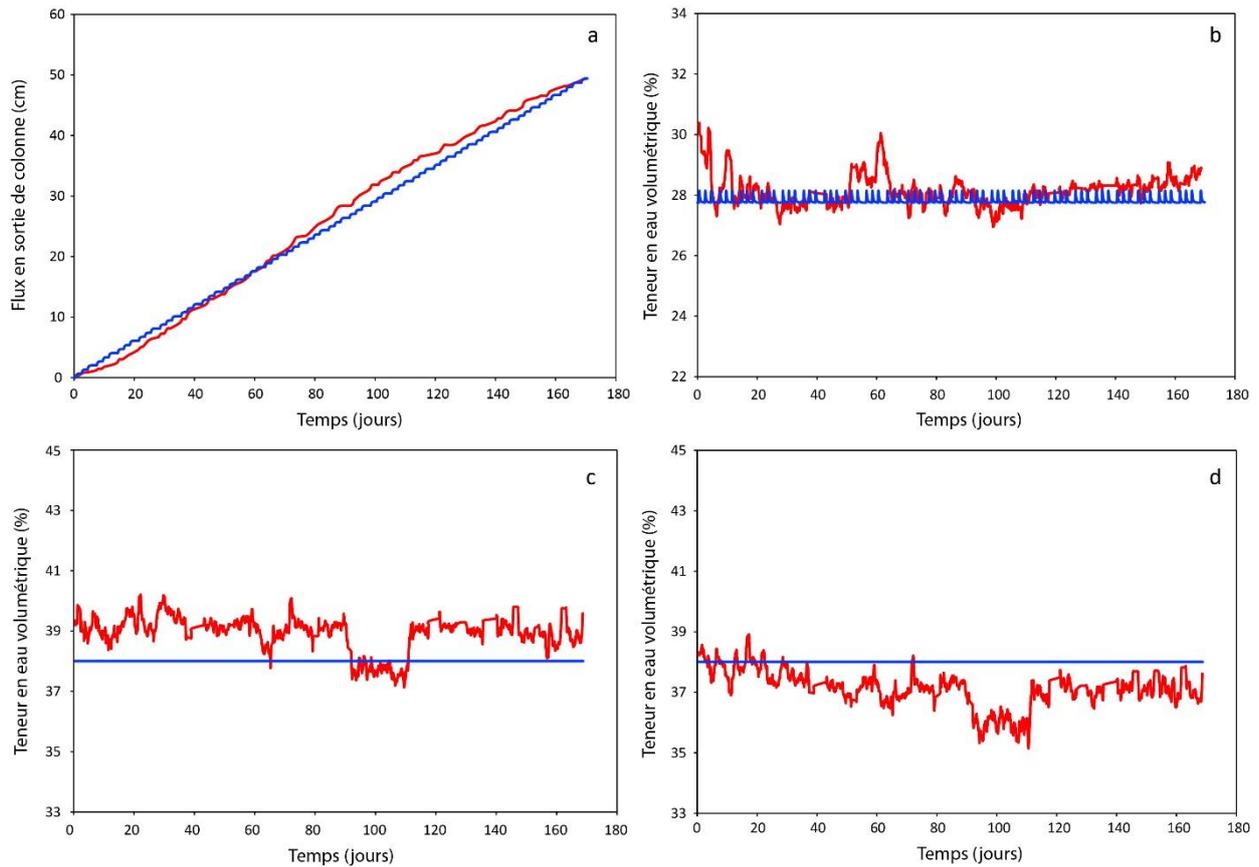


Figure 3.2. Evolution au cours du temps des flux sortants cumulés (a), de la teneur en eau volumétrique aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (c) et Lv3 (d). Les lignes rouges représentent les données mesurées et les lignes bleues les valeurs simulées.

Au niveau Lv1 (zone non saturée), la teneur en eau mesurée est en moyenne de 28,1% avec un écart-type de 1,1%, tandis que celle simulée est en moyenne de 27,83% et varie de 27,75% à 28,15% suivant les cycles d'arrosage. Dans la zone saturée, les teneurs en eau mesurées sont légèrement différentes suivant la profondeur dans cette zone saturée. La teneur en eau est en moyenne de 38,9% à Lv2 avec un écart type de 0,6%, et de 37,1% à Lv3 avec un écart type de 0,6%. En imposant une charge hydraulique dans le modèle pour la zone saturée, la teneur en eau est constante et est égale à 38%. Cette valeur est proche des mesures réalisées lors de l'expérience de lixiviation. Il est également à noter qu'il existe une certaine incertitude dans les mesures fournies par les sondes TDR, expliquant en partie la variabilité observée.

Le calcul du temps de transit des solutés au sein de la colonne lors de l'expérience de lixiviation a été réalisé via les résultats des simulations (Fig. 3.3). On peut ainsi observer que 20 jours sont nécessaires pour qu'une fraction du traceur non réactif, ajouté de manière continue dans l'eau d'arrosage, atteigne le bas de la colonne, et que 6 mois sont requis pour que la concentration en traceur dans l'eau porale à la base de la colonne soit similaire à celle de l'eau d'arrosage. On peut également observer une légère surconcentration dans les 2 premiers cm de la colonne, atteignant un rapport C/C_0 maximal de 1,04. Cela peut être attribué au processus d'évaporation

qui réduit légèrement le volume d'eau présent dans la zone non-saturée, augmentant la concentration des éléments chimiques.

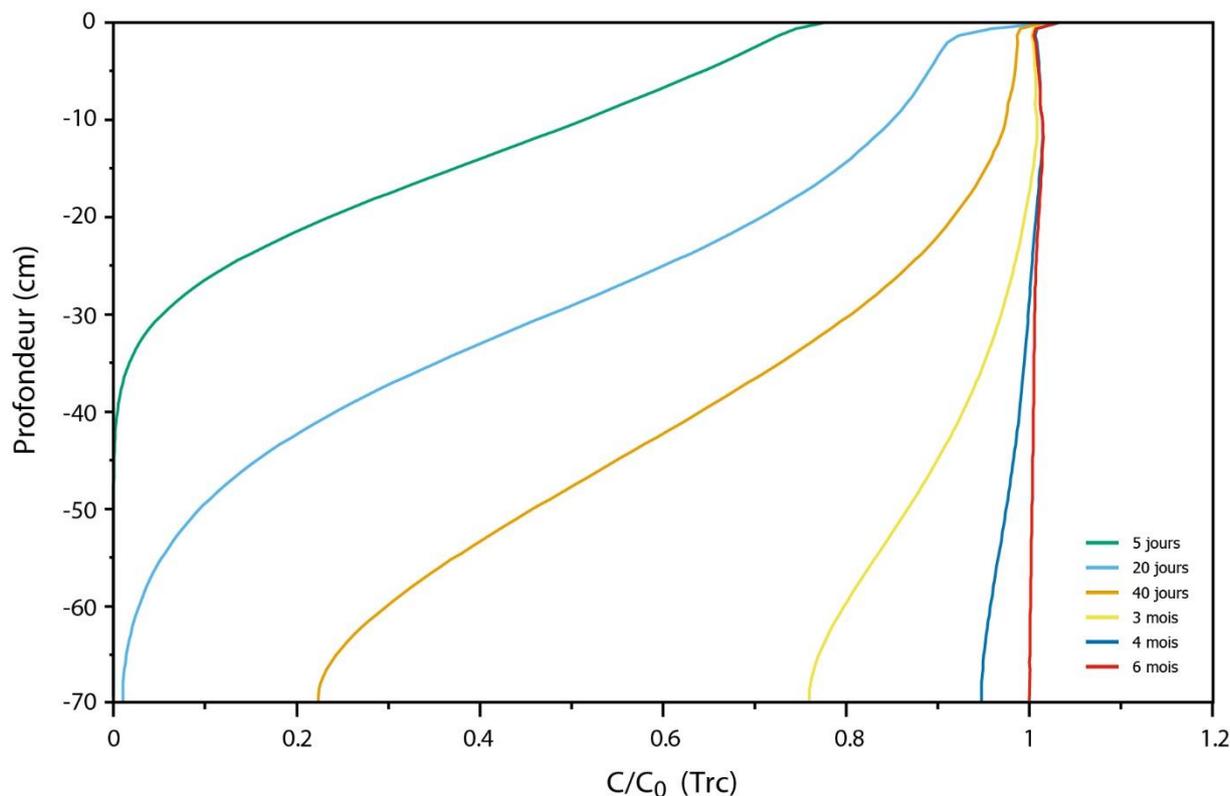


Figure 3.3. Evolution en fonction de la profondeur du rapport C/C_0 du traceur non réactif (Trc), où C est la concentration à un temps donné et C_0 sa concentration initialement présente dans l'eau d'arrosage.

3.2) Evolution des propriétés géochimiques de l'eau porale et de l'assemblage minéralogique.

L'évolution simulée du pH aux différents niveaux est représentée avec les valeurs mesurées sur la Fig. 3.4.a/c/e, et une très bonne adéquation entre les données mesurées et simulées a été observée (NRMSE = 10,4%, 11,1% et 11% pour les niveaux Lv1, Lv2 et Lv3, respectivement). Les valeurs de pH mesurées restent stables aux alentours de 4 au cours des 6 mois avec un pH moyen de $4,08 \pm 0,45$ pour Lv2 et $3,98 \pm 0,36$ pour Lv3. Les valeurs mesurées de pH sont un peu plus importantes pour Lv1 avec des valeurs allant jusqu'à 5 au cours des 40 premiers jours de l'expérience, le pH moyen étant de $4,32 \pm 0,45$. Les valeurs de pH simulées sont constantes aux alentours de 4, une très légère hausse du pH est cependant observée en profondeur au bout de 6 mois, avec un pH de 4,17, 4,20 et 4,23 pour les niveaux Lv1, Lv2 et Lv3 respectivement.

L'évolution modélisée de la concentration en Pb a été comparée aux valeurs mesurées (Fig. 3.4.b/d/f), les simulations correspondent correctement aux données (NRMSE = 12,9%, 23,2% et 24,8% pour Lv1, Lv2 et Lv3 respectivement). Les concentrations mesurées de Pb présentent

une dynamique similaire à chaque profondeur, à savoir une légère diminution au cours du temps passant d'approximativement $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

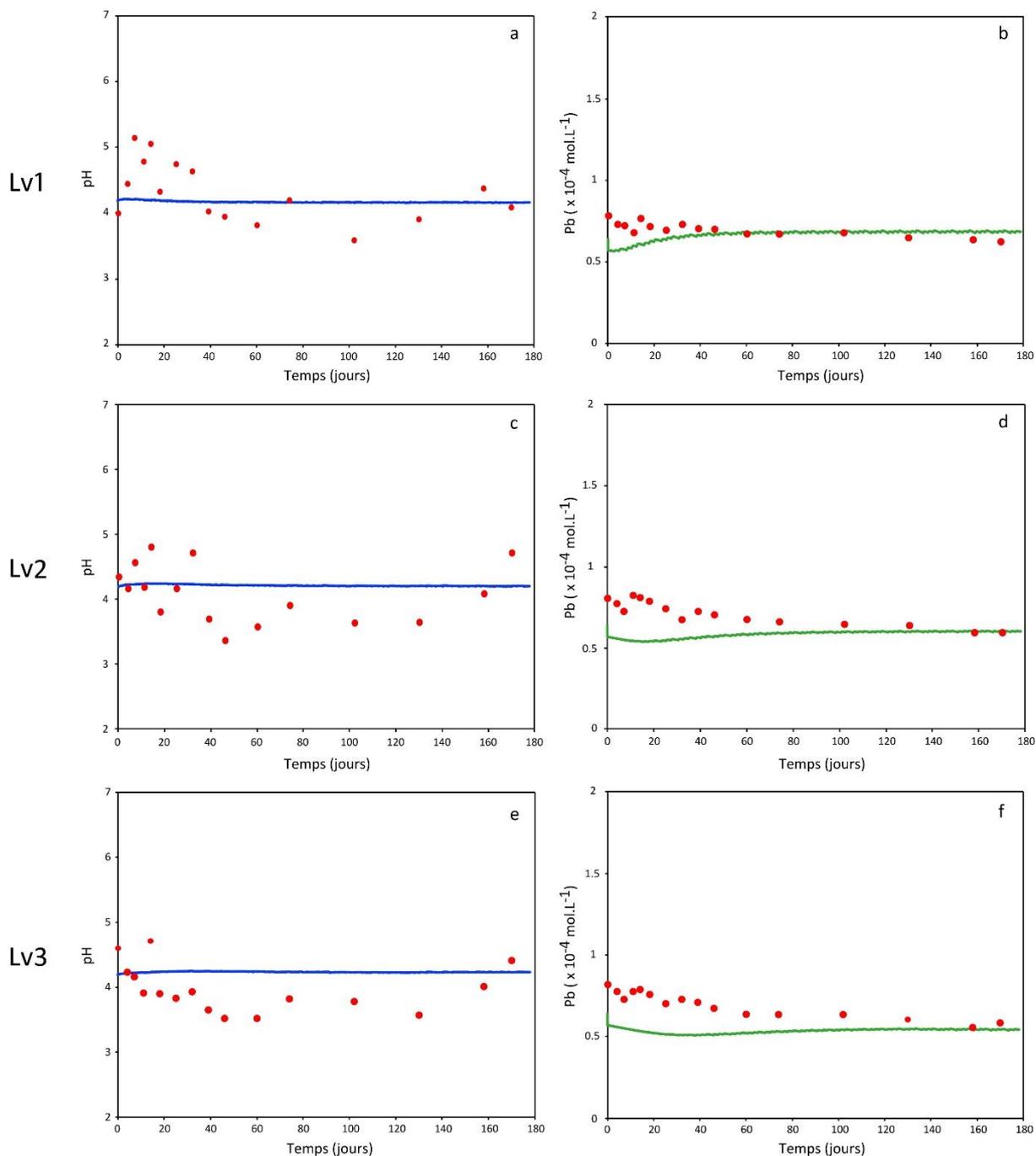


Figure 3.4. Evolution avec le temps du pH aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (c) et Lv3 (e), et de la concentration de Pb en solution aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (d) et Lv3 (f). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.

Dans le cas des valeurs modélisées, une diminution de la concentration de 11% est observée dans les premières heures de la simulation, la concentration initiale de $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ chutant à $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Cette valeur va continuer de diminuer légèrement de manière constante

mais pendant des durées plus ou moins longues selon la profondeur. La concentration la plus basse est atteinte au bout de 2,5 jours après le début de l'expérimentation pour Lv1 avec une concentration de $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, à 15 jours pour Lv2 avec une concentration de $5,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et au bout de 35 jours avec une concentration de $5,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour Lv3. Ensuite, les valeurs simulées augmentent jusqu'à atteindre un plateau dont la valeur diminue avec la profondeur : $6,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $5,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour Lv1, Lv2 et Lv3 respectivement.

L'évolution simulée de la concentration de Zn aux différentes profondeurs est comparée aux valeurs mesurées (Fig 3.5.a/b/c). Les valeurs prédites du modèle sont conformes aux valeurs mesurées (NRMSE = 15,7%, 7,6% et 28,3% pour Lv1, Lv2 et Lv3, respectivement). Les concentrations mesurées de Zn aux différentes profondeurs restent constantes aux alentours $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Les valeurs simulées initialement à $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ vont diminuer ou augmenter pour atteindre un plateau dont la valeur augmente légèrement avec la profondeur, atteignant $0,84 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à Lv1, Lv2 et Lv3, respectivement. L'évolution modélisée de la concentration de SO_4^{2-} est représentée avec les valeurs mesurées sur la Fig 3.5.d/e/f. Le modèle permet de reproduire plutôt fidèlement les concentrations mesurées (NRMSE = 39,7%, 45,5% pour Lv1 et Lv2 respectivement), hormis pour Lv3 avec une NRMSE élevée de 81,2%. Les données mesurées ne présentent pas de dynamique claire, bien que la moyenne des concentrations évolue de $3,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à $3,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ suivant la profondeur, l'écart-type moyen est de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ indiquant une dispersion importante des valeurs et ce principalement au cours des 40 premiers jours.

Dans le cas des valeurs prédites, comme pour le Zn, la concentration en SO_4^{2-} va diminuer ou augmenter pour atteindre une asymptote dont la valeur augmente en profondeur, avec $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $4,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $5,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pour Lv1, Lv2 et Lv3, respectivement. Enfin, concernant l'évolution de la concentration en Ca, la simulation a correctement prédit les concentrations mesurées (NRMSE = 25,9%, 37,3% et 42% pour Lv1, Lv2 et Lv3, respectivement (Fig. 3.5.g/h/i)). Les valeurs mesurées de Ca ne présentent pas de dynamique claire en raison notamment du plus faible nombre de données et de leur dispersion. Néanmoins, les moyennes des valeurs à chaque niveau sont proches avec $1,45 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $1,22 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. L'évolution du Ca dans les simulations présente un comportement similaire au Zn et au SO_4^{2-} avec une asymptote et une légère augmentation en profondeur, donnant une concentration de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1,43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $1,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pour Lv1, Lv2 et Lv3 respectivement.

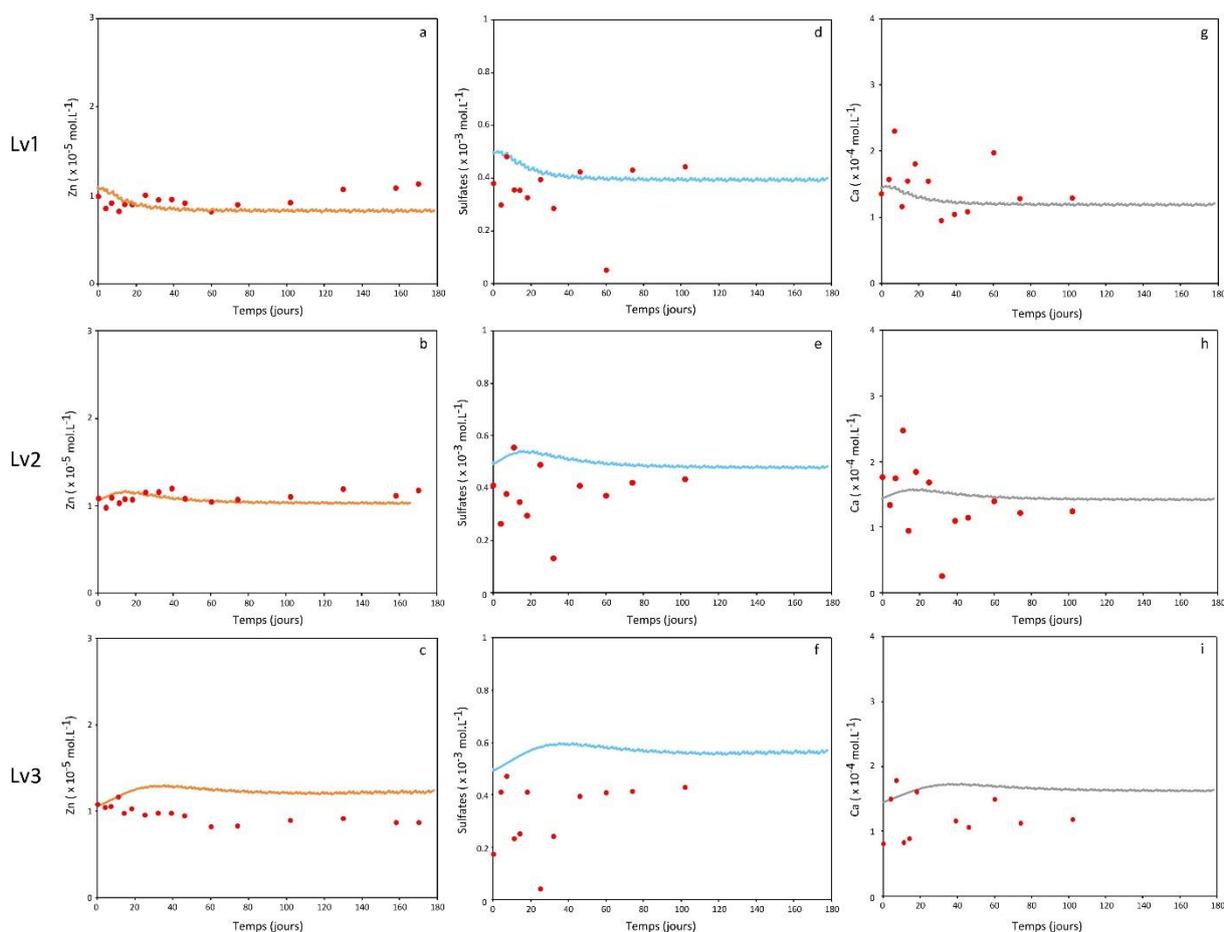


Figure 3.5. Evolution avec le temps de la concentration de Zn aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (b) et Lv3 (c), de SO_4^{2-} aux niveaux Lv1 (d), Lv2 (e) et Lv3 (f), et de Ca aux niveaux Lv1 (g), Lv2 (h) et Lv3 (i). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.

L'évolution des phases minérales les plus réactives du système (plumbojarosite, anglésite, ferrihydrite et anorthite) au cours de la simulation est présentée sur la Fig. 3.6. La plumbojarosite ne cesse de se dissoudre au cours de la simulation mais à des vitesses différentes suivant la profondeur. Cette dissolution est assez lente et uniforme dans la majeure partie de la colonne, résultant en la dissolution au bout de 6 mois de 0,5% de la quantité de plumbojarosite initialement présente (1,4 pds%). Cependant cette dissolution augmente dans les 10 premiers cm de la colonne atteignant une déplétion maximum de 4,7% de la plumbojarosite au niveau de la surface après 6 mois de simulation. L'évolution de la ferrihydrite est similaire à celle de la plumbojarosite mais de manière opposée. En effet, seule une réaction de précipitation affecte ce minéral au sein de la colonne à des vitesses différentes selon la profondeur. Au bout de 6 mois, la quantité de ferrihydrite augmente de 3,5% entre 10 et 70 cm de profondeur et atteint une augmentation maximum de 25% au sommet de la colonne (soit de 0,11 à 0,14 pds%). L'évolution de l'anglésite présente deux comportements opposés suivant la profondeur. De 0 à 2,5 cm de profondeur, l'anglésite est partiellement dissoute tandis que de 2,5 à 70 cm elle

précipite très légèrement ; à 2,5 cm la quantité d'anglésite reste ainsi constante dans le temps, à une teneur de 3,25 pds%.

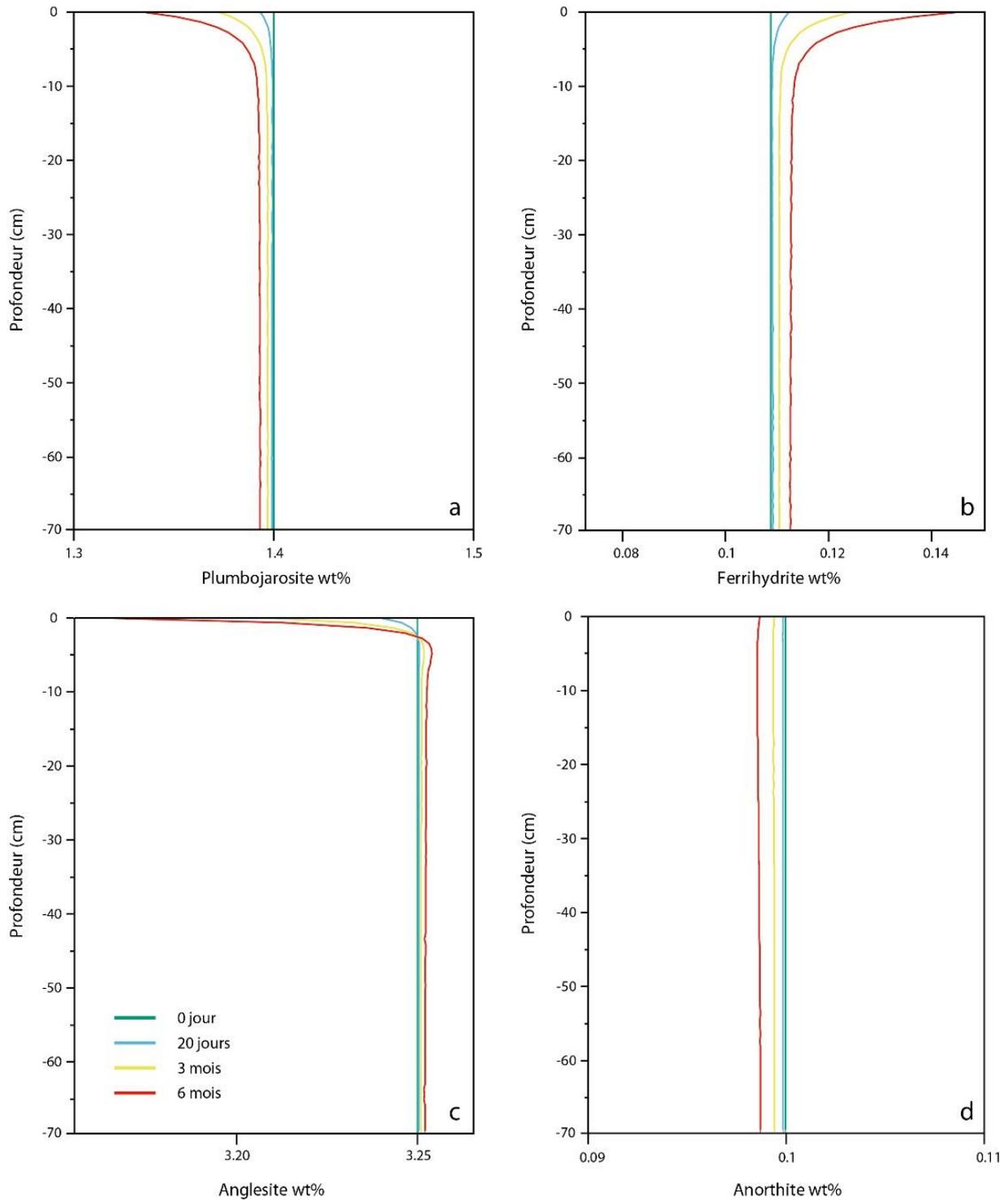


Figure 3.6. Evolution suivant la profondeur de la quantité des phases minérales présentes dans le tailing : plumbojarosite (a), ferrihydrite (b), anglésite (c) et anorthite (d).

La vitesse de dissolution est plus importante que la vitesse de précipitation. En effet, au bout de 6 mois un maximum de 2,7% d'anglésite a été dissous à la surface, tandis que la précipitation,

plus uniforme au sein de la colonne, résulte en l'augmentation de seulement 0,07% de la quantité d'anglésite. Enfin l'évolution de l'anorthite se traduit par une faible dissolution uniforme au sein de la colonne, résultant en la dissolution de 1,4% de la quantité d'anorthite initialement présente (0,1 pds%).

4. Discussion

4.1) Contrôle des paramètres géochimiques

Les résultats de cette étude permettent de mettre en évidence plusieurs mécanismes qui contrôlent la dynamique du système. Le pH du tailing est maintenu à une valeur proche de 4 (Fig. 3.4a/c/e) en raison de la relation entre plumbojarosite et ferrihydrite. La dissolution de plumbojarosite entraîne la libération d'ions Fe^{3+} en solution qui vont être ensuite incorporés par la ferrihydrite lors de sa précipitation, cette dernière impliquant la libération de protons. Ces réactions de dissolution/précipitation concomitantes (Tableau 3.2) entraînent le maintien d'un environnement acide au sein du tailing. Celui-ci est entretenu par l'arrosage régulier, qui implique le maintien d'un déséquilibre thermodynamique entre l'eau porale et la phase solide. Cette relation entre la plumbojarosite et la ferrihydrite est parfaitement illustrée dans la Fig. 3.6 où les deux minéraux présentent des évolutions opposées. La précipitation de ferrihydrite en réponse à la dissolution de jarosite a déjà été observée dans différentes études (Welch et al., 2008; Elwood Madden et al., 2012) et l'acidification résultante aux alentours de 4 a également été décrite (Smith et al., 2006). L'anorthite va également légèrement agir sur le pH, sa réaction de dissolution consommant des H^+ (Tableau 3.2). Du fait de sa cinétique relativement lente (Palandri and Kharaka, 2004), une légère hausse du pH s'effectue en profondeur (à t_6 mois $\text{Lv1} = 4,17$; $\text{Lv3} = 4,23$), en raison de la déplétion cumulée des protons en profondeur via sa dissolution.

La concentration de Pb en solution va principalement être contrôlée par la dissolution/précipitation des phases porteuses de Pb, à savoir l'anglésite et la plumbojarosite. Lors de l'arrosage, une dilution est réalisée, diminuant la concentration en Pb en solution, ce qui explique la forte dissolution de la plumbojarosite en surface en raison d'un écart à l'équilibre thermodynamique plus important. Cet effet de dissolution plus importante des minéraux en surface a déjà été observé par Pabst et al. (2017) en développant un modèle RTM sur une colonne de tailings. Lorsque que l'eau d'arrosage percole, elle se charge en Pb ce qui ralentit la dissolution de plumbojarosite et de l'anglésite. À partir de 2,5 cm de profondeur la concentration de Pb en solution est suffisamment importante pour que celle-ci soit sursaturée vis-à-vis de l'anglésite qui va alors se mettre à précipiter (Fig. 3.6c). Plusieurs études ont rapporté cette dynamique, à savoir que le Pb issu de la plumbojarosite peut être incorporé dans l'anglésite (Smith et al., 2006; Lu and Wang, 2012). La baisse initiale de 11% intervenant dans les premières heures de la simulation peut être directement reliée à la précipitation d'anglésite, l'eau porale étant légèrement sursaturée au début de la simulation. La concentration en Pb est

alors d'une valeur de $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et est commune aux différents niveaux de profondeur. L'évolution de la concentration en Pb est ensuite définie par une diminution plus faible avant d'augmenter et d'atteindre une asymptote. Plusieurs propriétés caractérisent ce plateau : la durée nécessaire pour l'atteindre, sa valeur absolue à une profondeur donnée et l'écart entre les différentes profondeurs. La première propriété est due à la différence de temps que met l'eau d'arrosage pour atteindre Lv1 ou Lv3, retardant ainsi la mise en place d'un état métastable dans le bas de la colonne. La valeur du plateau à une certaine profondeur est due au pH de la solution. En effet, le pH va conditionner la quantité de Pb adsorbé sur les oxydes de fer. Une fois que la colonne atteint un état métastable, un pH plus élevé entraînera une baisse de la concentration de Pb en solution. Le pH est notamment contrôlé par la dissolution de l'anorthite. Cet effet reste néanmoins mineur et le Pb reste contrôlé principalement par la dissolution des phases porteuses de Pb. En effet, l'écart de concentration de Pb entre les différents niveaux est dû à une précipitation de l'anglésite plus importante que la dissolution de plumbojarosite. Cet effet est notable à une profondeur supérieure à 2,5 cm, le Pb tend à être incorporé dans l'anglésite ce qui diminue sa concentration en solution. Cet effet est notamment renforcé par la présence d'une plus grande proportion de Pb dans l'anglésite que dans la plumbojarosite. La vitesse de réaction de ces processus étant relativement rapide, cette diminution du Pb est alors principalement gouvernée par des phénomènes thermodynamiques.

Dans le cas du Zn, le comportement vis-à-vis du pH est différent, en effet la quantité de Zn adsorbée sur les oxydes de fer est négligeable (Fig A.8). La mobilité du Zn est ainsi uniquement contrôlée par ses phases porteuses à savoir l'anglésite et la plumbojarosite. Contrairement au Pb, la quantité de Zn présente dans la plumbojarosite est plus importante que celle présente dans l'anglésite (Tableau 3.2). Ainsi la quantité de Zn libérée par la plumbojarosite est supérieure à celle incorporée par l'anglésite, résultant en une hausse de la concentration de Zn en solution suivant la profondeur (Fig. 3.5a/b/c). Ce processus est similaire pour le SO_4^{2-} , dont la concentration augmente également en profondeur (Fig. 3.5d/e/f). Enfin l'évolution du Ca est uniquement contrôlée par la dissolution de l'anorthite (Fig. 3.6d). La dissolution cinétique de ce minéral est lente et ne peut atteindre l'équilibre thermodynamique, la solution se charge ainsi en Ca le long de la colonne en raison de sa dissolution constante.

4.2) Validité des processus

Une des questions importantes dans le domaine des RTM est la cohérence des processus à travers les différentes échelles spatiales (porale, centimétrique, métrique,...) (Steeffel et al., 2005, 2015). Dans le cas de notre étude, une continuité des résultats est observée entre les simulations réalisées à échelle centimétrique à partir des expérimentations en microcosmes (Mertz et al., 2021) et celles réalisées à échelle métrique à partir de l'expérience en mésocosme. Les paramètres décrivant les processus géochimiques ont été retranscrits de manière identique entre les deux modèles, hormis pour la surface de l'anorthite qui a été légèrement modifiée par

rapport au modèle précédent (0,011 au lieu de 0,014 m² g⁻¹), afin d'obtenir la meilleure adéquation données/modèle possible. Cette variation mineure peut être expliquée par une compaction différente de la phase solide entre les deux expérimentations. L'anorthite étant le seul minéral dont la réaction de dissolution/précipitation est fortement contrôlée par sa cinétique, l'eau porale est en effet toujours sous-saturée vis-à-vis de ce minéral dans les conditions de l'expérimentation. Ainsi, une légère modification de sa surface disponible peut potentiellement influencer le système.

La comparaison entre les simulations faites pour les expérimentations en microcosme et celles faites pour les expérimentations en mésocosme montrent que les paramètres utilisés pour décrire les réactions géochimiques ont des valeurs comparables. Ceci suggère que l'intensité des réactions géochimiques est comparable aux deux échelles. Il semble possible de proposer que les expérimentations de lixiviation dans les microcosmes menées sur 150g de tailings (Mertz et al., 2021) permettent d'acquérir un jeu de données suffisant pour être utilisable afin d'élaborer un modèle biogéochimique conduisant à la détermination de la nature et de l'intensité des réactions géochimiques contrôlant le devenir du Pb et du Zn dans le tailing de Pontgibaud. Cette hypothèse basée sur une comparaison de simulations conduirait à émettre l'hypothèse que le volume des microcosmes est supérieur au volume élémentaire représentatif, VER, pour le tailing de Pontgibaud, permettant ainsi de se prémunir des problèmes liés à l'hétérogénéité du tailing. Néanmoins, certaines zones d'ombres subsistent, notamment sur la taille des VER dans d'autres types de tailings. En effet la minéralogie prise en compte dans cette étude reste relativement simple, avec quatre phases minérales réactives dans le système et celles-ci sont principalement contrôlées par un équilibre thermodynamique. Un tailing possédant un assemblage minéralogique plus complexe et/ou une limitation cinétique plus importante de sa réactivité, pourraient compliquer la réalisation d'un changement d'échelle.

Dans le cas des travaux précédents sur les microcosmes, le transport était simulé via un modèle simplifié de transport basé sur des mélanges successifs entre l'eau porale et l'eau d'arrosage (Mertz et al., 2021). Ce modèle ne permettait pas de rendre compte de manière précise l'influence des processus d'écoulement et de transport sur la lixiviation des métaux dans le tailing. Le monitoring du mésocosme permet une description précise de l'écoulement et du transport de solutés. Les paramètres permettant de décrire ces processus ont principalement été déterminés sur la base des travaux de Carsel and Parrish (1988), permettant de relier les propriétés hydrodynamiques du tailing selon ses propriétés granulométriques. Afin de décrire correctement les bilans hydriques et de massiques ayant cours dans le mésocosme, certains paramètres ont été ajustés. C'est notamment le cas de la teneur en eau à saturation θ_s ajustée à 0,38. Cette valeur est néanmoins dans la gamme de la classification de Carsel and Parrish (1988), avec une valeur de $0,43 \pm 0,06$ pour les matériaux ayant une texture sableuse comme le tailing. De surcroît, de précédentes études visant à modéliser l'écoulement d'eau dans des matrices sableuses ont utilisé des valeurs similaires pour ce paramètre (Looms et al., 2008;

Zheng et al., 2017; Wang et al., 2018). Le paramètre empirique α a été ajusté à une valeur de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, soit légèrement inférieure à la valeur proposée par Carsel and Parrish ($0,145 \text{ cm}^{-1} \pm 0,029$). Cette valeur est néanmoins plus élevée que celles utilisées par de précédentes études (de $0,03$ à $0,08 \text{ cm}^{-1}$) dans des contextes semblables (Zheng et al., 2017; Wang et al., 2018). Enfin, aucune mesure précise de dispersivité n'ayant pu être effectuée en l'absence d'essai de traçage, les simulations réalisées dans ce chapitre considèrent une valeur de 8 cm . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle retenue par Looms et al. (2008) dans un sol sableux (5 cm). Nos simulations sont caractérisées par l'atteinte d'un plateau des différents paramètres géochimiques au bout d'un certain temps. La valeur de dispersivité influence uniquement la durée nécessaire pour atteindre ce plateau et non sa magnitude. La valeur configurée dans notre simulation résulte d'un compromis entre une bonne représentation des données et une valeur en adéquation avec celles fournies dans la littérature pour des matrices sableuses.

4.3) Apport des RTM dans la gestion des sites miniers

Au cours des 30 dernières années, les RTM se sont imposés comme des outils puissants pour explorer les processus intervenant dans la zone critique (Li et al., 2017). Cela est illustré par l'essor important du nombre d'études portant sur des RTM depuis les années 1990 (Deng et al., 2021). Dans le cas des sites miniers, de nombreuses études ont développé des RTM afin de comprendre et de prédire les effets des DMA sur la mobilité des contaminants métalliques (Walter et al., 1994; Wunderly et al., 1996; Amos et al., 2004; Brookfield et al., 2006; Mayer et al., 2015). La capacité de cette méthode à décrire plus précisément les propriétés du système offre des perspectives prometteuses en termes de gestion de ces sites miniers. En effet, les RTM peuvent être utilisés comme des outils d'ingénierie environnementale, permettant d'évaluer l'efficacité de plusieurs scénarios de remédiation (Runkel and Kimball, 2002). Cependant peu d'approches similaires ont été entreprises pour des tailings anciens où les minéraux primaires sont fortement altérés. Les résultats de notre étude permettent de discuter de l'effet d'un des phénomènes les plus fondamentaux en terme de migration de contaminants, à savoir le rôle de l'atténuation naturelle (Steeffel et al., 2005).

La diminution de la concentration de Pb en solution suivant la profondeur semble aux premiers abords suggérer un effet d'atténuation naturelle. Néanmoins, l'intensité de ce phénomène reste relativement faible et cette atténuation du Pb est contrebalancée par une augmentation de la concentration de Zn en profondeur. De plus, la dynamique du système est relativement stable et cette libération de contaminants dans l'environnement est susceptible de s'étendre sur de longues périodes. En effet, bien que la dissolution de la plumbojarosite soit hétérogène, elle est globalement lente. Il est possible d'extrapoler les résultats obtenus afin d'estimer le devenir à long terme des flux de Pb et de Zn issus du tailing. En prenant en compte la dissolution la plus lente qui intervient sur la majorité de la colonne, on obtient une diminution de la quantité de plumbojarosite de $0,015 \text{ pds\%}$ chaque année. Cela équivaut à une dissolution totale de ce

minéral au bout de 93 ans, mais cela reste une estimation basée sur une extrapolation des simulations au cours des 6 premiers mois et non d'un résultat basé sur des simulations d'une durée aussi longue. Cet évènement résulterait en une remontée du pH en raison de l'arrêt de la libération de Fe, mais pas nécessairement en la diminution des concentrations de Pb ou de Zn. En effet, la dissolution continue de plumbojarosite entrainera une précipitation de l'anglésite, augmentant sa quantité totale déjà conséquente dans le tailing. On peut ainsi estimer sa quantité totale à 3,7 pds% une fois la plumbojarosite totalement dissoute. Sans la libération de Pb de la plumbojarosite, l'anglésite va se dissoudre à son tour pouvant libérer des quantités importantes de Pb et de Zn durant de longues périodes. De plus, un pH moins acide de la solution aurait un effet relativement limité sur la mobilité des métaux, du fait de la faible quantité des sites de sorption disponibles via les oxydes de Fe. Ainsi, bien que difficile à estimer précisément, la libération de contaminants métalliques à travers la lixiviation du tailing semble durable dans le temps. Il n'est ainsi pas possible de s'appuyer sur leur atténuation naturelle dans le cadre d'une entreprise de remédiation.

5. Conclusion

Des données issues d'une expérience de lixiviation dans une colonne métrique (mésocosme) remplie de tailings anciens ont été utilisées comme un jeu de données afin de construire et de valider un modèle RTM. Ce modèle consistait en la combinaison des descriptions mécanistiques des différents processus contrôlant la réactivité du système, d'une description rigoureuse de l'écoulement et du transport de solutés. Les simulations des mesures suggèrent que la dynamique des contaminants métalliques (Pb, Zn) dans les lixiviats est principalement contrôlée par la dissolution/précipitation des phases porteuses telles que l'anglésite et la plumbojarosite. La dynamique de dissolution/précipitation entre l'anglésite et la plumbojarosite fluctue suivant la profondeur, se traduisant par une variabilité des concentrations de Pb et de Zn. Le pH est maintenu à un niveau acide (≈ 4) par la précipitation de ferrihydrite induite par la libération du Fe issu de la dissolution de la plumbojarosite. Ces différentes dynamiques observées à l'échelle métrique sont similaires à celles observées à l'échelle centimétrique. Enfin l'évolution des différentes phases minérales au sein de la colonne au cours des 6 mois de lixiviation nous permet d'estimer le devenir à long-terme du tailing. La dissolution de plumbojarosite est susceptible de se poursuivre pendant environ 93 ans, maintenant des conditions acides et une concentration en Pb élevée dans les lixiviats issus du tailing. Passé cette date, l'anglésite se mettra à son tour à se dissoudre, libérant également de grandes quantités de Pb en solution. Ces estimations mettent en évidence l'inefficacité de l'atténuation naturelle pour un objectif de réhabilitation et ce, même à long-terme. Afin d'immobiliser efficacement ces métaux, une des pistes possibles pour limiter la mobilisation du Pb et du Zn contenus dans le tailing serait alors l'ajout en surface d'amendements inorganiques et/ou organiques. Les RTM nous offrent ainsi un outil précieux dans le cadre de la gestion de ces sites miniers, nous permettant d'évaluer l'évolution de la réactivité du système dans le temps.

Annexes

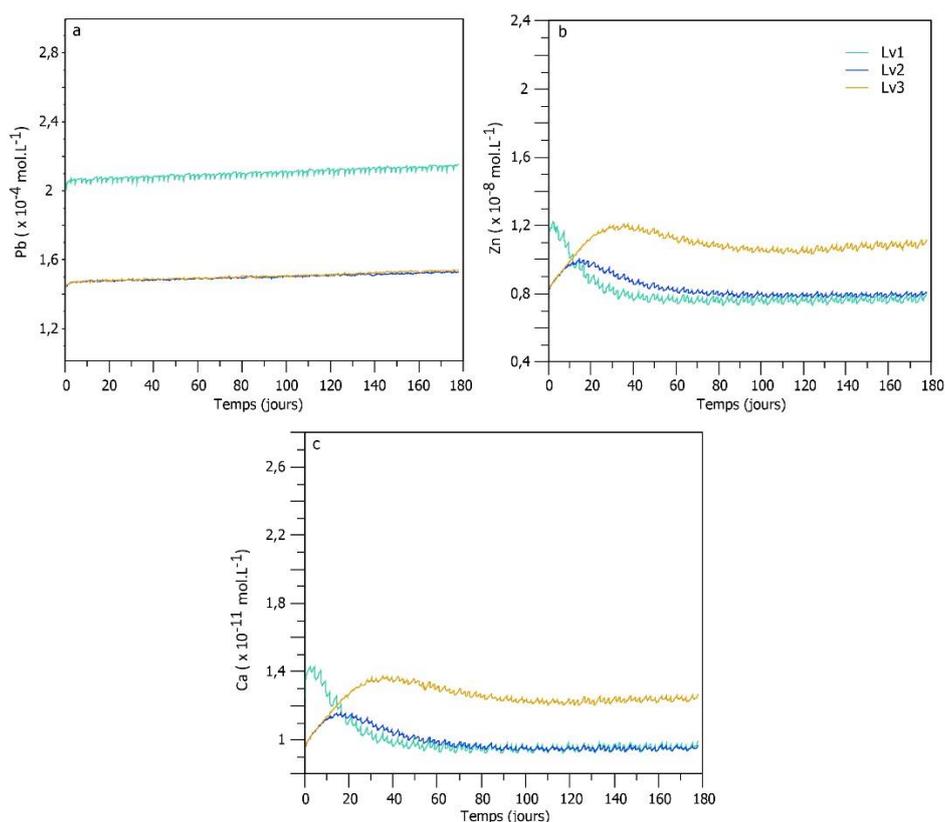


Figure A.8: Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite pendant l'expérience de lixiviation sur le mésocosme au cours des 6 premiers mois : (a) concentration de Pb, (b) concentration de Zn, (c) concentration de Ca.

Tableau A.4

Paramètres cinétiques utilisés pour décrire la dissolution et la précipitation des phases minérales dans les simulations du mésocosme sans amendements (chapitre 3).

Minéraux	Paramètres cinétiques											
	Mécanisme acide				Mécanisme neutre			Mécanisme basique				
	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	n^h	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	n	
Anorthite ^e	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-4}$	16,6	1,41	$6,54 \times 10^{-9}$	$6,54 \times 10^{-10}$	17,8	--	--	--	--	
Anglésite	$8,6 \times 10^{-7*}$	$6,9 \times 10^{-7*}$	31,3 ^d	0,3 ^d	$6,9 \times 10^{-8*}$	$5,2 \times 10^{-8*}$	31,3 ^d	--	--	--	--	
Plumbojarosite*	$2,6 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-5}$	79	0,89	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$	79	$9,5 \times 10^{-10}$	$9,5 \times 10^{-12}$	79	0,39 ^j	
Ferrihydrite*	--	--	--	--	$3,4 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-10}$	86,5	--	--	--	--	

^a Constante de vitesse de dissolution k_{diss} en mol cm⁻² jour⁻¹

^b Constante de vitesse de précipitation k_{pre} en mol cm⁻² jour⁻¹

^c Energie d'activation E en kJ mol⁻¹

^d Valeurs issues de Dove and Czank, 1995

^e Valeurs issues de Palandri and Kharaka, 2004

^h Ordre de réaction n dépendant des H⁺

^j Ordre de réaction n dépendant des OH⁻

* Valeurs ajustées

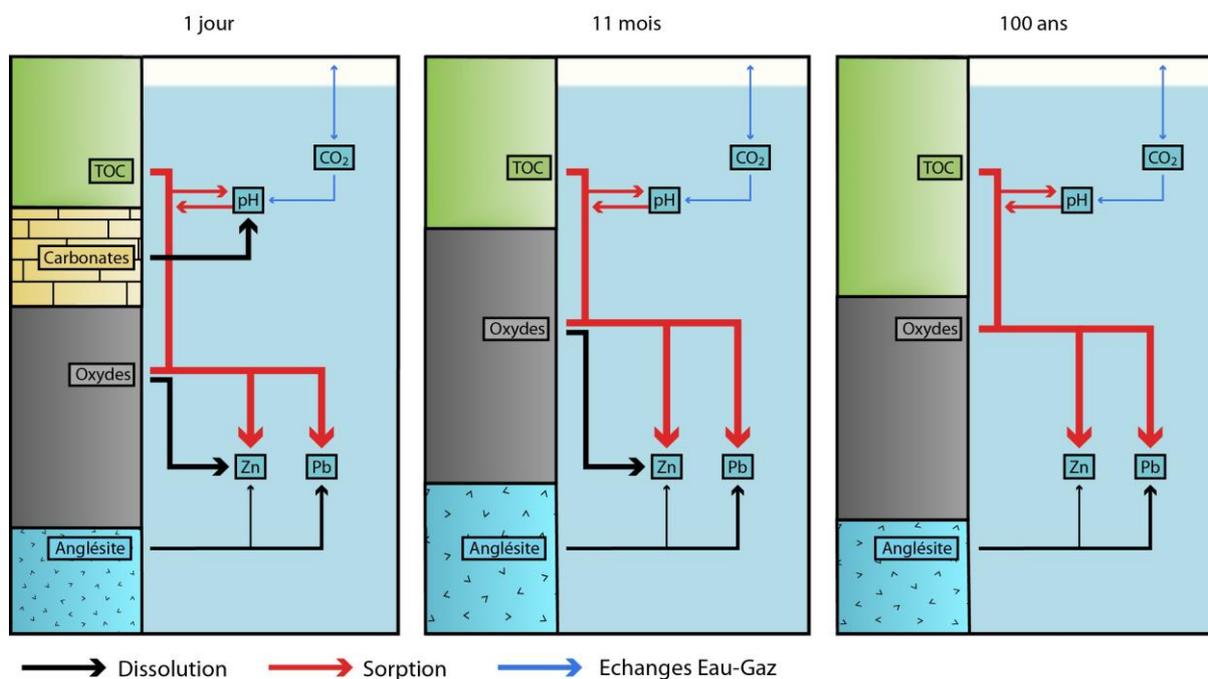
Chapitre 4 : Evaluation de l'efficacité des amendements et des plantes à limiter durablement la mobilité des métaux au sein de résidus miniers anciens

Présentation du Chapitre 4

Evaluation de l'efficacité des amendements et des plantes à limiter durablement la mobilité des métaux au sein de résidus miniers anciens

Ce chapitre est dans la continuité du chapitre précédent qui était consacré à la modélisation du transport de contaminants métalliques à travers une colonne métrique de tailings. Un modèle de transport réactif avait été construit pour interpréter la première période de l'expérience de lixiviation (tailing non amendé) de Thouin et al. (soumis). Dans ce chapitre 4 rédigé sous la forme d'un article, je vais m'intéresser à la seconde période de l'expérience, où des amendements et des plantes ont été apportés dans les 19 premiers cm de la colonne afin d'immobiliser les contaminants métalliques. Le but de ce chapitre est ainsi de comprendre de quelle manière ces apports vont interagir avec ces métaux et d'estimer l'évolution à long terme de la zone amendée de la colonne. Le modèle de transport réactif précédemment décrit sera ainsi mis à jour afin de prendre en compte les modifications du mésocosme.

Résumé graphique. Evolution de l'assemblage minéralogique au cours du temps au sein de la zone amendée de la colonne (19 premiers cm) et de l'impact des processus géochimiques associés sur les principaux paramètres modélisés (pH, Pb, Zn). Les processus sont indiqués par des flèches colorées, tandis que l'ampleur des processus est représentée par l'épaisseur des flèches.



Résumé

L'ajout d'amendements organiques et/ou inorganiques est souvent préconisé afin de stabiliser les résidus miniers et d'atténuer la lixiviation des contaminants. Ils sont aussi nécessaires pour

permettre la croissance des plantes et leur établissement de manière pérenne, le couvert végétal étant un paramètre déterminant dans la lutte contre l'érosion. L'expérience de lixiviation mise en œuvre par Thouin et al. (soumis) visait à évaluer l'efficacité de cette méthode. Cela a consisté en une lixiviation de 11 mois au sein d'une colonne métrique instrumentée remplie de tailings où les 19 premiers cm étaient mélangés avec des amendements, à savoir d'1 pds% d'ochre, 1 pds% de fumier et 1 pds% de biochar. Des graines d'*Agrostis capillaris* ont également été apportées à la surface afin d'étudier la phytostabilisation du tailing. L'instrumentation de la colonne a permis de construire un modèle de transport réactif (RTM) décrivant le devenir des contaminants à la fois dans la zone amendée et la zone non amendée de la colonne. Ce modèle prend en compte l'écoulement de l'eau et le transport des solutés dans un milieu 1D variablement saturé, ainsi que les processus biogéochimiques prédominants. Les résultats de cette étude ont mis en évidence une immobilisation durable du Pb et du Zn dans la zone amendée, principalement en raison de la hausse du pH induite par la dissolution de l'aragonite de l'ochre et l'apport de nombreux sites de sorption (oxydes de Fe, MO). Cependant les plantes présentent un effet mineur sur le contrôle des contaminants métalliques. L'influence de la zone amendée sur la zone non amendée sous-jacente est limitée et temporaire. La dynamique observée dans la zone non amendée converge en effet rapidement vers des conditions similaires à celles observées dans la première période de l'expérience (sans amendement). Ainsi les résultats de cette étude nous montrent que l'effet positif sur la mobilité des métaux observé dans la zone amendée n'est pas généralisable à l'ensemble de la colonne. L'utilisation de RTM suggère ainsi que l'ensemble du volume de résidus miniers doit être traité pour permettre une remédiation complète du site.

1. Introduction

Les activités minières, passées et actuelles, constituent un enjeu environnemental et sociétal majeur au XXI^{ème} siècle, en raison notamment de leur capacité à libérer des contaminants dans l'environnement. En effet un site minier génère des résidus aux différentes étapes de son exploitation. Ces résidus miniers, aussi appelés tailings en anglais, peuvent présenter de fortes teneurs en contaminants métalliques et/ou métalloïdes. L'abandon des sites miniers à la fin de leur exploitation peut ainsi résulter en une dégradation importante des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines avoisinantes (Vareda et al., 2019). Ces enjeux environnementaux ont créé la nécessité de développer des méthodes de remédiation afin de sécuriser les sites et permettre leur réhabilitation. Différentes approches existent pouvant être classées en deux catégories : les méthodes d'élimination de la pollution et les méthodes de stabilisation. Les premières ont pour but d'extraire la pollution du sol. Dans le cas des métaux, les méthodes suivantes ont été élaborées : (1) les méthodes de lavage du sol (Wang et al., 2015), (2) d'électrocinétique (Acar and Alshawabkeh, 1993) ou (3) de phytoextraction (Salt et al., 1998). Ces différentes techniques de dépollution présentent plusieurs limites. En effet, les méthodes de lavage et d'électrocinétique sont coûteuses et difficilement applicables à des sites de grandes tailles, tandis que le processus de phytoextraction est assez lent et présente une efficacité limitée car il ne permet d'agir qu'à la surface du tailing. Une autre solution consiste en l'immobilisation des polluants *via* des méthodes de stabilisation. Une des approches les plus couramment utilisées est l'ajout d'amendements inorganiques ou organiques à la surface du tailing dans le but de réduire la mobilité des métaux en modifiant les conditions biogéochimiques et physiques des tailings (Kumpiene et al., 2008). Un des avantages recherchés de ces différents amendements est leur faible coût, notamment lorsque leur provenance est locale et qu'ils sont des sous-produits d'activités anthropiques tels que des sous-produits d'exploitation minière ou de processus industriels. Ces amendements ont la capacité d'agir de manière directe ou indirecte sur les contaminants métalliques en favorisant les réactions biogéochimiques qui impliquent une immobilisation des contaminants tels que les réactions de complexation, d'adsorption ou de (co)précipitation. Plusieurs types d'amendements organiques et inorganiques ont été étudiés dans la littérature, il a été montré que leur efficacité à immobiliser les contaminants variait suivant le métal considéré (Kumpiene et al., 2008). De surcroît, cet apport permet également la mise en place de conditions pédologiques compatibles avec la croissance d'un couvert végétale conduisant à atténuer très fortement l'intensité des processus d'érosion hydrique et éolien. Une première catégorie correspond aux amendements phosphatés, composés par exemple de minéraux contenant du phosphore comme l'apatite. Dans le cas du Pb et du Zn, ce type d'amendements s'est montré efficace en conduisant la co-précipitation de nouvelles phases phosphorés présentant une faible solubilité (Basta et al., 2001; Hettiarachchi et al., 2001; Fang et al., 2012). Des matériaux alcalins tels que les calcaires ou la chaux sont aussi fréquemment utilisés pour augmenter le pH du sol ce qui favorise la présence de sites de surface chargés

négativement ayant ainsi une plus forte affinité pour les métaux dont les formes dissoutes ont une charge opposée (Brown et al., 2005; Hale et al., 2012), réduisant ainsi la lixiviation de ces contaminants (Pb ou Zn, par exemple). Une autre famille d'amendements inorganiques souvent étudiée correspond aux oxy-hydroxydes de Fe et Mn. L'apport de ces amendements permet d'accroître le nombre de site de surface au sein du tailing amendé, et donc la capacité d'adsorber des métaux, notamment lorsque ceux-ci sont présents sous forme dissoute et ont une charge opposée à celle des sites de surface (Peacock and Rimmer, 2000; Sauvé et al., 2000; Thouin et al., 2019). Concernant les amendements organiques, leur interaction avec les métaux s'effectue par adsorption (i.e. réaction de complexation de surface) ou complexation avec des ligands organiques en phase dissoute. Cependant, ce type d'amendements seul présenterait une efficacité modérée à immobiliser les métaux, dont le Pb ou le Zn, présent dans le tailing (Kumpiene et al., 2008). Les amendements organiques restent néanmoins primordiaux pour permettre la croissance des plantes et leur pérennité, en favorisant l'augmentation de la réserve utile en eau et en permettant la libération progressive de certains éléments minéraux (N, K et P, notamment) essentiels à la croissance et à la survie des plantes. La présence de plantes est un atout majeur pour stabiliser physiquement les tailings grâce à leur système racinaire (Musick et al., 1996; Cerdà, 1998). Ainsi, les tailings phytostabilisés sont moins sensibles à l'érosion éolienne et aux ruissellements de surface, limitant les flux de métaux associés à ces processus vers les différents compartiments de l'environnement. Dans ces conditions, la lixiviation est susceptible de devenir le processus majeur contrôlant les exportations de métaux présents dans les tailings. Néanmoins, l'impact de la phytostabilisation sur le processus de lixiviation des métaux du tailing vers les eaux souterraines reste peu caractérisé. Ainsi, de nombreuses interrogations subsistent quant à la capacité des amendements organiques et inorganiques à stabiliser la structure physique à long terme des tailings anciens et à atténuer les flux de contaminants, dont les métaux, vers les différents compartiments de l'environnement, y compris les eaux souterraines.

La majorité des études consacrées aux effets des amendements sur la mobilité des métaux adoptent une méthodologie basée sur des expérimentations en batch (Basta et al., 2001; Hettiarachchi et al., 2001; Hale et al., 2012) ou bien en colonne à l'échelle centimétrique (Peacock and Rimmer, 2000; Brown et al., 2005; Fang et al., 2012), et sur de courtes durées (quelques jours à quelques mois). Ces échelles spatiales et temporelles sont éloignées des conditions réelles, ce qui constitue une limite indéniable de ces protocoles expérimentaux. Des études plus récentes ont analysé l'influence sur la mobilité des métaux de la présence de plantes (halophytes, herbacées, légumineuses, ...) associées à des amendements à l'échelle du terrain (Pardo et al., 2017; Acosta et al., 2018; Li et al., 2019). Ces travaux permettent de décrire correctement l'évolution de ces tailings phytostabilisés mais sont tributaires des conditions climatiques et des particularités du site d'étude, ce qui rend difficile la réalisation de bilan hydrique et de bilan de masse précis, ceux-ci étant nécessaire pour estimer les flux de métaux

associés au processus de lixiviation. D'autres protocoles se rapprochent des conditions du terrain, tout en permettant un contrôle des conditions expérimentales et un enregistrement précis des données. Il s'agit notamment des expérimentations basées sur des mésocosmes instrumentés à l'échelle métrique (Thouin et al., 2017, 2018). Cette approche présente un bon compromis en permettant d'évaluer l'effet des amendements associés à la présence de plantes sur la lixiviation des métaux à une échelle intermédiaire entre l'échelle centimétrique à décimétrique (batch, colonne) et le terrain. Un des principaux avantages de cette méthode est de pouvoir permettre la réalisation de bilan hydrique et de bilan massique précis ainsi que de permettre un suivi régulier de certaines propriétés physiques, chimiques ou biologiques qui contrôlent ces flux (i.e. teneur en eau ou la composition physico-chimique de l'eau porale à différentes profondeurs). Cependant, ce type d'expérimentation présente également des limites : les durées sont de l'ordre de l'année, ne permettant pas de faire de prédiction sur le long terme (décennies ou siècles) et les réactions biogéochimiques responsables de la mobilité et de la rétention des contaminants métalliques sont difficiles à identifier et quantifier. Afin de surmonter les limitations inhérentes à ces expérimentations, plusieurs approches d'interprétation des données peuvent être mise en œuvre, telles que l'analyse statistique et la modélisation.

Parmi ces approches, on retrouve les modèles de transport réactif (RTM), couplant un modèle d'écoulement en conditions de saturation variable, un modèle de transport et un modèle biogéochimique mécaniste, qui offrent une vision intégrée du système étudié (Steeffel et al., 2005). De nombreuses études ont utilisé cet outil pour décrire la lixiviation des métaux à partir de tailings récents, notamment pour évaluer les flux de drainage minier acide (Jurjovec et al., 2004; Acero et al., 2007; Ouangrawa et al., 2009; Pabst et al., 2017). Cependant ces modèles ont été peu utilisés pour interpréter et simuler les flux hydriques et massiques dans les tailings anciens, d'autant plus lorsque la surface de ceux-ci est modifiée à travers l'apport d'amendements (Craig et al., 2021) et la culture de plante. L'objectif de cette étude est ainsi d'évaluer l'effet de l'apport d'amendements à la surface d'un tailing ancien associé à la croissance de plantes sur la mobilisation par lixiviation de métaux (Pb, Zn) au sein d'une colonne métrique de tailing. Cette dernière a été divisée en trois zones: une zone amendée non saturée en surface, une zone non amendée et non saturée juste au-dessous et une zone non amendée et saturée en profondeur. L'intérêt de ce dispositif a été premièrement d'appréhender l'effet des amendements sur la partie non-amendée sous-jacente mais également celui d'un continuum zone non saturée zone saturée sur la mobilité des métaux. Les données issues de cette expérimentation de lixiviation ont été interprétées et simulées à l'aide d'un modèle RTM se basant sur l'association d'un modèle d'écoulement en condition de saturation variable, d'un modèle de transport des éléments chimique dans la phase dissoute et dans la phase gaz et d'un modèle biogéochimique mécaniste. La configuration des paramètres biogéochimiques s'appuie notamment sur des travaux antérieurs où un modèle biogéochimique mécaniste a été élaboré

pour simuler des expériences de lixiviation sur le même matériel à échelle centimétrique (Mertz et al., 2021).

2. Matériels et Méthodes

2.1) Tailings et amendements

Les tailings prélevés sur le site minier de Pontgibaud, puis tamisés à 2 cm et homogénéisés ont été utilisés pour toutes les expérimentations aux différentes échelles : en microcosmes (Thouin et al., 2019 ; Mertz et al., 2021), en mésocosme sans amendement (chapitre précédent 3) puis avec amendements et plantes (Thouin et al., soumis ; et ce chapitre 4). La nature des tailings est ainsi identique et une description détaillée a été fournie précédemment (voir chapitre 3). Un mélange de trois amendement a été mélangé avec le tailing initial. Le premier amendement utilisé correspond une boue minière composée d'oxy-hydroxydes nommée ochre, préalablement testée en microcosmes (Thouin et al., 2019). Cette boue provient du traitement des eaux d'une mine de charbon dans le sud de la France et est principalement composée de particules fines (2-6 μm). Elle contient 26,12 pds% Fe, 1,47 pds% Zn, 1,39 pds% MinC (carbone minéral), 0,66 pds% COT et 0,69 pds% S (Thouin et al., 2019). Le second amendement utilisé correspond à un fumier de vache collecté dans un établissement agricole près d'Orléans, c'est-à-dire le même amendement organique que celui étudié en microcosmes. Le fumier a été séché doucement à 30°C, broyé dans un mortier et tamisé à 2 mm avant d'être utilisé. Les teneurs des principaux constituants sont de 28,95 pds% COT, 4,51 pds% H, 2,17 pds% MinC, 2,48 pds% N et 0,18 pds% S (Thouin et al., 2019). Enfin, le troisième amendement utilisé correspond à du biochar produit par la pyrolyse lente à 500 °C de la biomasse de bois dur (mélange de chênes, hêtres et charmes), suivie d'un tamisage pour obtenir une taille de particules comprises entre 0,5 et 1 mm (Lebrun et al., 2021).

2.2) Expérience de lixiviation en mésocosme

L'expérimentation de lixiviation avec amendements et plantes a été réalisée dans la continuité de celle décrite dans le chapitre précédent (Thouin et al., soumis ; chapitre 3) avec le mésocosme instrumenté à échelle métrique et l'ajout d'un nouveau niveau instrumenté à 9,5 cm de profondeur, noté Lv1, qui permet le suivi de la zone amendée (Fig. 4.1). En effet, à la fin des 6 mois de la première partie de l'expérience ($t_{6\text{mois}}$), les 19 premiers cm de la colonne ont été prélevés, mélangés de manière homogène avec les amendements (1 pds% d'ochre, 1 pds% de fumier et 1 pds% de biochar) puis replacés au sommet du mésocosme. L'amendement a été suivi par l'ensemencement de 4,1 g de graines d'*Agrostis capillaris* à la surface (0,78 m²) de la zone amendée. Les graines de cette herbacée ont été préalablement prélevées sur le site minier de Pontgibaud d'où proviennent les tailings, il s'agit donc d'une espèce métallicole endémique

primaires et secondaires, (2) des réactions de complexation de surface sur les oxydes de fer et la matière organique (MO), (3) la réaction de dégradation de la MO induite par la respiration microbienne, et (4) le transport des gaz ($\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{O}_{2(\text{g})}$). Les données thermodynamiques utilisées dans le modèle sont principalement issues de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012).

2.3.1) Conditions initiales

L'expérience de lixiviation a été représentée en considérant une colonne en 1D de 70 cm divisée en 100 cellules. Ce maillage est identique à celui utilisé dans le modèle conçu pour simuler l'expérimentation de lixiviation sans amendement (chapitre 3). Néanmoins, le modèle utilisé dans le présent chapitre a pris en compte 2 domaines ayant des caractéristiques géochimiques et hydrodynamiques distinctes : la zone amendée de 0 à 19 cm de profondeur et la zone non-amendée sous-jacente de 19 à 70 cm.

Dans la zone non-amendée, la composition minéralogique et la quantité de chacune des phases minérales ont été établies sur la base des résultats obtenus pour le dernier pas de temps des simulations, i.e. $t_{6\text{mois}}$, réalisées dans le chapitre précédent. Concernant la zone amendée, l'assemblage minéralogique et les quantités de chacune des phases minérales correspondent aux caractéristiques de la zone non-amendée modifiées par l'apport des amendements. Les phases minérales et organiques introduites dans la zone amendée ont déjà été préalablement identifiées sur la base d'hypothèses déjà formulées dans le cas des modèles précédents réalisés pour simuler les expériences en microcosmes (Mertz et al., 2021, chapitre 2).

Brièvement, l'ochre a apporté des oxydes de Fe à l'assemblage minéralogique de la zone amendée. En effet, la teneur importante de Fe présente dans la boue, ainsi que les analyses DRX ont montré la présence d'oxydes de Fe faiblement cristallisés qu'on associe à la ferrihydrite (Tableau 4.1). La quantité de ce minéral a été indexée sur la quantité totale de Fe présente dans la part d'ochre apporté au tailing. De manière similaire, la teneur élevée en Zn dans l'ochre suggère la présence d'une ou de phases porteuses. La présence de zincite a été suspectée grâce aux analyses DRX effectuées sur la boue (Mertz et al., 2021). Cette phase porteuse de Zn a ainsi été prise en compte dans la zone amendée, sa quantité totale se basant sur la teneur totale en Zn dans l'ochre et la proportion de ce dernier dans l'amendement. La troisième phase minérale apportée par l'ochre correspond à l'aragonite, sa présence ayant été identifiée par DRX (Mertz et al., 2021). La quantité mesurée de carbone inorganique a été utilisée pour calculer la quantité d'aragonite dans le système. Enfin les diffractogrammes des rayons X n'ont pas révélé de phases sulfatées dans l'ochre, cependant des concentrations importantes de sulfates ont été mesurées dans les premiers lixiviats des expérimentations en microcosmes (Thouin et al., 2019). Des calculs d'indice de saturation ont permis de mettre en évidence plusieurs minéraux sulfatés proche de l'équilibre tels que le gypse ($\text{SI} = 0,08$). Ce minéral a ainsi été considéré dans la simulation et sa quantité indexée sur les teneurs de soufre total mesurées dans l'ochre en

tenant compte des parts apportées dans le tailing. Dans le cas du fumier, aucune phase minérale, hormis le quartz, n'a été détectée par DRX. Une partie de la matière organique peut se solubiliser libérant du carbone organique en solution. Le carbone organique a donc été considéré dans la simulation et sa quantité fixée suivant la teneur en carbone organique mesurée dans le fumier et la part de fumier apportée dans le tailing (Thouin et al., 2019). Afin d'évaluer l'impact de l'activité microbienne sur la mobilité du Pb et du Zn, la biomasse microbienne a été prise en compte explicitement. De plus, la présence de racines a été prise en compte dans la zone amendée, avec une densité racinaire variant de 0,5 racines cm⁻¹ (sommet de la colonne) à 0 (base de la zone amendée). Ces valeurs de densité racinaire ont été ajustées pour décrire au mieux le bilan hydrique mesuré au cours de l'expérimentation. Ces différentes phases provenant des amendements coexistent ainsi avec les phases minérales également présentes dans la partie non-amendée.

Afin de conserver un bilan de masse cohérent pour les différents éléments chimiques, plusieurs modifications ont toutefois été effectuées. Ainsi, l'apport d'oxy-hydroxydes de Fe par l'ochre a impliqué une déstabilisation très rapide des phases porteuses de Pb et de Zn, impliquant leur dissolution en quelques jours. La majorité du Pb et du Zn ainsi libéré s'est ensuite ré-adsorbé sur les oxy-hydroxydes de Fe. Ainsi, la totalité de la plumbojarosite et une part de l'anglésite ont été assumées dissoutes et le Pb et le Zn ainsi libérés sont en quasi-totalité sorbés sur les d'oxy-hydroxydes de Fe apportés par l'ochre. L'hypothèse est également faite que le SO₄²⁻ issu de la dissolution de l'anglésite et de la plumbojarosite était initialement présent dans l'eau porale. Concernant la composition chimique de l'eau porale, celles calculées à l'issue des simulations réalisées dans le chapitre précédent sont utilisées comme conditions initiales dans chacune des cellules correspondantes. Une composition moyenne est présentée dans le Tableau 4.2. Seule la concentration en SO₄²⁻ est assumée plus élevée dans les cellules de la zone amendée en raison de la dissolution des phases porteuses de Pb et de Zn.

Tableau 4.1

Assemblage minéralogique utilisé pour la zone amendée et la zone non-amendée.

Minéraux	Réaction	Log K	Zone non amendée		Zone amendée	
			Quantité (pds%)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Quantité (pds%)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)
Anorthite	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8 + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	24,224 ^a	0,1 ^b	0,011	0,1 ^b	0,011
Aragonite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	2,014 ^a	--	--	0,1 ^c	7 x 10 ⁻⁴
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,25 ^b	--	--	0,04 ^c	0,5
Anglésite	$\text{Pb}_{0,98}\text{Zn}_{0,02}\text{SO}_4 \rightleftharpoons 0,98\text{Pb}^{2+} + 0,02\text{Zn} + \text{SO}_4^{2-}$	-7,848 ^a	3,25 ^c	3 x 10 ⁻²	2,25 ^c	1 x 10 ⁻³
Plumbojarosite	$\text{Pb}_{0,455}\text{Zn}_{0,045}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{3+} + 0,455\text{Pb}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 0,045\text{Zn}^{2+}$	11,456 ^a	1,39 ^c	7,2 x 10 ⁻²	--	--
Ferrihydrite	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	3,399 ^a	0,1 ^c	40	0,7 ^c	200
Zincite	$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	11,206 ^a	--	--	0,026 ^c	5

^a Valeurs de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012)

^b Valeurs ajustées

^c Valeurs estimées à partir des analyses chimiques

Tableau 4.2

Composition chimique de l'eau minérale d'arrosage (Mont Roucoux) et de l'eau porale initiale dans la zone amendée (0-19 cm) et la zone non amendée (19-70 cm) à $t_{6\text{mois}}$.

	pH	SO ₄ ²⁻ (mol L ⁻¹)	Pb (mol L ⁻¹)	Zn (mol L ⁻¹)	Ca (mol L ⁻¹)
Eau minérale Mont Roucoux	6	3,2 x 10 ⁻⁵	--	--	7,2 x 10 ⁻⁵
Eau porale initiale (0-19cm)	4,2	1 x 10 ⁻²	6,3 x 10 ⁻⁵	9,9 x 10 ⁻⁶	1,3 x 10 ⁻⁴
Eau porale initiale (19-70cm)	4,2	3,9 x 10 ⁻⁴	6,3 x 10 ⁻⁵	9,9 x 10 ⁻⁶	1,3 x 10 ⁻⁴

2.3.2) Conditions aux limites

Le modèle d'écoulement construit pour l'étude des 6 premiers mois de l'expérience est repris dans ce modèle. Les mêmes conditions aux limites sont retenues. Ainsi, une condition de Neumann est appliquée au sommet de la colonne et une condition de Dirichlet à la base de la colonne. La condition au sommet de la colonne permet de prendre en compte la dynamique temporelle des flux entrants (précipitations avec l'arrosage) et des flux sortants (évaporation/transpiration) durant les 11 mois de la simulation ainsi que de l'évolution de la teneur en eau dans la première cellule. Plus précisément, un apport de 5,5L d'eau minérale de Mont Roucoux a été effectué trois fois par semaine durant la totalité de l'expérience, ce qui correspond à un apport de 0,7 cm. Les flux sortants sont représentés par une faible valeur de transpiration fixée à 0,002 cm jour⁻¹. Cette valeur a été ajustée afin d'obtenir la simulation du bilan hydrique la plus en adéquation avec les mesures. A la base de la colonne, la condition au limite retenue permet de considérer un drainage avec l'imposition d'une charge hydraulique permettant de conserver la moitié inférieure de la colonne à l'état de saturation.

Les conditions aux limites définissant le transport de solutés sont identiques à celles utilisées précédemment. Au sommet de la colonne, le flux massique de solution infiltrante (condition de Neumann) a été calculé sur la base de la concentration en soluté de l'eau de Mont Roucoux (Tableau 4.2) et du flux hydrique calculé, tandis qu'à la base de la colonne un drainage libre a été appliqué (condition de Dirichlet). Il est à noter que la solution infiltrante au sommet de la colonne est à l'équilibre avec une phase gaz dont les pressions partielles en O_{2(g)} et CO_{2(g)} sont identiques à celles de l'atmosphère. Ainsi, au sommet de la colonne la phase gaz a été supposée à l'équilibre avec l'atmosphère. A la base de la colonne, aucune présence de la phase gaz n'est considérée en raison de la saturation permanente de la moitié inférieure.

2.3.3) Ecoulement et transport

L'écoulement au sein du mésocosme se traduit par un écoulement uniforme vertical variablement saturé. L'équation de Richards a été utilisée pour simuler les écoulements d'eau en condition de saturation variable :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S \quad (4.1)$$

Avec h la charge hydraulique (cm), θ la teneur en eau volumétrique ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), K la conductivité hydraulique non-saturée (cm jour^{-1}), t le temps (jour), S le terme de puits décrivant l'absorption d'eau par les plantes ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3} \text{jour}^{-1}$) et z la coordonnée spatiale verticale (cm). Le paramètre S relatif aux plantes est issu de l'équation de continuité (1.27). Les paramètres hydrodynamiques des différentes zones de la colonne sont répertoriés dans le Tableau 4.3. Ils sont similaires entre les zones amendées et non-amendées à l'exception du paramètre empirique α dont la valeur a été légèrement augmentée afin de correctement simuler l'évolution de la teneur en eau dans la zone amendée. La description du transport de solutés dans l'environnement variablement saturé est identique à celle du chapitre précédent, à savoir *via* une équation d'advection-dispersion. Néanmoins le modèle développé pour cette étude prend en compte le transport de phases gazeuses telles que l' $\text{O}_{2(g)}$ et le $\text{CO}_{2(g)}$. En se basant sur l'équation 1.36 il est possible de rajouter un terme traduisant la diffusion des gaz à l'équation de dispersion d'un élément :

$$\theta D = D_L q + \theta D_w \tau_w + \alpha_v D_g k_g \tau_g \quad (4.2)$$

où D représente le coefficient de dispersion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), θ la teneur en eau ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), D_L la dispersivité longitudinale (cm), q la vitesse moyenne du fluide (m s^{-1}), D_w coefficient de diffusion moléculaire dans la phase liquide ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), τ_w le facteur de tortuosité dans la phase liquide (-), D_g coefficient de diffusion moléculaire dans la phase gazeuse ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), τ_g le facteur de tortuosité dans la phase gazeuse (-), α_v la teneur en air ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) et k_g une constante empirique reliant les concentrations de la solution et de la phase gazeuse (-). Au sein de la phase gaz le transport diffusif est décrit par l'équation :

$$\frac{\partial \theta C_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D_g \frac{\partial C_g}{\partial z} \right] + \gamma_g \quad (4.3)$$

avec C_g concentration d'une espèce dans la phase gaz (mol m^{-3}) et γ_g terme représentant les échanges entre la phase gaz et liquide ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

La valeur diffusion moléculaire dans la phase gazeuse a été fixée à $10\,000 \text{ cm jour}^{-1}$ pour l' $\text{O}_{2(g)}$ et le $\text{CO}_{2(g)}$, valeur standard qu'on peut trouver dans la littérature (Badino, 2009). Comme pour les simulations du chapitre 3, la diffusion dans la phase liquide n'a pas été pris en compte en raison de la vitesse importante du fluide.

Tableau 4.3

Paramètres utilisés dans la simulation pour l'écoulement d'eau et le transport des solutés, avec θ_r la teneur en eau résiduelle ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), θ_s la teneur en eau à saturation ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), α

(cm^{-1}) et n (-) des coefficients de forme empirique, K_s la conductivité hydraulique à saturation ($cm\ jour^{-1}$) et D_L la dispersivité longitudinale (cm).

Paramètres	θ_r	θ_s^*	α^* (cm^{-1})	n	K_s ($cm\ jour^{-1}$)	D_L^* (cm)
Zone amendée	0,045	0,38	0,125	2,68	712,8	8
Zone non-amendée	0,045	0,38	0,1	2,68	712,8	8

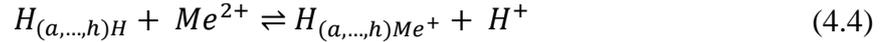
* Valeurs ajustées

2.3.4) Processus géochimiques

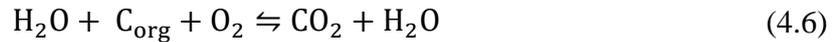
Plusieurs des processus géochimiques pris en compte dans la simulation tels que la dissolution et précipitation thermocinétique des minéraux ou les réactions de complexation de surface sur les oxydes de Fe ont été décrits dans le chapitre précédent. Ces réactions sont présentes dans la zone amendée et la zone non-amendée. De plus, des réactions d'échange entre phase gaz et eau porale sont également prises en compte pour l' O_2 et le CO_2 . Les paramètres cinétiques pris en compte dans la simulation sont présentés dans le Tableau A.5.

Suite à l'ajout des amendements, 2 nouveaux processus doivent être pris en compte dans la zone amendée. Le premier correspond à la mise en place de réaction de complexation de surface au niveau des acides humiques apportés par la matière organique (MO), présente dans le fumier. Ces réactions ont été décrites et simulées en utilisant l'approche développée dans le modèle WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) de Tipping and Hurley (1992). Ce modèle considère que les acides humiques possèdent 4 types de groupements carboxyliques (HA) et 4 types de groupements phénoliques (HB), ce qui implique la présence de 8 site monodentés et de 36 site bidentés, ces derniers correspondant au nombre de combinaison possible entre les différents sites monodentés. Le nombre de sites bidentés retenus pour les simulations est toutefois de 12, en accord avec les recommandations proposées par Tipping and Hurley (1992). La charge totale des acides humiques de $-7,1\ meq\ g^{-1}$ est distribuée entre ces sites selon les proportions suivantes : 40% de la charge étant allouée aux sites monodentés HA, 20% aux sites monodentés HB et 40% aux sites bidentés. L'approche de Donnan a été définie pour calculer le volume de la couche diffuse entourant les acides humiques en tenant compte de la force ionique de la solution (Appelo and Postma, 2005). Le volume de la couche diffuse a néanmoins dû être ajusté afin de représenter correctement la concentration de Pb et de Zn en solution. De la même manière que pour les oxydes de Fe, les réactions de complexation de surface ont été définies pour trois éléments: Pb et Zn représentant les contaminants et Ca représentant le cation majeur compétiteur

Les paramètres utilisés pour décrire l'adsorption sur la MO sont décrits dans le Tableau (A.3) les réactions de complexation de surface du Pb, Zn et Ca suivant une réaction générale telle que :



Les phénomènes de sorption sur le biochar n'ont pas été pris en compte dans la simulation, ce choix est discuté plus loin dans ce chapitre. Le second processus ayant été ajouté au sein de la zone amendée comparativement à la zone non-amendée correspond à la respiration aérobie microbienne impliquant une minéralisation complète du carbone organique aboutissant à la production d'acide carbonique et d'eau. L'hypothèse est faite que l'apport de carbone organique minéralisable et de nutriments par les amendements ont pu permettre la mise en place de cette réaction. La réaction de respiration aérobie microbienne a été décrite selon la formulation classique considérant le carbone organique comme donneur d'électrons et le dioxygène comme accepteur d'électrons, selon la réaction:



La constante d'équilibre ($\log K = 67,84$) de cette réaction a été déterminée en se basant sur l'énergie libre de Gibbs standard de formation issue du Lange's Handbook of Chemistry (Dean, 1999), tel que $\Delta G_f(O_2)$ et $\Delta G_f(C_{org}) = 0$. Les travaux présents dans la littérature ont montré que cette réaction est également cinétiquement contrôlée. La formulation thermocinétique proposée par Jin and Bethke (2002, 2003) a été retenue pour simuler cette réaction. Cette dernière se base sur la combinaison de 2 demi-équations de Monod associées à un terme thermodynamique et à une prise en compte explicite du développement de la communauté microbienne supportant cette réaction :

$$r = k[X]F_D F_A F_T \quad (4.7)$$

pù r représente la vitesse de réaction ($\text{mol L}^{-1} \text{ jour}^{-1}$), k la constante de vitesse ($\text{mol g}^{-1} \text{ jour}^{-1}$), $[X]$ la concentration de la biomasse (g L^{-1}), F_D et F_A des facteurs cinétiques sans dimension reflétant la concentration des donneurs et accepteurs d'électrons exprimées sous la forme d'équation de Monod et F_T le facteur thermodynamique représentant l'écart à l'équilibre thermodynamique (-). Les valeurs des différents paramètres sont identiques à celles utilisées dans l'étude avec les microcosmes (Mertz et al., 2021, Chapitre 2), avec notamment $k = 0,6 \text{ mol g}^{-1} \text{ jour}^{-1}$ et $[X] = 2,2 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$. La réaction de respiration aérobie microbienne est associée avec une réaction de solubilisation de la matière organique soluble. En effet, l'hypothèse est faite que seule le carbone organique dissous est minéralisable par les microorganismes. Afin de garder le modèle aussi simple que possible, le choix a été fait d'utiliser une formulation aussi simple que possible pour représenter cette réaction. Ainsi une loi d'ordre 1 a été utilisée :

$$r = k(C_t - C_i) \quad (4.8)$$

avec k la constante de vitesse de $0,05 \text{ jour}^{-1}$, C_t la quantité totale de carbone organique dans le système (mol) et C_i la quantité insoluble de carbone organique (mol). La valeur de C_t est liée à la quantité de TOC mesurée dans le fumier et C_i est une valeur ajustée. En raison du faible impact de la respiration microbienne sur la mobilité des métaux dans cette simulation, la quantité de biomasse a été considérée comme constante à $2,2 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$, Cette valeur a été estimée *via* des analyses métagénomiques permettant d'associer une quantité d'ADN à une biomasse microbienne (Thouin et al., 2019).

2.4) Analyses statistiques

Pour mesurer la performance du modèle, l'erreur quadratique moyenne normalisée (NRMSE) a été utilisée :

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (p_i - m_i)^2}}{y} \quad (4.9)$$

Où m_i est la valeur mesurée pour le point de données i , p_i est sa valeur prédite, n est le nombre de points de données, et y la moyenne des valeurs mesurées. Une faible valeur de NRMSE implique une bonne adaptation du modèle aux données. De la même manière que le chapitre précédent relatif à la simulation de l'expérimentation en mésocosme sans amendement, l'optimisation des paramètres a uniquement été réalisée par essais-erreurs.

3. Résultats

3.1) Bilan de flux et bilan de masse

Les mesures de flux hydriques (quantités cumulées) sont comparées aux résultats de la simulation (Fig. 4.2a). Durant les 11 mois de l'expérience de lixiviation, environ 770L d'eau ont été apportés au système soit une lame d'eau hauteur d'environ 98 cm. La quantité d'eau récoltée à la base de la colonne est légèrement plus faible correspondant à une lame d'eau d'environ 97,5 cm. Le modèle construit permet de bien reproduire cette dynamique avec une lame d'eau ayant une hauteur cumulée de 97 cm. De 138 à 151 jours la quantité mesurée de flux sortants reste constante en raison de l'arrêt de l'arrosage au cours de cette période, autrement son évolution est linéaire tout au long de l'expérience. La simulation permet de prédire fidèlement cette évolution (NRMSE = 2,4%). Les teneurs en eau mesurées grâce aux sondes TDR pour les 4 niveaux (Lv1, Lv2, Lv3 et Lv4) sont comparées aux teneurs en eau simulées dans la Fig. 4.2. Au niveau Lv1, la teneur en eau mesurée est en moyenne de 9,8% avec un écart-type de 1,2%, certaines valeurs atteignant tout de même plus de 12%. Pour ce qui est des valeurs simulées, une moyenne de 10,5% est obtenue avec un écart-type de 1,6%.

Néanmoins une variation significative des données est observée, avec une oscillation régulière entre 9 et 14% de la teneur en eau, résultante des arrosages successifs. L'évolution des teneurs en eau dans la zone non-saturée et non amendée (Lv2) est assez similaire à celle observée dans l'expérience de lixiviation sans amendement. La teneur en eau mesurée moyenne y est de 27,2% avec un écart-type de 0,9%, tandis que celle simulée est de 27,9% avec un écart-type faible égal à 0,1%. Les valeurs simulées restent globalement constantes avec une légère oscillation régulière entre 27,85 et 28,15%, tandis que les valeurs mesurées présentent des variations plus importantes, la teneur en eau pouvant atteindre des valeurs inférieures à 25%. Enfin les teneurs en eau mesurées dans la zone saturée (Lv3 et Lv4) sont présentées dans la Fig. 4.2d. Les valeurs sont globalement constantes avec une teneur moyenne de 38,7% (Lv3) et de 37,3% (Lv4), pour un écart-type identique de 0,9%. Dans le modèle, la teneur en eau est conservée à 38% dans la zone saturée ce qui permet de reproduire correctement les données.

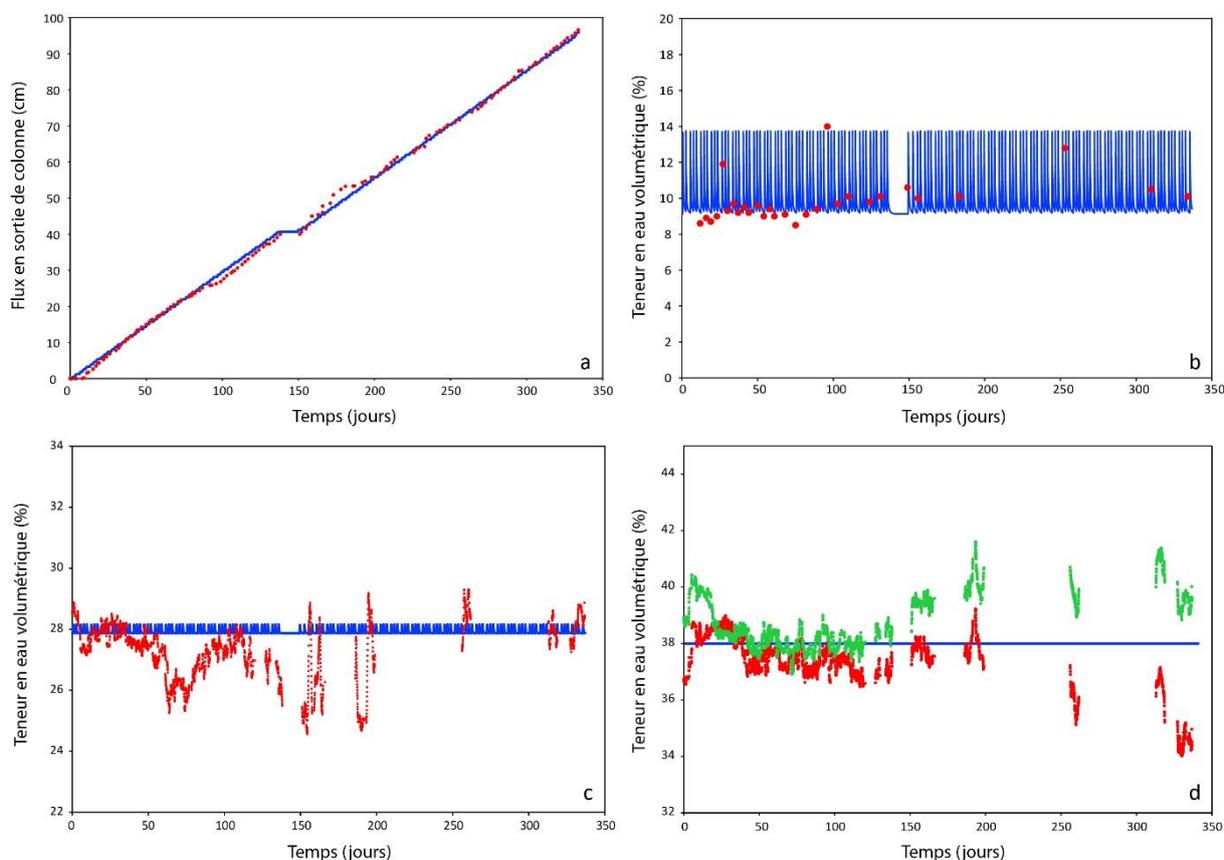


Figure 4.2. Evolution au cours du temps des flux sortants cumulés (a), de la teneur en eau volumétrique aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (c) et Lv3 (vert)/Lv4 (rouge) (d). Les points rouges et verts représentent les données mesurées et les lignes bleues les valeurs simulées.

Le temps de transit des solutés au cours de l'expérimentation de lixiviation a été estimé à travers la simulation de la présence d'un traceur non réactif, noté TRC, dans les eaux d'arrosage injectées au sommet de la colonne (Fig. 4.3) selon l'approche déjà employée dans les simulations réalisées dans le chapitre précédent. Les résultats sont similaires à ceux obtenus

dans le chapitre précédent, une durée minimale de 20 jours est nécessaire pour que le traceur non réactif issu de l'eau d'arrosage atteigne le bas de la colonne. En outre, le rapport C/C_0 est légèrement inférieur à 1 dans la zone amendée, cela est notamment dû à la prise en compte de l'évapotranspiration dans cette zone, qui implique un processus de surconcentration des éléments chimiques dans l'eau porale dont le traceur.

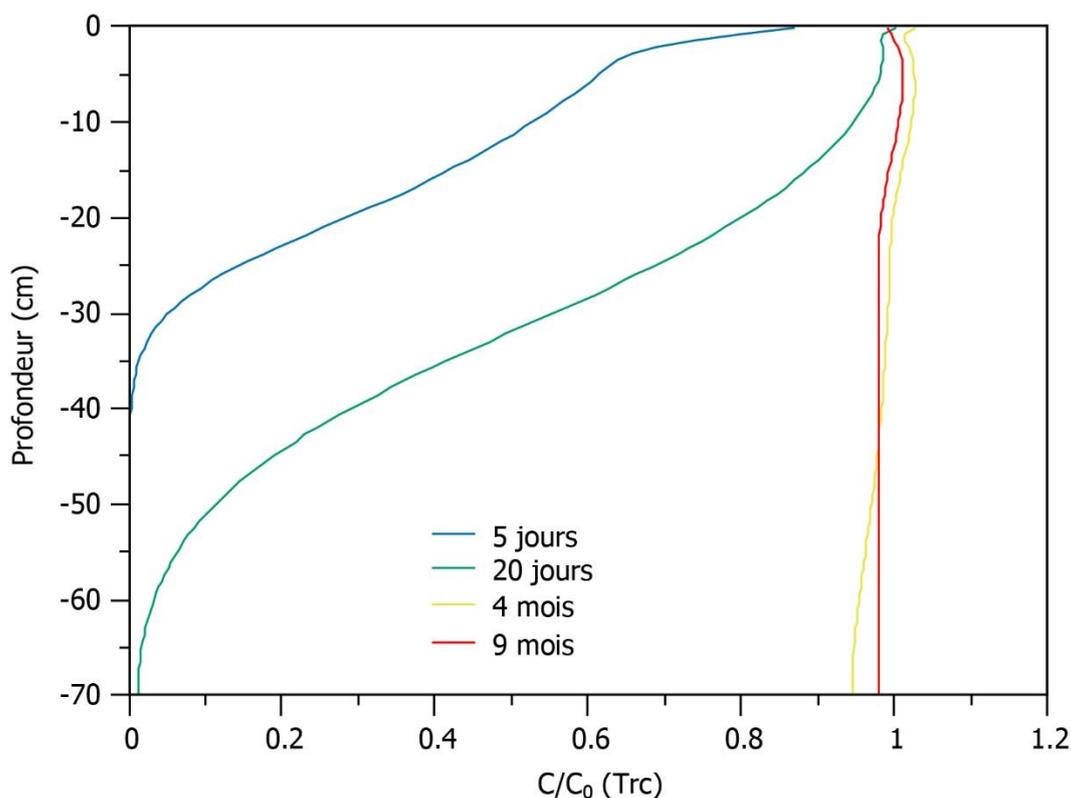


Figure 4.3. Evolution en fonction de la profondeur du rapport C/C_0 du Trc, où C est la concentration à un temps donné et C_0 sa concentration initialement présente dans l'eau d'arrosage.

3.2) Evolution des paramètres géochimiques et de l'assemblage minéralogique

L'évolution du pH mesuré aux différents niveaux a été comparée aux valeurs simulées dans la Fig. 4.4.a/c/e/g et une correspondance satisfaisante a été obtenue (NRMSE = 20%, 32%, 29% et 26% pour les niveaux Lv1, Lv2, Lv3 et Lv4 respectivement). Au niveau Lv1, les mesures de pH n'ont pu être effectuées que durant les 50 premiers jours, car ensuite les volumes de solutions récupérées dans les bougies poreuses ont été insuffisants pour la mesure à cause de la présence du système racinaire qui s'y est développé. Par conséquent, aucune évolution claire ne peut être définie, le pH moyen étant de 5,6 avec un écart-type assez important de 0,4. Le pH simulé à cette profondeur présente une augmentation très rapide durant le premier jour de simulation, passant de 4,2 à 6,2. Cette valeur de pH continue à augmenter de manière plus lente jusqu'à 6,8 au bout de 80 jours. Enfin, une très légère acidification est observée au cours du

reste de la simulation, avec une valeur finale de 6,7. Dans le cas des niveaux inférieurs, les valeurs mesurées de pH restent plus ou moins constantes au cours de l'expérience avec une moyenne de $3,64 \pm 0,20$; $3,64 \pm 0,26$ et $3,76 \pm 0,42$ pour les niveaux Lv2, Lv3 et Lv4 respectivement. Dans la simulation, le pH initial de 4,2 augmente rapidement jusqu'à 5,3 au bout de 3 jours et 4,8 au bout de 65 jours pour les niveaux Lv2, Lv3 et Lv4 respectivement. Puis une baisse du pH est observée tout au long de la simulation atteignant une valeur finale similaire suivant les niveaux, Lv2 = 4,33 ; Lv3 = 4,36 et Lv4 = 4,38.

L'évolution simulée de la concentration en Pb dans le lixiviat aux différents niveaux est représentée avec les valeurs mesurées sur la Fig. 4.4.b/d/f/h. On peut observer que l'efficacité du modèle à reproduire les données est variable suivant la profondeur. Au niveau Lv1, la concentration en Pb est en moyenne $2,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ associée à un écart-type important de $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, les données sont assez dispersées et ne présentent pas de dynamique précise. Ainsi la valeur de NRMSE est assez élevée (98%) bien que qualitativement le modèle permet de bien retranscrire l'évolution du Pb. En effet la valeur initiale de $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ diminue rapidement durant les 6 premières heures pour atteindre $7,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Au cours des 50 jours suivants, soit la période où des mesures de concentration en Pb ont été effectuées, cette valeur diminue à un rythme plus lent jusqu'à atteindre $9,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Enfin la concentration en Pb continue de diminuer plus lentement au cours de la simulation avant d'atteindre une asymptote aux alentours de $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Pour ce qui est des niveaux Lv2 et Lv3, une représentation satisfaisante des données (NRMSE = 59% et 40% respectivement) est obtenue (Fig. 4.4.d/f). Les valeurs initiales mesurées de $5,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour Lv2 et de $5,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour Lv3 subissent une forte diminution au cours des 40 premiers jours atteignant une valeur minimale de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et de $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour les niveaux Lv2 et Lv3, respectivement. Durant le reste de l'expérience, ces concentrations augmentent approchant une valeur finale deux fois supérieure à leur valeur minimale, avec $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour les niveaux Lv2 et Lv3 respectivement. Cette tendance est reproduite correctement dans les simulations. Ainsi, les valeurs simulées passent, en moyenne, de $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ au cours des 40 premiers jours pour les niveaux Lv2 et Lv3. Cette baisse s'effectue avec un léger décalage dans le temps en raison de l'écart de profondeur. Ensuite la concentration en Pb augmente atteignant $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour les niveaux Lv2 et Lv3 respectivement. Enfin dans le cas de Lv4, deux dynamiques peuvent être observées pour les valeurs mesurées. Premièrement de la même manière que pour Lv2 et Lv3, une baisse rapide de la concentration vers un minimal ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a lieu, puis une hausse plus lente jusqu'à $3,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Néanmoins un événement spécifique à Lv4 prend place entre 25 et 125 jours et correspond à une importante augmentation de la concentration de Pb suivie par une diminution de même envergure, avec un pic à $4,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Le modèle a été capable de simuler correctement l'évolution temporelle de la concentration en Pb au niveau Lv4, excepté le pic temporaire de la concentration en Pb (NRMSE = 139%).

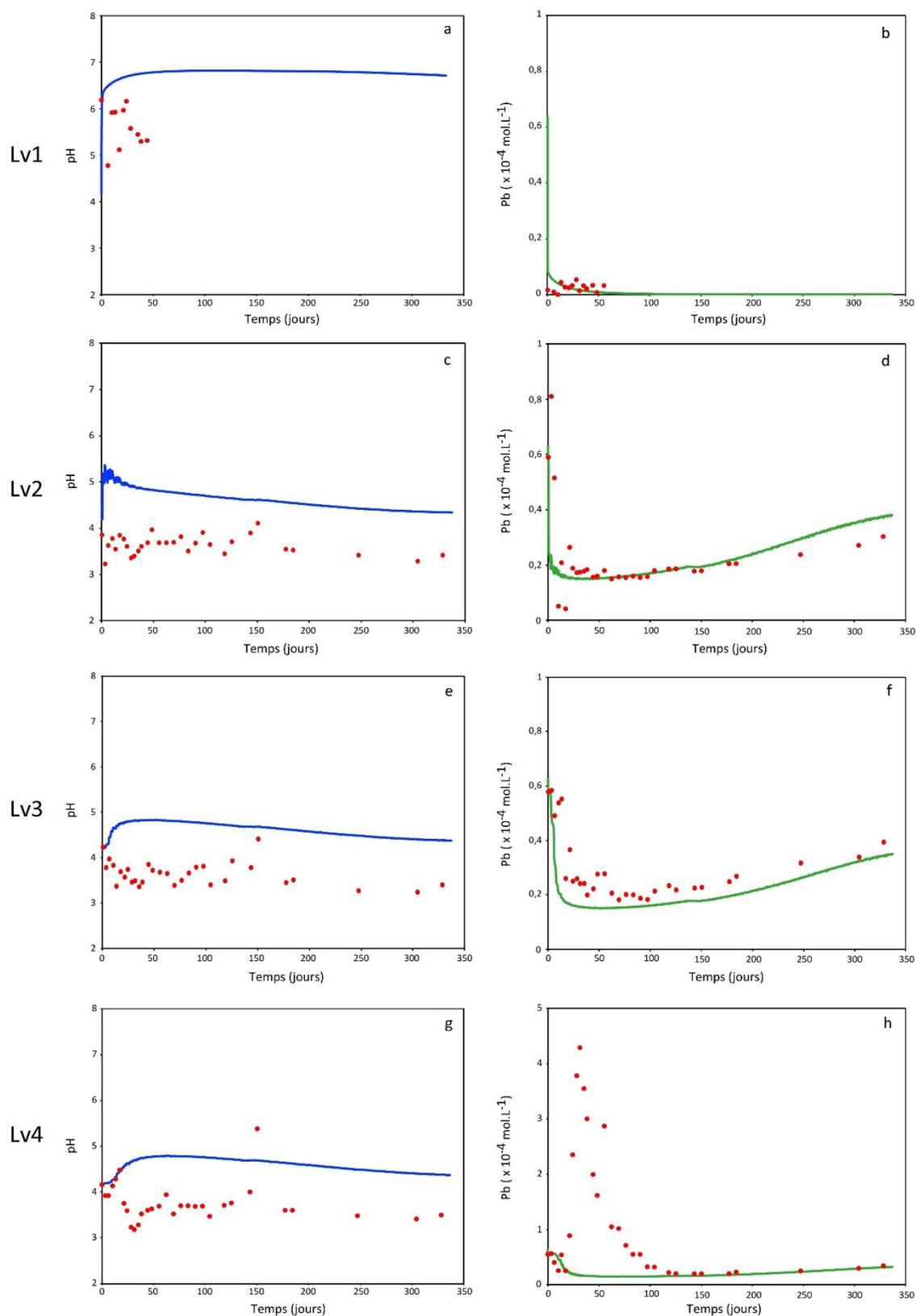


Figure 4.4. Evolution avec le temps du pH aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (c) Lv3 (e) et Lv4 (g), et de la concentration de Pb en solution aux niveaux Lv1 (b), Lv2 (d), Lv3 (f) et Lv4(h). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.

En faisant abstraction de ce pic, la tendance simulée pour le niveau Lv4 est que la concentration de Pb initialement à $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ diminue jusqu'à $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ au bout de 70 jours, puis augmente au cours du reste de la simulation atteignant $3,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. En raison de l'arrêt des arrosages de 138 à 151 jours, les valeurs de pH et de concentration en Pb restent constantes durant cette période.

L'évolution simulée de la concentration de Zn ainsi que les valeurs mesurées sont représentées sur la Fig 4.5.a/b/c/d. Le modèle permet de reproduire fidèlement les données (NRMSE = 66,2%, 48,7%, 63,1% et 49,6% pour Lv1, Lv2, Lv3 et Lv4 respectivement). Au niveau Lv1, seules quatre valeurs ont été mesurées avec une concentration moyenne de $3,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ et un écart type de $6,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Dans le cas des valeurs simulées à cette profondeur, la valeur initiale de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ est divisée par quatre en 5 heures atteignant la valeur de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Cette valeur continue de diminuer au cours de la simulation, jusqu'à à $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. L'évolution des valeurs mesurées aux niveaux Lv2 et Lv3 est comparable pour ces 2 niveaux. En effet la valeur initiale de $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ est commune aux deux niveaux et est suivie d'une augmentation rapide (10-30 jours) jusqu'à $9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pour Lv2 et Lv3, respectivement. Cette valeur de concentration diminue ensuite jusqu'à atteindre $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ et $5,45 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ pour les niveaux Lv2 et Lv3 respectivement. Les simulations reproduisent correctement cette tendance. Initialement à $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ la valeur de concentration de Zn augmente jusqu'à $6,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ au bout de 13 jours pour Lv2 et jusqu'à $4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ au bout de 28 jours pour Lv3. Ces concentrations diminuent ensuite jusqu'à atteindre une asymptote à environ $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pour les niveaux Lv2 et Lv3, respectivement. Les mesures réalisées au niveau Lv4 ont montré que les concentrations en Zn présentaient une évolution similaire à celles mesurées aux niveaux Lv2 et Lv3 avec une valeur initiale de $8,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ et une valeur finale de $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Néanmoins, 2 pics de concentrations ont également été observés au niveau Lv4 uniquement : le premier de $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à 30 jours et le deuxième de $5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à 130 jours. Les valeurs simulées sont également proches de celles prédites pour les niveaux Lv2 et Lv3, le pic de $4,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ est atteint au bout de 47 jours et la valeur finale de concentration est de $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Au cours de la période d'arrêt des arrosages (138 à 151 jours), les valeurs de concentration en Zn augmentent de 29%, 13% et 10% pour Lv2, Lv3 et Lv4 respectivement.

L'évolution modélisée de la concentration en SO_4^{2-} aux différents niveaux est représentée avec les valeurs mesurées sur la Fig. 4.5.e/f/g/h, où une forte hétérogénéité dans la correspondance données/modèles est observée selon la profondeur (NRMSE = 170%, 59%, 152% et 602% pour les niveaux Lv1, Lv2, Lv3 et Lv4 respectivement). Au niveau Lv1, aucune dynamique claire dans les données mesurées n'a pu être observée bien qu'une augmentation rapide jusqu'à $7,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ suivie d'une diminution semble se dessiner. A cette profondeur, la valeur simulée initialement de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ augmente rapidement jusqu'à $1,55 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ au bout de 12 heures, avant de diminuer de plus en plus lentement atteignant une valeur finale de $4,8 \times 10^{-4}$

mol L⁻¹. Aux niveaux sous-jacents, l'évolution de la concentration mesurée de SO₄²⁻ présente des similarités. Initialement à 4,4 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ pour les trois niveaux, la concentration augmente ensuite jusqu'à 1,7 x 10⁻² mol L⁻¹ au bout de 45 jours ; 7,8 x 10⁻³ mol L⁻¹ au bout de 35 jours et 2,7 x 10⁻³ mol L⁻¹ au bout de 125 jours pour les niveaux Lv2, Lv3 et Lv4, respectivement. Ensuite cette concentration diminue pour atteindre la valeur de 1,8 x 10⁻³ mol L⁻¹ pour Lv2 et de 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ pour Lv3 et Lv4. Les simulations reproduisent correctement cette évolution mais avec une intensité différente des observations. Le modèle prédit en effet un pic à 1,45 x 10⁻² mol L⁻¹ au bout de 25 jours ; 1,25 x 10⁻² mol L⁻¹ au bout de 50 jours et 1,2 x 10⁻² mol L⁻¹ au bout de 70 jours pour les niveaux Lv2, Lv3 et Lv4, respectivement.

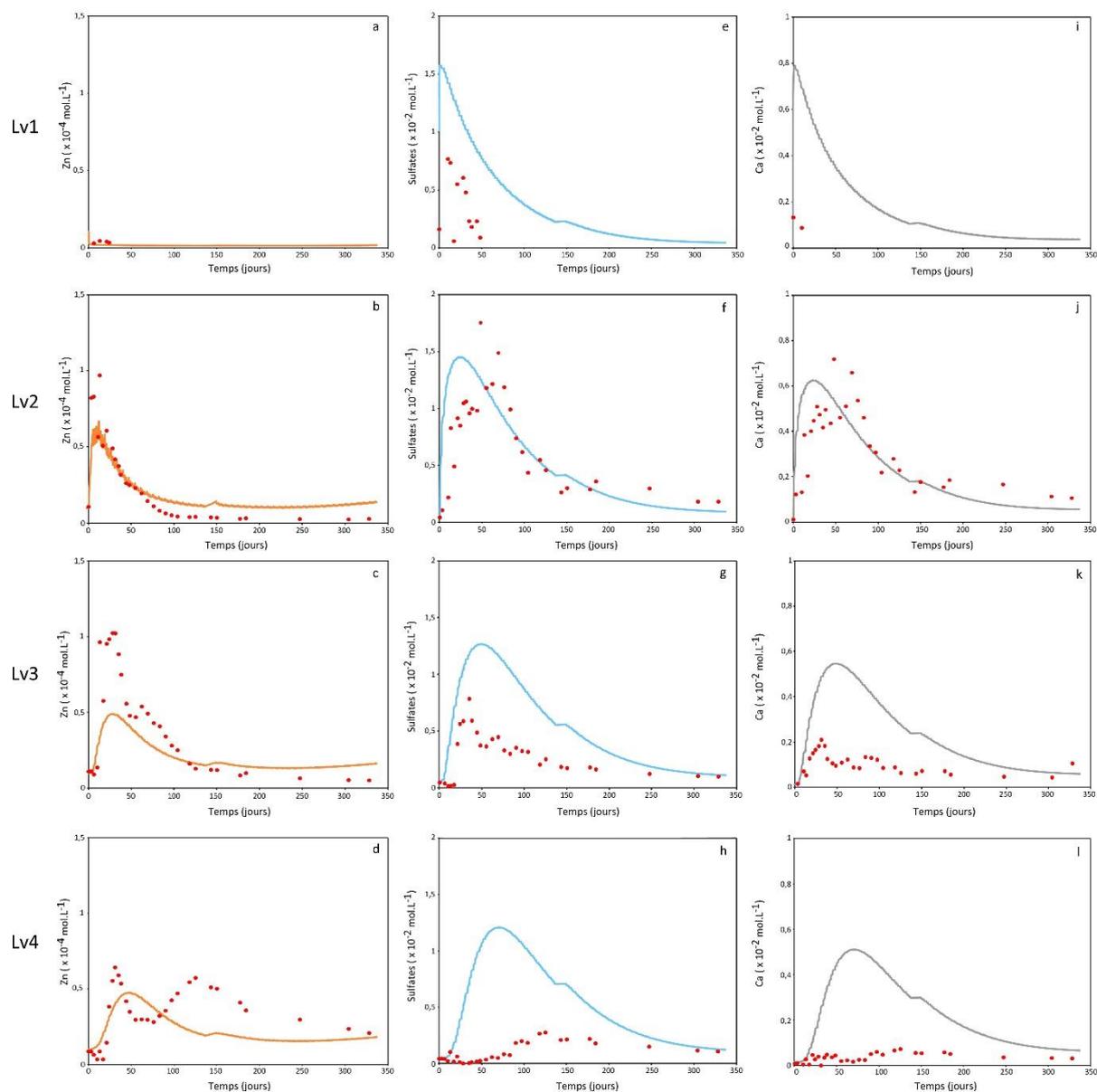


Figure 4.5. Evolution avec le temps de la concentration de zinc aux niveaux Lv1 (a), Lv2 (b), Lv3 (c) et Lv4 (d), de sulfates aux niveaux Lv1 (e), Lv2 (f), Lv3 (g) et Lv4 (h), et de calcium

aux niveaux Lv1 (i), Lv2 (j), Lv3 (k) et Lv4 (l). Les points rouges correspondent aux données expérimentales et les lignes aux valeurs simulées.

L'écart des valeurs entre les simulations et les données mesurées augmente ainsi avec la profondeur, la concentration en SO_4^{2-} diminuant de manière moins importante en profondeur dans le modèle. Enfin l'évolution modélisée de la concentration en Ca est représentée avec les valeurs mesurées sur la Fig 4.5.i/j/k/l. Comme pour SO_4^{2-} , des différences importantes de correspondance du modèle sont observées suivant les niveaux considérés (NRMSE = 383%, 49%, 248% et 734% pour les niveaux Lv1, Lv2, Lv3 et Lv4 respectivement). L'évolution mesurée et simulée de la concentration en Ca est similaire à celle de SO_4^{2-} . Comme pour le Pb, de 138 à 151 jours les valeurs de concentration en SO_4^{2-} et en Ca restent constantes.

L'évolution au cours de la simulation de la quantité de phases minérales et organiques prises en compte pour modéliser le système est représentée dans la Fig. 4.6. Dans la zone amendée (0 à 19 cm de profondeur), la plumbojarosite est absente au début de la simulation car elle est considérée comme dissoute totalement afin de respecter le bilan de masse des différents éléments. Au sein de cette zone, la quantité de ferrihydrite reste constante au cours du temps. L'anglésite subit une dissolution uniforme et de vitesse constante dans le temps, avec une perte de 1,9% de la quantité d'anglésite totale. La zincite présente une vitesse de dissolution constante dans le temps et uniforme au sein de la zone amendée, résultant en une dissolution de 21,1% de la quantité totale de zincite au bout de 11 mois. L'aragonite et le gypse, présents uniquement dans la zone amendée, possèdent des vitesses de dissolution bien plus importantes résultant en une dissolution totale au bout de 3 jours pour l'aragonite et au bout de 4 minutes pour le gypse. Concernant l'anorthite, une évolution complexe est simulée. Ainsi, une précipitation hétérogène a lieu durant les 20 premiers jours avec une précipitation maximale de 0,06% à 14 cm de profondeur, suivie par une dissolution uniforme entraînant une perte de 1,3% au bout de 11 mois. La solubilisation du carbone organique présent dans la phase solide se fait de manière uniforme dans la zone amendée mais sa vitesse décroît de manière exponentielle. En effet en 20 jours la quantité totale de carbone organique diminue de 46,3% mais de seulement 14% entre 20 jours et 11 mois, au bout de 100 jours la dissolution s'arrête étant donné que la proportion de carbone organique solubilisable a totalement été libérée.

Dans la zone non amendée (19 à 70 cm), la plumbojarosite se dissout à des vitesses variables selon la profondeur. De 30 à 70 cm de profondeur, la vitesse de dissolution est constante avec une diminution au bout de 11 mois de 0,73% de la quantité totale de plumbojarosite. Cette vitesse de dissolution augmente de 19 à 30 cm, à 20 cm par exemple, la perte totale de plumbojarosite à la fin de la simulation est de 27,2%. Au sein de cette zone, la ferrihydrite présente un comportement inverse à celui simulé pour la plumbojarosite, avec une vitesse de précipitation importante au sommet de la zone non-amendée (i.e. à 19 cm de profondeur) puis une diminution de cette vitesse jusqu'à se stabiliser à partir de 30 cm. Ainsi la quantité de

ferrihydrate a presque été multipliée par 5 au sommet de la zone non amendée, mais n'a subi qu'une augmentation de 6% de 30 à 70 cm. Concernant l'anglésite, les simulations illustrent que deux dynamiques sont présentes.

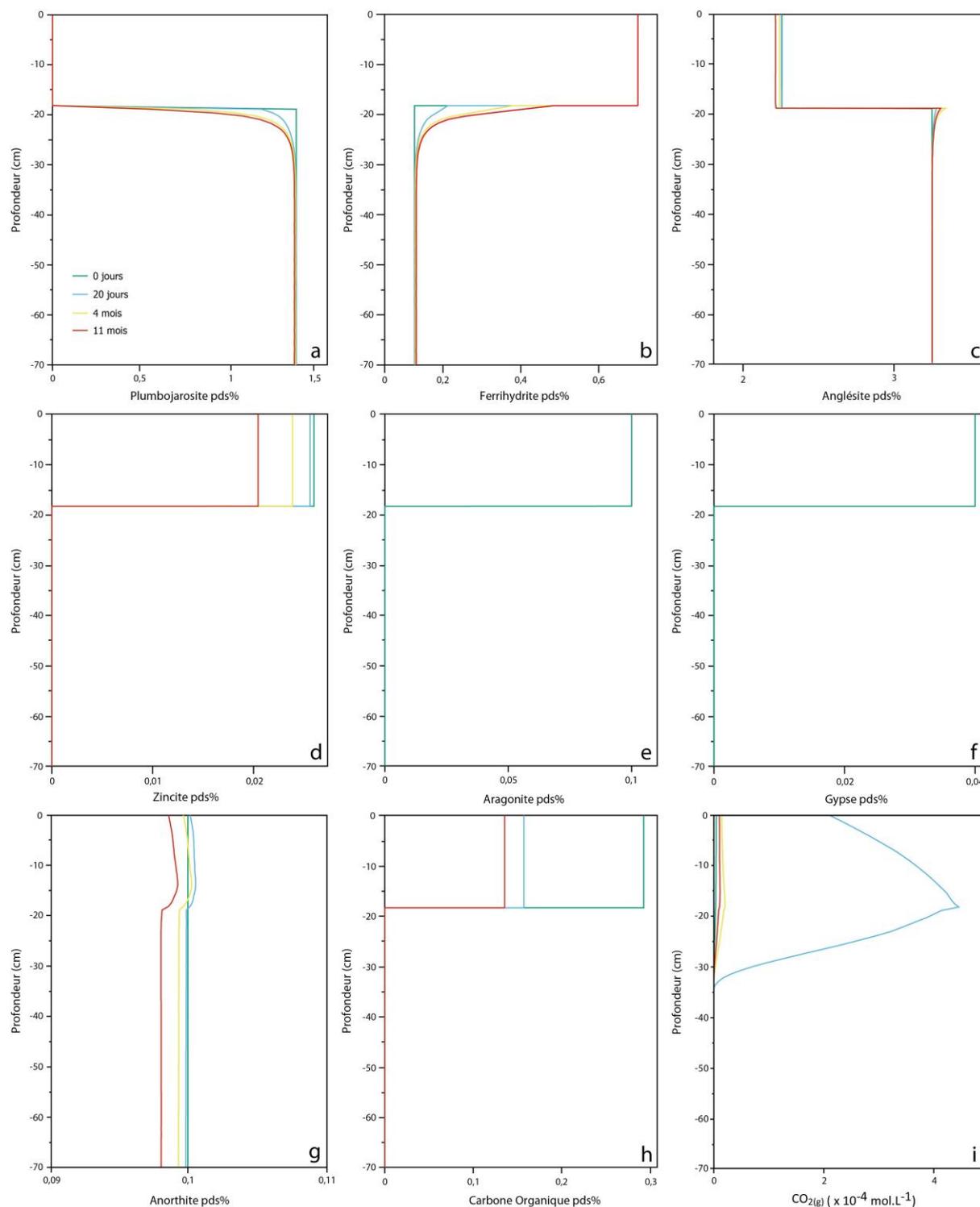


Figure 4.6. Evolution suivant la profondeur de la quantité des phases minérales/organiques et de la concentration en CO_{2(g)} présentes dans les tailings : plumbojarosite (a), ferrihydrate (b), anglésite (c), zincite (d), aragonite (e), gypse (f), anorthite (g), carbone organique (h) et concentration en CO_{2(g)} (i).

De 19 à 22 cm, l'anglésite précipite au cours des 4 premiers mois (gain de 4,7% à 19 cm) puis se dissout au cours du reste de la simulation (perte de 0,9% à 19 cm). De 22 à 70 cm l'anglésite précipite à une vitesse lente et décroissante avec la profondeur résultant en une précipitation totale allant de 0,6% à 0,08%. L'anorthite subit une dissolution constante et uniforme prend place dès le début de la simulation résultant en une dissolution de 2% de l'anorthite totale. Enfin la concentration de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans le tailing augmente rapidement dans la zone non saturée (premiers 35 cm) atteignant un maximum de $4,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à 18 cm de profondeur. Cette valeur diminue ensuite résultant en une concentration en moyenne de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dans la zone amendée jusqu'à atteindre 0 dans la zone saturée.

4. Discussion

4.1) Contrôle des paramètres géochimiques

4.1.1) Zone amendée

Au sein de la zone amendée, le pH est principalement contrôlé par la dissolution de l'aragonite. Ce minéral se dissout rapidement au début de la lixiviation et consomme des protons ce qui fait fortement augmenter le pH jusqu'à 6,8. La quantité d'aragonite apportée par l'ochre n'est pas suffisante pour attendre l'équilibre thermodynamique du minéral, résultant en une dissolution complète. En effet, dans les tailings, la calcite (polymorphe de l'aragonite) est susceptible d'être à l'équilibre pour des valeurs de pH supérieures à 7 (McGregor et al., 1998; Zhu et al., 2002). Une fois l'aragonite dissoute le pH va diminuer lentement du fait de l'apport de l'eau d'arrosage possédant un pH légèrement plus faible (pH = 6). Cette diminution est ralentie par l'adsorption d'une partie des protons sur les groupements fonctionnels présents dans la MO, ceci formant un effet tampon (Wang et al., 2017). L'absence de mesures au-delà des 50 premiers jours empêche néanmoins d'évaluer de façon claire l'évolution du pH sur le long terme.

La concentration en Pb dans la zone amendée est principalement contrôlée par les réactions de complexation de surface impliquant la MO et les oxy-hydroxydes de Fe. Ainsi, la concentration en Pb est bien plus faible dans la zone amendée que dans le reste de la colonne en raison de la présence plus abondante de ces 2 phases. L'adsorption du Pb sur ces phases est également favorisée par l'augmentation du pH résultant de la dissolution de l'aragonite, les sites de surface sont présents en plus grand nombre sous forme déprotonée, ce qui implique qu'ils présentent une plus grande affinité pour le Pb. Similairement à l'évolution du pH, la baisse de la concentration en Pb intervient rapidement après le début de l'expérimentation. Rodríguez et al. (2018) ont trouvé des résultats similaires en étudiant la lixiviation de tailings amendés avec des boues d'usines de papier contenant de la calcite et de la MO. Ils ont observé une augmentation du pH jusqu'à une valeur d'environ 7 et des baisses importantes de la concentration en Pb et Zn dans la solution induite par la complexation de ces éléments avec la MO. Cette diminution de la concentration en Pb en solution favorise la dissolution de l'anglésite dans la zone amendée.

Toutefois, la majorité du Pb ainsi libéré est adsorbé sur les acides humiques apportés par le fumier, la surface de cette phase étant loin d'être saturée. Ceci est illustré par l'augmentation de la quantité de Pb adsorbée au cours du temps sur cette phase (Fig.A.9).

La concentration en Zn dans l'eau porale est principalement contrôlée par les réactions de complexation de surface sur la MO. En effet, en raison du pH plus élevé, une plus grande quantité de Zn peut s'y adsorber car l'affinité des groupements fonctionnels présents dans cette phase est plus élevée dans ces conditions. Les simulations montrent que ces réactions contrebalancent totalement les apports de Zn issus des réactions de dissolution des phases porteuses de Zn que sont la zincite et l'anglésite induites par les faibles concentrations en Zn dans l'eau porale. De surcroît, ces résultats illustrent que la dissolution de la zincite est cinétiquement contrôlée, i.e. la vitesse de transport du Zn ne permet pas à la solution d'atteindre un équilibre thermodynamique avec cette phase minérale, conduisant à une libération continue et progressive de Zn au cours de l'expérimentation. Ainsi la quantité de Zn adsorbée sur la MO augmente continuellement comme le montre la simulation (Fig. A.9), sachant qu'il y a près de 10 fois plus de Zn adsorbé sur la MO que sur les oxydes de Fe.

4.1.2) Zone non amendée

Les simulations illustrent que la hausse du pH dans la zone amendée a pour conséquence une augmentation du pH dans la zone non amendée sous-jacente en début d'expérimentation, ceci étant causé par le transfert d'eau porale de l'une vers l'autre. La valeur maximale du pH atteinte et son occurrence vont varier avec la profondeur. Une fois l'aragonite totalement dissoute dans la zone amendée, la hausse de pH dans la zone non amendée induite par la percolation d'eau porale issue de la zone amendée ne peut plus contrebalancer l'acidification induite par la dissolution de la plumbojarosite, ce qui fait diminuer le pH dans cette zone au cours du reste de l'expérience.

L'augmentation du pH implique une augmentation de la dissolution de la plumbojarosite, ce minéral étant plus stable à bas pH (Hayes et al., 2009). Cette augmentation de cette réaction de dissolution conduit à augmenter la sursaturation de l'eau porale vis-à-vis de l'anglésite en raison du Pb et du SO_4^{2-} libérés est donc à amplifier la réaction de précipitation de l'anglésite. Cependant, une plus grande proportion de Pb étant présente dans la formule structurale de l'anglésite par rapport à celle de la plumbojarosite (Tableau 4.1), la concentration en Pb en solution diminue en raison de ce processus réactionnel. La hausse du pH dans la zone non amendée favorise également l'adsorption du Pb sur les oxy-hydroxydes de Fe, bien que cet effet soit modéré en raison du faible nombre sites de sorption disponibles (Fig A.9). Le pH va ensuite atteindre une valeur maximale à un temps différent suivant la profondeur, avant de diminuer à nouveau lorsque l'aragonite fut totalement dissoute au sein de la zone amendée. Le maintien d'un déséquilibre thermodynamique entre l'eau porale et la phase solide en raison de l'arrosage a impliqué que la réaction de dissolution de la plumbojarosite soit pérenne au sein de la zone

non amendée durant la totalité de l'expérimentation. Cette réaction conduisant à la conservation de conditions acides dans la zone non amendée en raison de la précipitation concomitante de ferrihydrite due au Fe libéré. Néanmoins, en début d'expérimentation en raison des concentrations importantes de SO_4^{2-} provenant de la dissolution complète de la plumbojarosite dans la zone amendée sus-jacente, la dissolution de la plumbojarosite dans la zone non amendée est limitée thermodynamiquement. Cette concentration importante en SO_4^{2-} diminue progressivement à partir d'environ 50 jours dans la zone non amendée, étant donné qu'aucun processus géochimique n'est en mesure de conserver une concentration aussi élevée en solution. Par conséquent, l'état d'équilibre thermodynamique de la plumbojarosite est progressivement modifié entraînant l'accélération de sa dissolution. Ce processus a pour conséquence d'amplifier la libération de Pb en solution, mais également de Fe pouvant entraîner l'acidification du milieu par précipitation d'oxydes de Fe. La diminution des concentrations en SO_4^{2-} influence également l'état d'équilibre thermodynamique de l'anglésite et limite sa précipitation. Le rapport entre le Pb libéré par la dissolution de la plumbojarosite et celui incorporé par la précipitation de l'anglésite devient ainsi supérieur à 1, se traduisant par une hausse progressive de la concentration en Pb en solution. La dynamique de dissolution/précipitation entre la plumbojarosite et l'anglésite est ainsi le processus réactionnel majeur contrôlant la mobilité du Pb. Ce processus est principalement contrôlé thermodynamiquement en raison de la cinétique rapide de ces minéraux. L'évolution de la concentration en Pb dans la zone non amendée est directement liée à l'évolution de la composition chimique de l'eau infiltrante sus-jacente, modifiant l'état d'équilibre des phases porteuses. Cela est notamment illustré dans la Fig 4.4, lorsque l'arrosage cesse de 138 à 151 jours la concentration en Pb reste constante, cela indique que la plumbojarosite et l'anglésite sont à l'équilibre thermodynamique car le ralentissement de la vitesse d'écoulement de l'eau porale conduit à un temps de contact suffisamment long entre la solution et la phase solide permettant d'atteindre ces conditions.

La dynamique du Zn peut être expliquée d'une manière similaire mais elle présente une évolution antagoniste à celle du Pb. En effet contrairement au Pb, la quantité de Zn est plus faible dans la formule structurale de l'anglésite que dans celle de la plumbojarosite (Tableau 4.1). La dissolution accrue de la plumbojarosite concomitante à la hausse de pH libère une quantité importante de Zn qui n'est que partiellement contrebalancée par la précipitation d'anglésite. Ainsi l'augmentation du Zn au début de la simulation est corrélée à l'augmentation du pH. Le pH baissant ensuite ce qui diminue la dissolution de la plumbojarosite et par conséquent la libération de Zn. La concentration en Zn diminue puis atteint un état métastable. En raison de la faible quantité de sites présents dans la zone non amendée et du pH assez faible, les phénomènes d'adsorption sont négligeables (Fig A.9). Similairement, le flux de Zn provenant de la dissolution de la zincite dans la zone amendée est limitée en raison d'une cinétique lente et son effet sur la hausse du Zn est donc faible. Néanmoins lorsque le temps de

contact entre l'eau porale et la zincite est prolongé, ce minéral qui est alors loin de l'équilibre thermodynamique va entamer une dissolution continue cinétiquement contrôlée pouvant potentiellement libérer de grandes quantités de Zn. Cela est notamment observé de 138 à 151 jours lors de l'arrêt de l'arrosage (Fig 4.5), la concentration de Zn augmentant dans l'eau porale de la zone non amendée en raison de la dissolution continue de zincite dans la zone amendée.

Le pic de concentration de Pb observé dans Lv4 mais non simulé semble atypique pour plusieurs raisons. Premièrement, en raison de son intensité, la valeur maximale du pic est en effet plus de 5 fois supérieure à la concentration en Pb en solution avant l'apport d'amendements. Deuxièmement, cet événement n'est observé que dans le niveau profond Lv4 et il ne semble pas modifier la dynamique globale du Pb au vu des valeurs mesurées au début et à la fin de l'expérience. Cette augmentation de la concentration en Pb est vraisemblablement provoquée par une désorption du Pb depuis la surface des oxy-hydroxydes de Fe, suite à une baisse du pH concomitante qui atteint une valeur minimale de 3,2. Une des hypothèses pour expliquer ces phénomènes serait la présence de processus locaux acidifiant la solution tels qu'une activité microbienne. En effet, de la matière organique provenant de la zone amendée (fumier) a potentiellement pu migrer en profondeur et permettre une réaction d'oxydo-réduction de type ferri réduction dans la zone saturée, là où la diffusion de l'O₂ est limitée. En effet en milieu anaérobie, certains microorganismes peuvent utiliser d'autres couples redox pour puiser leur énergie. Dans le cas de la ferri réduction, le couple Fe(II)/Fe(III) peut être utilisé pour la respiration de certaines bactéries comme les *Geobacter*. Au niveau Lv4, un pic de concentration en Zn intervient au même moment que celui observé pour le Pb, on peut en déduire que les processus mis en jeu sont similaires, à savoir une désorption de la surface des oxy-hydroxydes de Fe.

Enfin les teneurs en sulfates et calcium en solution sont principalement contrôlées par la dissolution des phases minérales de la zone amendée. La plumbojarosite, l'aragonite et le gypse se dissolvent rapidement libérant de grandes quantités de SO₄²⁻ et de Ca en solution. Ce phénomène a notamment été mis en évidence par Elghali et al. (2019), où la lixiviation de tailings contenant du gypse et de la calcite libérait de grandes quantités de Ca et de SO₄²⁻. Ainsi, un pic de concentration de ces éléments est observé et simulé, celui-ci diminue et se décale dans le temps suivant la profondeur, caractéristique d'un apport rapide et important issu de la zone amendée suivi d'un transport advectif-dispersif au sein de la colonne. Néanmoins, une baisse plus conséquente des teneurs en SO₄²⁻ et Ca suivant la profondeur est observée dans l'expérience par rapport à la simulation. Il est possible qu'un changement des propriétés hydrodynamiques (dispersivité, diffusion) dans la zone non amendée ait eu lieu suite à l'apport de matériaux sus-jacents, ce qui modifierait le transport de SO₄²⁻ et Ca. Il est à noter que dans la zone amendée, de grandes quantités de Ca sont adsorbées sur la MO suite à la dissolution de gypse et d'aragonite, une faible quantité est alors désorbée lors des arrosages répétés, environ

5×10^{-4} mol L⁻¹ par semaine. En effet, l'arrivée d'une eau d'arrosage ayant une concentration en Ca faible favorise la désorption de cet élément sorbé sur la MO.

4.2) Validité des processus

Les différents processus biogéochimiques mis en évidence dans cette étude peuvent être comparés à ceux identifiés pour un contexte similaire (apport d'ochre associé ou non à un apport de fumier) mais étudiés à plus petite échelle (Mertz et al., 2021). Certaines dynamiques sont en effet semblables, comme la dissolution rapide de la plumbojarosite au début de l'expérience, observée dans l'étude des microcosmes et ici suggérée par les calculs de bilan de masse dans la zone amendée. Par extension, l'anglésite dont l'évolution est liée à la plumbojarosite, présente une dissolution lente dans la zone amendée comme précédemment observée. Cela est dû à l'arrêt de l'apport de Pb et de SO₄²⁻ issus de la dissolution de la plumbojarosite, ce qui implique que l'eau porale devient sous-saturée vis-à-vis de l'anglésite. Enfin la zincite est perpétuellement en déséquilibre thermodynamique, sa dissolution est ainsi linéaire et uniquement contrôlée par ses propriétés cinétiques. Néanmoins certaines différences notables sont présentes entre les simulations des microcosmes et du mésocosme. Une des raisons majeures est la variation de la quantité d'ochre apportée au système au début de la simulation, 5 pds% pour les microcosmes et 1 pds% pour le mésocosme. Cette diminution de la quantité d'ochre a modifié la capacité de certains minéraux comme l'aragonite à atteindre l'équilibre thermodynamique. En effet dans l'étude des microcosmes, la dissolution de l'aragonite a permis d'augmenter le pH jusqu'à une valeur d'environ 7,7 et d'atteindre l'équilibre. Or ici, la quantité d'aragonite étant 5 fois inférieure à précédemment, le minéral se dissout totalement avant d'atteindre l'équilibre avec un pH maximal d'environ 6,8.

Cette différence de comportement est ainsi principalement à mettre sur le compte de la modification des conditions initiales et non sur une limite du modèle à simuler un système à différentes échelles. Il en va de même pour le gypse dont la proportion est également divisée par 5, ce qui ne suffit pas à conserver de façon pérenne ce minéral dans la zone amendée. Un autre changement de comportement est présent suivant l'échelle considérée et correspond à l'importance de la respiration microbienne. En effet, dans les microcosmes la libération de CO₂ produit par cette réaction entraînait la baisse du pH et l'augmentation de la concentration de Pb et de Zn en solution en favorisant la désorption de ces éléments. Cependant aucun effet similaire n'est observé dans cette étude en mésocosme. Un des changements majeurs pouvant expliquer cette différence est la variation de la proportion d'aragonite entre les 2 expérimentations. En effet, en raison des teneurs plus importantes de ce minéral dans les microcosmes, le pH atteint rapidement une valeur plus importante (7,7) et stable dans le temps, ce qui conduit à ce que les modifications de pH induites par la production de CO₂(g) issue de la respiration aérobie microbienne ait été bien plus marquées. De plus, Les simulations montrent que la respiration aérobie microbienne dans la zone amendée intervient dès les premiers jours de

l'expérimentation, ainsi 86% du carbone organique solubilisable ayant été dissous au bout de 20 jours. Durant cette période, la dissolution de l'aragonite a contrebalancé totalement l'acidification induite par la respiration aérobie microbienne. La proportion de boue apportée étant 5 fois plus faible dans cette présente étude par rapport à celle sur les microcosmes (chapitre 2), l'adsorption du Pb et du Zn sur la MO est bien plus importante comme le montre la Fig A.9.

Le biochar ne faisant pas partie des amendements utilisés pour l'étude à l'échelle des microcosmes (Thouin et al., 2019), les réactions d'adsorption sur le biochar ne furent ainsi pas incorporées dans le modèle en première intention. La bonne représentation des données mesurées pour les différents paramètres géochimiques suggère une faible interaction du biochar avec le milieu. Cela pourrait être expliqué par une surface spécifique relativement faible du biochar, ce paramètre variant énormément suivant la nature de la biomasse utilisée et la température de pyrolyse. Néanmoins les biochars issus de plantes comme dans notre cas semblent posséder une surface spécifique assez élevée, entre environ 100 et 600 m² g⁻¹ (Li et al., 2017). Cependant, les composés organiques comme ceux apportés par le fumier ont également la capacité de former un revêtement autour du biochar ce qui pourrait diminuer sa surface spécifique en contact avec l'eau porale (Hagemann et al., 2017). Pour finir la réactivité du biochar est difficile à évaluer via un RTM, en raison de l'absence de modèles mécanistiques développés pour simuler l'adsorption sur le biochar. Certaines études ont eu recours au modèle WHAM pour simuler la sorption de métaux sur les biochars, en assimilant le biochar à de la matière organique fraîche (Pourret and Houben, 2018). Il existe peu de recul sur la pertinence d'une telle comparaison, la structure d'un biochar se rapprochant plus de celle d'un matériau poreux que d'un gel-like.

En ce qui concerne la simulation de l'écoulement et du transport dans la colonne, un des points marquants observés est la faible influence de la transpiration induite par la présence de plantes à la surface de la colonne. En effet le volume d'eau apporté au sommet de la colonne est proche de celui mesuré en sortie, indiquant un faible effet de la transpiration. Cela apparaît en contradiction avec des études précédentes se consacrant également à la lixiviation en colonne des métaux depuis des sols en association avec des plantes de la même famille qu'*Agrostis capillaris* (*Poaceae*), telles que *Vetiveria zizanioides*, *Festuca arundinacea* ou *Andropogon gerardi* (Zhu et al., 1999; Chen et al., 2004). Ces auteurs ont en effet observé des diminutions parfois conséquentes du volume d'eau lixivié en présence de plantes par rapport à des tailings nus, allant de 8 à 78%. Le phénomène de condensation pourrait en partie expliquer cette faible transpiration apparente dans le cas de notre mésocosme. En effet, il est possible qu'une partie de l'eau transpirée par les plantes se soit condensée sur les parois du couvercle du mésocosme avant de percoler à nouveau, cela pourrait expliquer les valeurs similaires entre les volumes en entrée et en sortie. Enfin les paramètres hydrodynamiques dans la zone amendée ont conservé les mêmes valeurs que celles de la zone non amendée à l'exception du paramètre α (paramètre de forme empirique de la courbe de rétention d'eau), dont la valeur a été augmentée à 0,125

cm^{-1} au lieu de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ dans la zone non amendée, afin de correctement simuler la teneur en eau au niveau Lv1. Néanmoins cette valeur reste dans l'intervalle de confiance donné pour ce paramètre par Carsel and Parrish (1988), à savoir $0,145 \text{ cm}^{-1} \pm 0,029$.

4.3) Efficacité des amendements

L'utilisation de RTM pour interpréter des expérimentations de lixiviation réalisées au sein d'un mésocosme nous a permis d'identifier la nature des processus contrôlant la mobilité du Pb et du Zn et de les hiérarchiser suivant leur importance. Les résultats des simulations permettent par extension d'estimer le devenir du système à long terme. Cependant peu d'études se sont consacrées à développer des RTM dans le but de comprendre les mécanismes intervenant dans des tailings amendés (Craig et al., 2021) et d'autant moins pour les tailings anciens. Une des premières interrogations correspond à l'évolution à long terme de la zone amendée. Nous avons observé une augmentation du pH allant jusqu'à des valeurs proches de la neutralité ($\approx 6,8$) suivie par une légère acidification. Étant donné que l'aragonite est totalement dissoute dans la zone amendée avant la fin de l'expérimentation, cela démontre que le pH de la zone amendée ne peut pas se maintenir à une valeur proche de la neutralité et est amené à diminuer jusqu'à atteindre un pH proche de celui de l'eau de recharge, ici une eau plus acide plus acide (pH=6). Le retour de la zone amendée à une valeur de pH plus faible, telle que celle observée dans la zone non-amendée, semble exclue en raison de la dissolution totale de la plumbojarosite, cette dernière étant responsable du maintien d'un pH faible.

Ce résultat est différent de ceux obtenus dans les précédents chapitres dédiés respectivement aux expérimentations en microcosmes et en mésocosme sans amendement où l'anorthite s'est révélée avoir un rôle mineur sur la dynamique du pH. La réaction de dissolution de cette phase minérale implique la consommation de protons, ceci implique que le pH dans la zone amendée soit légèrement plus élevé que celui de l'eau de recharge, dans notre exemple légèrement supérieur à 6. Le maintien de conditions légèrement acides dans la zone amendée sur le long terme tendra à limiter la sorption du Pb et du Zn sur la MO et les oxy-hydroxydes de Fe, mais les concentrations en solution de ces 2 éléments seront bien moindres que dans la zone non-amendée où le pH de l'eau porale est plus acide de 2 unités pH. Ces résultats tendent à montrer que les amendements contenant des minéraux carbonatés comme l'aragonite peuvent diminuer la mobilité du Pb et du Zn à long terme en induisant une hausse du pH, mais que des phases minérales et/ou organiques possédant des groupements fonctionnels sur lesquels ces 2 éléments peuvent s'adsorber doivent également être présentes. La seule présence des minéraux carbonatés a un impact limité (Kumpiene et al., 2008).

Suite à la dissolution totale de plumbojarosite dans la zone amendée, l'anglésite qui est hors équilibre se dissout de manière continue. Néanmoins la concentration en Pb et en Zn augmentera de manière très lente puisque la dissolution de l'anglésite est à la fois limitée par sa cinétique lente et par la capacité des sites de sorption de la MO et des oxy-hydroxydes à agir

comme des puits. De plus, au vu de la dissolution constante d'environ 0,025 pds% d'anglésite par an, ce minéral sera totalement dissout en un peu moins de 50 ans. À partir de là, les seules sources de Pb se trouvant dans la zone amendée seront les oxy-hydroxydes et la MO sur lesquels cet élément sera sorbé. Le déséquilibre thermodynamique induit par le renouvellement de l'eau porale résultant de la recharge favorisera la désorption du Pb de ces phases. Cette dynamique sera également identique pour le Zn. Bien que la dissolution de la zincite soit lente (0,006 pds% par an), cette phase minérale disparaîtra de la zone amendée plus rapidement que l'anglésite car la quantité de zincite est plus faible. Cette phase minérale disparaîtra de la zone amendée au bout de 4,5 ans. À long terme, les conditions chimiques de la zone amendée correspondront ainsi à un milieu ayant un pH légèrement acide et de faibles concentrations de Pb et de Zn dans l'eau porale.

Dans le cas de la zone non-amendée, des modifications des différents paramètres géochimiques (pH, Pb, Zn, SO_4^{2-} , Ca) sont observées et celles-ci résultent de l'infiltration d'eau porale en provenance de la zone amendée. Néanmoins ces modifications sont temporaires et à partir d'environ 50 jours le système se dirige vers des conditions proches de celles observées au début de la lixiviation, i.e. un milieu ayant un pH acide (pH proche de 4) et de fortes concentrations en Pb et en Zn dans l'eau porale. On peut s'attendre ainsi à une évolution de la zone non amendée similaire à celle décrite dans la simulation de la première partie de l'expérimentation en mésocosme sans amendement (chapitre 3), soit une dissolution complète de la plumbojarosite au bout d'environ 90 ans suivie d'une dissolution d'une quantité encore plus importante d'anglésite. L'efficacité des amendements dans l'immobilisation du Pb et du Zn dans les tailings va ainsi varier suivant l'objectif considéré. L'apport d'amendements améliore significativement les conditions chimiques des horizons de surface et permet la croissance des plantes. Dans le cadre d'une campagne de réhabilitation du milieu ou dans le but de réduire les flux érosifs via la croissance des plantes, ce type de gestion semble bien adapté. Néanmoins, peu d'effets des amendements sont observés sur la zone non amendée sous-jacente, cette approche semble ainsi peu efficace pour réduire la migration des contaminants métalliques vers les nappes phréatiques. Une des solutions serait d'amender le volume entier du tas de tailings considéré. Cependant, suivant les sites cela peut représenter une logistique et des coûts trop importants. Ainsi il est assez difficile d'estimer précisément l'évolution de tailings amendés à long-terme ou la manière optimale pour limiter la mobilité des métaux, car les études se consacrant à ce problème se déroulent sur des courtes périodes (Kumpiene et al., 2008).

5. Conclusion

Un modèle de transport réactif a été construit sur la base des données issues d'une expérience de lixiviation de 11 mois en mésocosme sur un tailing ancien amendé d'1 pds% d'ochre, 1 pds% de fumier et 1 pds% de biochar. Ce modèle permettait de décrire le devenir du Pb et du Zn dans le système en décrivant l'écoulement de l'eau et le transport des solutés dans un milieu 1D

variablement saturé, ainsi que les différents processus biogéochimiques présents. L'apport d'amendement a été effectué sur les 19 premiers cm de la colonne en les mélangeant avec le tailing. L'instrumentation de cette zone amendée était similaire aux niveaux sous-jacents, de la même manière les autres modalités de l'expérience (arrosages, prélèvements) étaient identiques à celles des 6 premiers mois de l'expérimentation. Des graines d'*Agrostis capillaris* ont également été apportées afin d'apprécier l'efficacité de la phytostabilisation. En raison de l'apport des amendements, l'assemblage minéralogique de la zone amendée a été mis à jour. De plus les propriétés hydrodynamiques de la zone amendée ont été légèrement modifiées afin de correctement simuler la teneur en eau mesurée dans cette zone amendée. Les résultats de cette étude mettent en évidence le rôle de la dissolution de l'aragonite dans la hausse du pH observée dans la zone amendée. La baisse des concentrations en solution de Pb/Zn est attribuée à une sorption accrue sur les nouveaux sites de sorption apportés (ferrihydrite, matière organique) favorisée par une plus faible compétition avec les protons. On observe ainsi des dynamiques similaires à celles observées dans l'étude des microcosmes (Mertz et al., 2021), néanmoins leur intensité est différente en raison des modifications de la quantité d'ochre ajoutée (1 pds% au lieu de 5 pds%). Une influence notable de la zone amendée sur la zone non amendée est observée sur le Pb, le Zn et le pH, néanmoins cet effet est temporaire et le système converge rapidement vers des conditions proches de celles présentes avant l'apport d'amendement. Ainsi à long terme, la libération de Pb et de Zn ne devrait pas être limitée dans la zone non amendée. Les amendements présentent ainsi un effet limité sur la migration des contaminants vers la nappe phréatique s'ils ne sont pas appliqués sur le volume entier de tailings. Néanmoins, là où les amendements sont appliqués, une immobilisation durable des contaminants métalliques est possible. Afin d'approfondir notre compréhension de ces systèmes anthropiques, il serait intéressant de réaliser un modèle de transport réactif en 2D/3D, décrivant plus fidèlement les échelles spatiales et temporelles du site minier étudié.

Annexes

Tableau A.5

Paramètres cinétiques utilisés pour décrire la dissolution et la précipitation des phases minérales dans les simulations du mésocosme avec amendements (chapitre 4).

Minéraux	Paramètres cinétiques										
	Mécanisme acide				Mécanisme neutre			Mécanisme basique Mécanisme carbonaté			
	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	n^h	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	n
Anorthite ^e	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-4}$	16,6	1,41	$6,54 \times 10^{-9}$	$6,54 \times 10^{-10}$	17,8	--	--	--	--
Aragonite ^f	4,32	0,432	14,4	1	$1,33 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-6}$	23,5	$2,8 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-4}$	35,4	1^i
Gypsum ^g	--	--	--	--	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0	--	--	--	--
Anglésite	$8,6 \times 10^{-7*}$	$6,9 \times 10^{-7*}$	31,3 ^d	0,3 ^d	$6,9 \times 10^{-8*}$	$5,2 \times 10^{-8*}$	31,3 ^d	--	--	--	--
Plumbojarosite*	$2,6 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-5}$	79	0,89	$1,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$	79	$9,5 \times 10^{-10}$	$9,5 \times 10^{-12}$	79	0,39 ^j
Ferrihydrite*	--	--	--	--	$3,4 \times 10^{-9}$	$3,4 \times 10^{-10}$	86,5	--	--	--	--
Zincite*	--	--	--	--	$3,4 \times 10^{-10}$	$3,4 \times 10^{-11}$	32	--	--	--	--

^a Constante de vitesse de dissolution k_{diss} en $\text{mol cm}^{-2} \text{ jour}^{-1}$

^b Constante de vitesse de précipitation k_{pre} en $\text{mol cm}^{-2} \text{ jour}^{-1}$

^c Energie d'activation E en kJ mol^{-1}

^d Valeurs issues de Dove and Czank, 1995

^e Valeurs issues de Palandri and Kharaka, 2004

^f Paramètres de l'aragonite considérés similaires à ceux de la calcite issus de Plummer et al., 1978

^g Valeurs issues de Raines and Dewers, 1997

^h Ordre de réaction n dépendant des H^+

ⁱ Ordre de réaction n dépendant de pCO_2

^j Ordre de réaction n dépendant des OH^-

* Valeurs ajustées

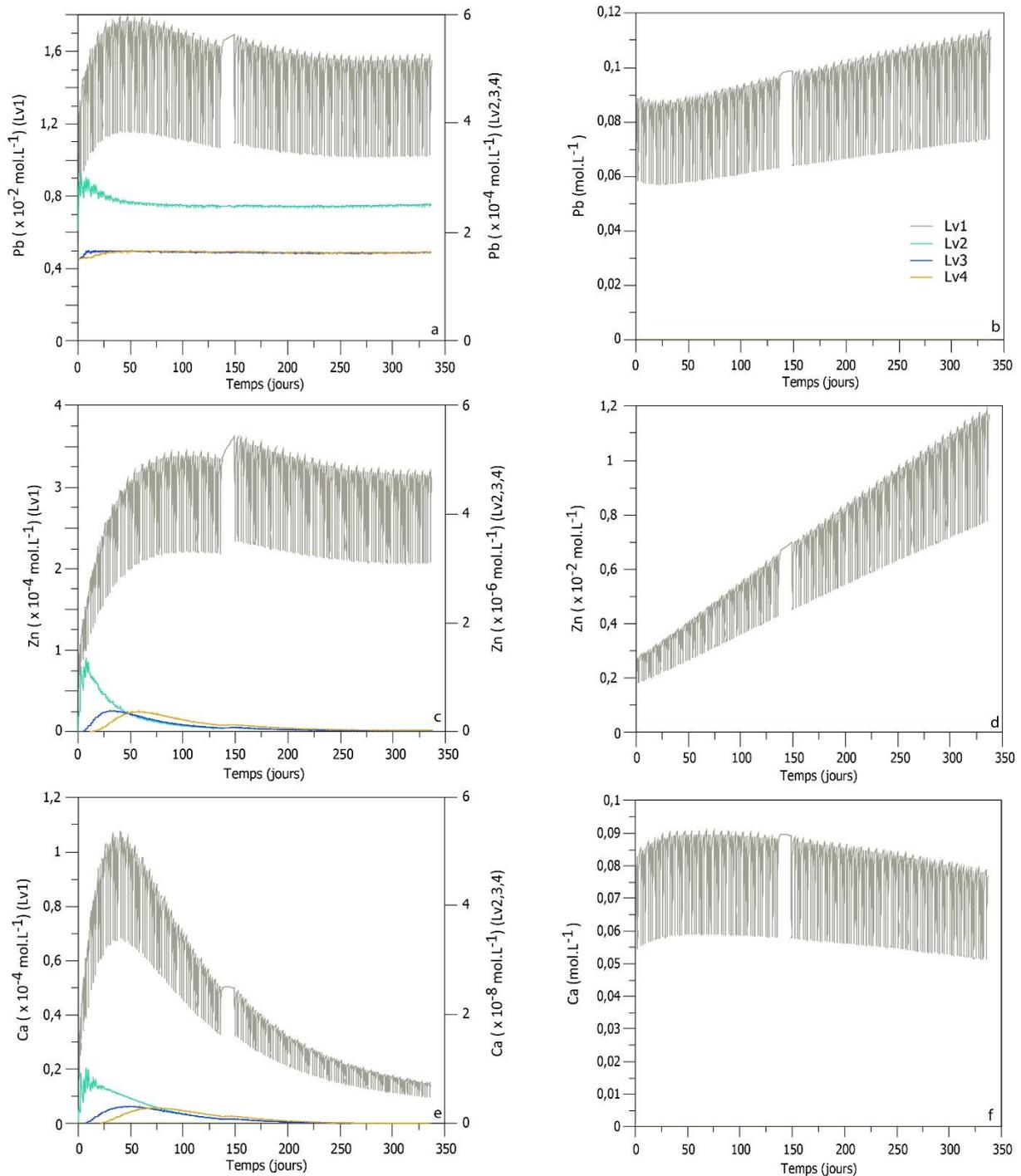


Figure A.9: Modélisation de l'occupation des sites de surface sur la ferrihydrite et la matière organique pendant l'expérience de lixiviation sur le mésocosme au cours des 11 mois où le tailings était amendé d'1 pds% d'ochre, 1 pds% de fumier et 1 pds% de biochar : (a/b) concentration de Pb, (c/d) concentration de Zn, (e/f) concentration de Ca.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse a été d'identifier, de hiérarchiser et de quantifier les processus contrôlant la mobilité du Pb et du Zn dans un dépôt minier ancien, afin de comprendre la dynamique du système. En effet, les sites miniers abandonnés peuvent présenter de grands volumes de résidus miniers (ou tailings) stockés en surface. Ces matériaux sont souvent chargés en contaminants métalliques et peuvent les libérer sous l'action des agents atmosphériques (eau, air, ...). La libération de ces contaminants peut affecter durablement la faune, la flore et les hommes vivant à proximité, ces sites miniers présentent ainsi un enjeu environnemental majeur. Il convient alors de mettre en sécurité ces sites en limitant le transfert de ces métaux et de nombreuses études se sont consacrées à trouver des protocoles adaptés. Cependant, afin d'optimiser la gestion de ces sites, il est primordial de comprendre quels mécanismes influencent principalement la mobilité de ces contaminants. La mise en évidence des processus dominants n'est néanmoins pas aisée, les tailings sont des milieux complexes, tri-phasiques (eau, gaz, solide) et la phase solide est composée d'une multitude de phases minérales et organiques. Ces différentes phases solides ont également plusieurs modes d'interaction avec les métaux, d'intensité et de nature différentes. Il est ainsi nécessaire d'appréhender ce système complexe en le simplifiant tout en conservant ses caractéristiques principales. Pour ce faire, un modèle de transport réactif a été développé, se basant notamment sur une description mécanistique (1) de l'écoulement de l'eau dans ce système où la saturation est variable, (2) du transport des éléments chimiques dans la phase dissoute et la phase gaz et (3) des processus biogéochimiques pouvant contrôler le partitionnement des métaux entre les phases solides, aqueuses et gazeuses. Cette approche a régulièrement été utilisée pour interpréter des observations faites dans des milieux complexes où plusieurs processus peuvent être en compétition (Steeffel et al., 2005). Ainsi au cours de cette thèse, un modèle de transport réactif a été développé afin de comprendre les processus contrôlant la mobilité du Pb et du Zn lors de la lixiviation d'un tailing ancien, et ce en interprétant les données issues de précédentes expériences de lixiviation réalisées à différentes échelles (Thouin et al., 2019, soumis).

Dans un premier temps, un modèle biogéochimique a été développé avec l'outil numérique PHREEQC et la base de données Thermoddem afin de modéliser les résultats d'expériences de lixiviations de tailings réalisées en microcosmes (colonne de 10 cm de hauteur) par Thouin et al. (2019). Le tailing lixivié provenait du site minier de Roure-les-Rosiers du district de Pontgibaud dans le Puy-de-Dôme. Il présentait une texture sableuse et des teneurs importantes en Pb et en Zn. Plusieurs expériences de lixiviation ont été réalisées avec différents traitements (Thouin et al., 2019) : une sur tailing seul, une avec ajout de 5 pds% de boue minière (ochre) composée d'oxydes de Fe et de carbonates et trois autres avec ajout de 5 pds% de boue minière et de fumier en proportion variable (0,15, 1 et 2 pds%). Les données expérimentales de minéralogie et composition chimique des lixiviats ont été utilisées afin de construire le modèle biogéochimique qui associe les processus clés impliqués dans les tailings : adsorption (réactions de complexation de surface), échanges eau-gaz, respiration microbienne, dissolution et

précipitation. Dans le cas de la lixiviation du tailing sans amendement, des concentrations élevées de Pb ont été mesurées, jusqu'à $15\,000\ \mu\text{g L}^{-1}$, ainsi que des conditions acides avec un pH autour de 4. Les simulations ont réussi à reproduire les données mesurées et ont mis en évidence le rôle majeur des réactions de dissolution et de précipitation de l'anglésite et la plumbojarosite, des phases sulfatées porteuses de Pb présentes dans le tailing, dans la mobilité des contaminants métalliques. La libération de Fe induit par la dissolution de la plumbojarosite a permis la précipitation d'oxydes de Fe (ferrihydrite), cette réaction maintenant le milieu dans des conditions acides. Cette valeur basse du pH a impliqué que les sites de surface des oxyhydroxydes soient majoritairement présents sous forme protonée, ce qui limite l'adsorption des contaminants métalliques, présents sous forme cationique en solution, sur ces sites. En conséquence, les réactions de complexation ont un faible rôle dans la mobilité des contaminants dans le tailing non amendé. Dans le cas des résultats obtenus pour le tailing amendé avec l'ochre, le pH a augmenté jusqu'à 7,7 tandis que les concentrations de Pb en solution ont diminué fortement jusqu'à $50\ \mu\text{g L}^{-1}$. Les simulations ont attribué cette augmentation du pH à la dissolution des carbonates, plus précisément l'aragonite, apportés par l'amendement. La baisse des concentrations en Pb et le Zn en solution est principalement expliquée par l'adsorption de ces éléments sur les oxyhydroxydes de Fe. L'importance de ce processus a été exacerbée par l'augmentation de la quantité d'oxyhydroxydes dans le tailing amendé, et donc du nombre de site, et par la hausse du pH qui a conduit à favoriser les réactions de complexation de surface du Pb et du Zn, présents en solution sous la forme de cations, sur les sites de surface deprotonés, et donc chargés négativement. La baisse de la concentration en Pb et en Zn dans l'eau porale a contribué à accélérer la dissolution des phases porteuses de Pb et de Zn mais les métaux ainsi libérés ont été totalement adsorbés sur les oxyhydroxydes de Fe. La concentration des métaux en solution a ainsi principalement été contrôlée par les mécanismes d'adsorption. Dans le cas du tailing amendé avec l'ochre et le fumier, les concentrations mesurées en Pb ont été légèrement plus élevées que dans le traitement précédent mais sont restées faibles. Le fumier a favorisé la respiration aérobie à travers l'apport de carbone organique minéralisable, augmentant la concentration de CO_2 dissous en solution, ce qui a conduit à une légère acidification de la solution (de 7,7 à 7,2). Sous ces conditions, la désorption du Pb a augmenté en raison de l'augmentation de la compétition des protons et du Pb pour l'accès aux sites de surface. L'augmentation de la protonation des sites de surface a conduit également à la mise en place d'un champ électrostatique diminuant l'attraction du Pb vers la surface des oxyhydroxydes de Fe et la MO. Ce processus était néanmoins temporaire étant donné que la quantité de matière organique disponible pour les microorganismes diminuait avec le temps, induisant un retour à des conditions proches de celles mesurées au début de l'expérience. Ainsi, le développement de ce modèle biogéochimique a permis de mettre en évidence les principaux processus intervenant dans le tailing et leur intensité (Fig C.1). Il a également permis de mieux comprendre les mécanismes d'action des amendements. Néanmoins, en raison de la nature du protocole expérimental sur lequel ce modèle reposait (Thouin et al., 2019), il fut impossible de

décrire rigoureusement les écoulements d'eau et le transfert des contaminants alors que ces processus doivent être quantifiés afin de caractériser la mobilité des métaux. De surcroît, la taille réduite de ces expérimentations (échelle centimétrique) ne permettait que difficilement d'extrapoler si les résultats obtenus étaient valides à l'échelle d'un site.

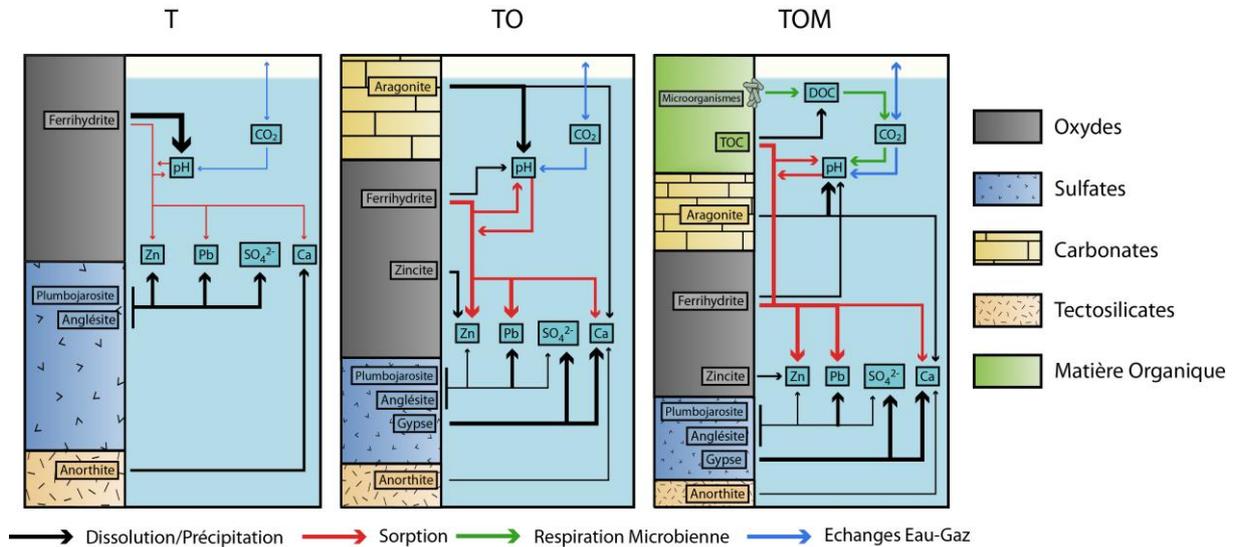


Figure C.1 : Impact des processus géochimiques sur les paramètres modélisés (pH, Pb, Zn, SO₄²⁻, Ca) pour les différentes simulations : tailing non amendé (T), tailing amendé avec l'ochre (TO) et tailing amendé avec l'ochre et le fumier (TOM). Les processus sont indiqués par des flèches colorées, tandis que l'ampleur des processus est représentée par l'épaisseur des flèches.

Afin de dépasser ces limites, une deuxième étape a été réalisée afin d'interpréter et de simuler la mobilité des métaux à une échelle spatiale et temporelle plus proche de celles pouvant être rencontrées sur un site naturel. Pour ce faire, le modèle biogéochimique a été couplé à un modèle d'écoulement d'eau unidimensionnel en condition de saturation variable et de transport d'éléments dans la phase aqueuse et gazeuse. Ce modèle de transport réactif a été construit afin d'interpréter une expérience de lixiviation dans une colonne métrique instrumentée (mésocosme) remplie du même tailing que celui présent dans les microcosmes. La première partie de cette expérience consistait en une lixiviation d'une durée de 6 mois de ce tailing sans amendement. La moitié supérieure de la colonne était maintenue dans des conditions non-saturées tandis que la moitié inférieure restait saturée, ceci afin de reproduire le continuum classiquement observée en conditions naturelles. La teneur en eau ainsi que les propriétés physiques et chimiques de l'eau porale ont été mesurées chaque semaine à trois profondeurs différentes pendant l'expérience (Thouin et al., soumis). Les flux d'eau ont également été enregistrés en entrée et en sortie de la colonne afin de permettre la réalisation d'un bilan hydrique et d'un bilan de masse. Les données issues de cette expérience ont permis de développer le modèle de transport réactif ce dernier ayant été construit en utilisant le code de calcul Hydrus-PHREEQC1D (HP1) et la base de données précédemment utilisée. Les processus mis en évidence ont été similaires à ceux identifiés lors de la lixiviation du tailing non amendé

en microcosme : un contrôle majeur des phases porteuses sulfatées sur la mobilité du Pb et du Zn via les mécanismes de dissolution/précipitation, le maintien de conditions acides en raison de la précipitation de ferrihydrite et un faible rôle des réactions de complexation de surface sur la réactivité globale. À noter que la hiérarchie des processus qui contrôlaient la dynamique du Pb et du Zn était équivalente dans la zone non-saturée et la zone saturée, toutefois leur intensité variait légèrement le long de la colonne. Les réactions de dissolution/précipitation étant plus fortes au sommet de la colonne, zone où le déséquilibre thermodynamique entre l'eau porale et la phase solide était le plus important. La comparaison des travaux menés à l'échelle des microcosmes et ceux menés sur le mésocosme suggère l'idée que le volume pris en compte dans les microcosmes permettait d'appréhender le volume élémentaire représentatif (VER) pour ce tailing. Enfin, les simulations ont permis de montrer que l'atténuation naturelle résultante de la lixiviation des métaux ne permettrait pas la mise en sécurité de ce tailing. En effet, les simulations ont montré que la dissolution des phases porteuses de Pb/Zn se prolongera encore pendant des dizaines voire des centaines d'années (Fig C.2). Ces résultats ont ainsi renforcé l'hypothèse que l'ajout d'amendements est une des pistes les plus pertinentes pour immobiliser ces contaminants métalliques.

Cette piste a été explorée au cours de la deuxième partie de l'expérience de Thouin et al. (soumis) où une expérimentation de lixiviation d'une durée de 11 mois a été réalisée sur le tailing amendé d'1 pds% d'ochre, 1 pds% de fumier et 1 pds% de biochar. Ces amendements ont été mélangés avec les 19 premiers cm de tailings de la colonne et cette zone amendée a été instrumentée de manière similaire aux niveaux précédents. De plus, des graines d'*Agrostis capillaris* ont également été ajoutées afin d'évaluer la capacité des plantes à croître et à influencer l'immobilisation des contaminants métalliques. Les autres modalités de l'expérimentation (arrosages, prélèvements) sont restées identiques à celles de la première partie de l'expérience avec le tailing sans amendement. Le modèle de transport réactif développé pour la première partie de l'expérience a été modifié en conséquence, en prenant en compte la présence de la zone amendée en surface de la colonne. En conséquence, l'assemblage minéralogique dans cette zone a été mis à jour en considérant les nouvelles phases minérales et organiques introduites par l'ajout d'amendements et les réactions biogéochimiques associées, tandis que les propriétés hydrodynamiques y ont légèrement été modifiées. Les mesures réalisées dans la zone amendée ont révélé une augmentation du pH jusqu'à une valeur de 6, associée à une baisse de la concentration en Pb jusqu'à environ $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Le modèle a reproduit cette dynamique et l'a attribué à la dissolution de l'aragonite, cela a entraîné une augmentation du pH et par extension une adsorption accrue sur les nouveaux sites de sorption apportés par les amendements (ferrihydrite, matière organique). Les effets observés dans la zone amendée ont été ainsi de nature similaire à ceux observés dans les microcosmes amendés, mais d'intensité différente en raison des variations dans la quantité d'ochre apportée (1 pds% au lieu de 5 pds%) (Fig C.2). L'évolution des différents paramètres géochimiques de la zone

non amendée sous-jacente a indiqué une influence de la zone amendée, avec notamment une hausse du pH et une baisse de la concentration en Pb en solution, mais d'intensité plus faible que dans la zone amendée.

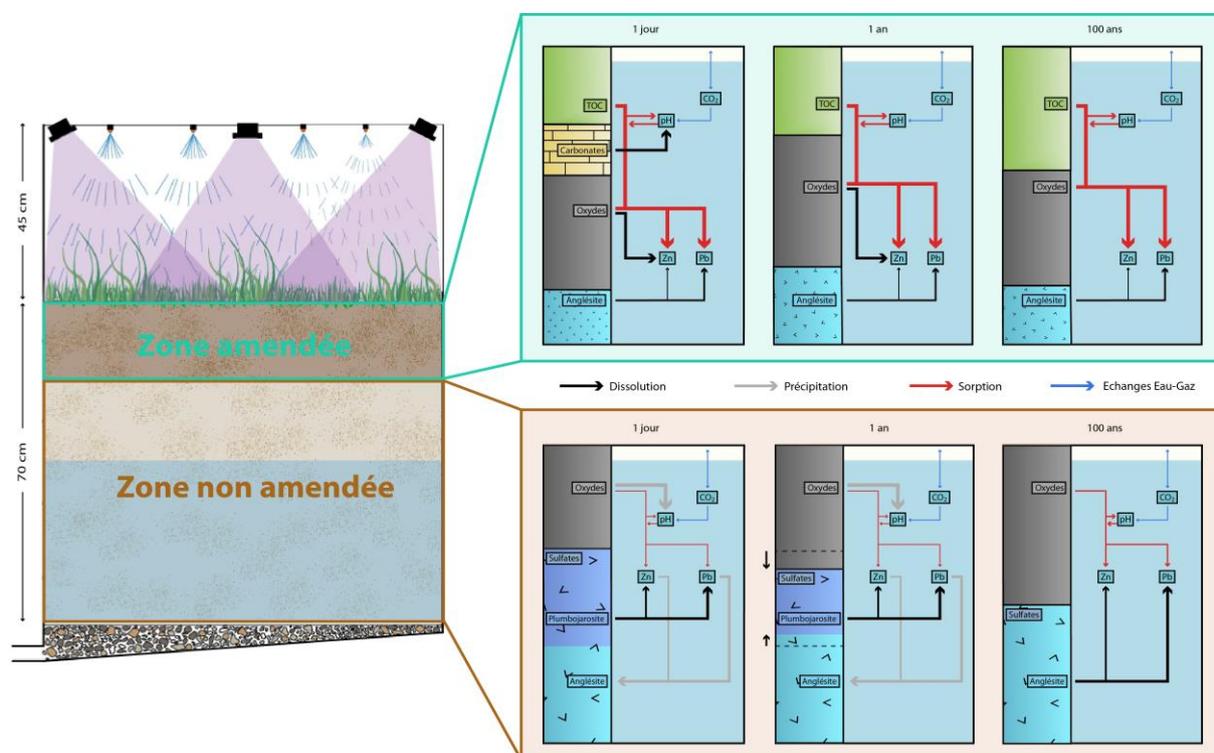


Figure C.2 : Evolution de l'assemblage minéralogique au cours du temps au sein de la zone amendée de la colonne (19 premiers cm) et de la zone non amendée. Impact des processus géochimiques associés sur les principaux paramètres modélisés (pH, Pb, Zn). Les processus sont indiqués par des flèches colorées, tandis que l'ampleur des processus est représentée par l'épaisseur des flèches.

Néanmoins cette dynamique a été temporaire et au bout d'une cinquantaine de jours les propriétés physico-chimiques de la zone non amendée se sont dirigées vers des valeurs proches de celles observées initialement. L'efficacité des amendements à stabiliser les métaux diffère suivant la zone amendée et la zone non-amendée. L'interprétation des simulations suggèrent qu'à long-terme dans la zone amendée, la concentration en Pb devrait rester à des niveaux largement inférieurs à ceux présents avant amendements. Cela est due à la dissolution totale de la plumbojarosite consécutive à l'apport d'amendement, ainsi le processus réactionnel, i.e. la dissolution de plumbojarosite induisant la précipitation de la ferrihydrite, et donc de la libération de protons, à l'origine des conditions acides existant dans le tailing non-amendé ne pourra plus survenir. L'ajout d'amendements est ainsi efficace pour immobiliser les contaminants métalliques là où ils sont appliqués, tout en permettant la croissance des plantes ce qui limite les flux érosifs aussi bien hydrique qu'éolien. Néanmoins, il n'y a pas d'effets notables à long-terme sur la zone non-amendée sous-jacente, limitant leur capacité à réduire leur migration en profondeur vers les nappes phréatiques.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont mis en évidence le rôle clé des modèles de transport réactif dans le diagnostic environnemental en contexte minier. La capacité de ces modèles à reproduire les dynamiques observés en laboratoire à différentes échelles spatiales et temporelles permet de prédire leur évolution à plus long-terme de la dynamique des contaminants métalliques présents dans les résidus vers les différents compartiments de l'environnement, notamment les eaux souterraines. Il apparaît ainsi que ces outils soient précieux pour élaborer les plans de gestion consacrés à la réhabilitation des sites miniers abandonnés en permettant de sélectionner les méthodes les plus à même de réduire l'empreinte environnementale de ces sites. Afin d'approfondir notre étude, plusieurs **perspectives** peuvent être envisagées.

Premièrement, le modèle développé dans ce mémoire se base sur le site minier de Roure-les-Rosiers, on peut se demander si ce modèle pourrait être appliqué à un autre site minier. Il serait en effet intéressant d'étudier un autre site minier, avec des caractéristiques minéralogiques et chimiques similaires, afin d'évaluer l'applicabilité et la transposabilité du modèle. Cette approche pourrait être menée sur l'ancienne mine d'Auzelles (Puy-de-Dôme), ce site présentant de nombreuses similarités avec le site de Roure-les-Rosiers. Ces deux sites sont situés dans le même département et leur période d'activité est similaire, s'étalant de 1869 à 1901 dans le cas du site d'Auzelles. Les métaux extraits correspondaient également à du plomb argentifère. C'est pourquoi au sein des résidus miniers on retrouve un assemblage minéralogique similaire à celui du district de Pontgibaud, avec la présence d'anglésite et de plumbojarosite notamment (Courtin-Nomade et al., 2016). Néanmoins, les résidus miniers du site sont assez hétérogènes, certains prélèvements présentent des propriétés différentes de celles des résidus de Roure-les-Rosiers avec une texture argileuse ou la présence de phases primaires sulfurées (Courtin-Nomade et al., 2016). Similairement à Roure-les-Rosiers, une zone Natura 2000 (FR8301044) traversée par le cours d'eau Le Miodet est présente sur le site, afin de notamment protéger le Petit Rhinolophe (Fig C.3). L'application du modèle au site d'Auzelles pourrait notamment s'appuyer sur des travaux préliminaires réalisés au cours de cette thèse sur le site (prélèvements, analyses chimiques et minéralogiques) et les différents articles et rapports d'étude dont il a fait l'objet. Une compréhension fine des principaux mécanismes agissant sur la mobilité des métaux dans ces environnements permettrait une approche de remédiation plus standardisée, diminuant les coûts de cette opération.

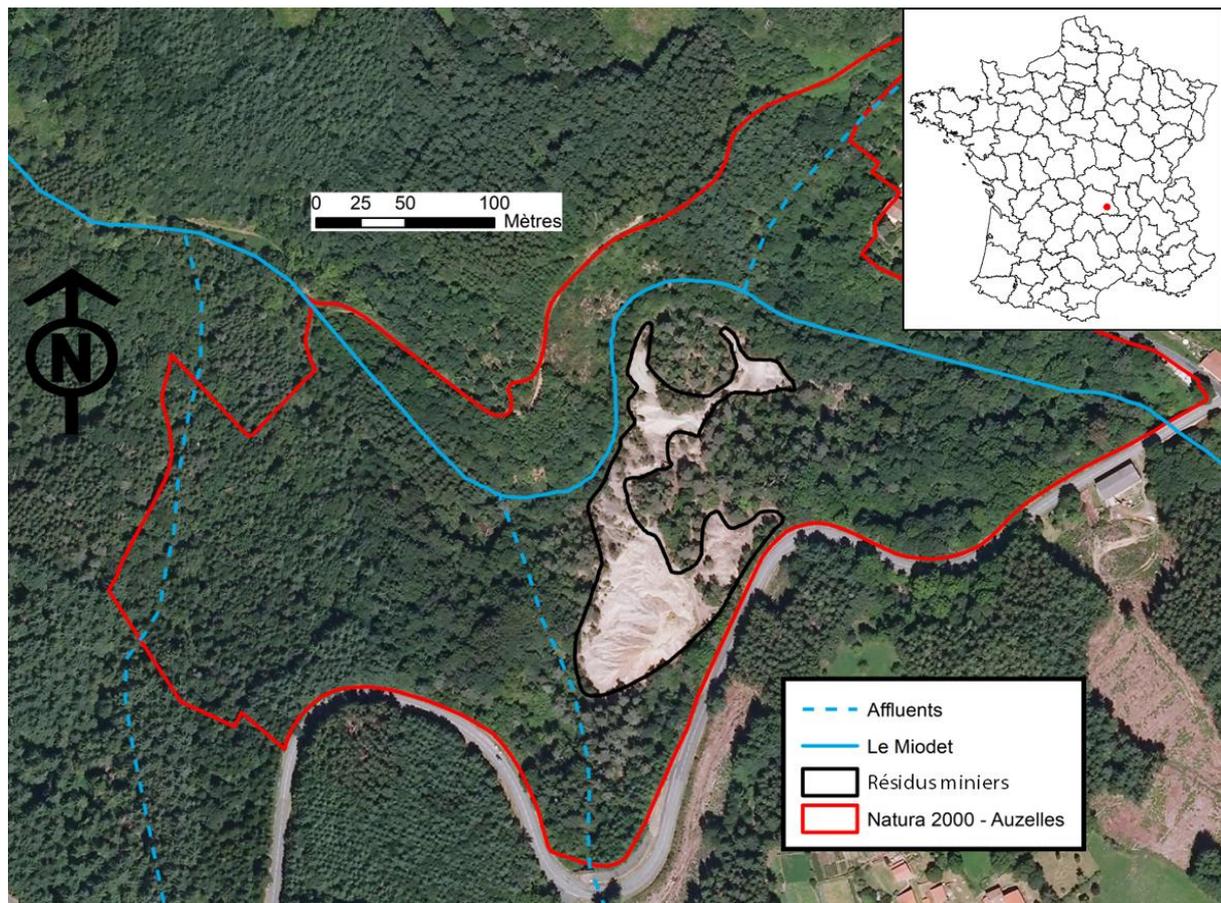


Figure C.3: Localisation de l'ancien site minier d'Auzelles.

Deuxièmement, ce modèle de transport réactif considère le transfert des contaminants dans un milieu unidimensionnel. Les résidus miniers sont des assemblages fortement hétérogènes et dont l'évolution spatiale ne suit pas nécessairement de logiques géologiques ou pédologiques. Ainsi, afin de décrire fidèlement cet objet, il serait possible d'étendre le modèle 1D préalablement construit à un modèle 2D ou 3D. L'avantage de ces modèles est la possibilité de prendre en compte l'anisotropie du système (Steeffel et al., 2015). Cela est notamment fondamental pour décrire le transport des contaminants, certaines propriétés comme la conductivité hydraulique pouvant être hétérogène spatialement au sein d'un matériau poreux. Au sein de ces modèles 2D/3D, les hétérogénéités de la géométrie du domaine étudié peuvent être fidèlement retranscrites à l'aide d'un maillage irrégulier. En effet, là où les phénomènes d'écoulement ou de réactivité géochimique sont susceptibles de varier rapidement, il est possible d'affiner le maillage sur lequel se base la méthode des éléments finis (Fig C.4). Une meilleure résolution numérique est présente dans les zones où un maillage plus fin est effectué, en raison d'une densité de nœuds plus importante. Le modèle de transport réactif développé en utilisant les codes de calcul Hydrus-1D pourrait être ainsi retranscrit sur les codes de calcul Hydrus-2D ou Hydrus-3D ou avec d'autres modèles de transport réactif développés avec d'autres codes de calcul (Crunch, MIN3P, etc.) en modifiant la géométrie des résidus étudiés. Néanmoins en raison de l'hétérogénéité des sites miniers, une connaissance approfondie de

l'évolution latérale et verticale des propriétés physiques, chimiques et biologiques serait nécessaire pour représenter fidèlement ces systèmes.

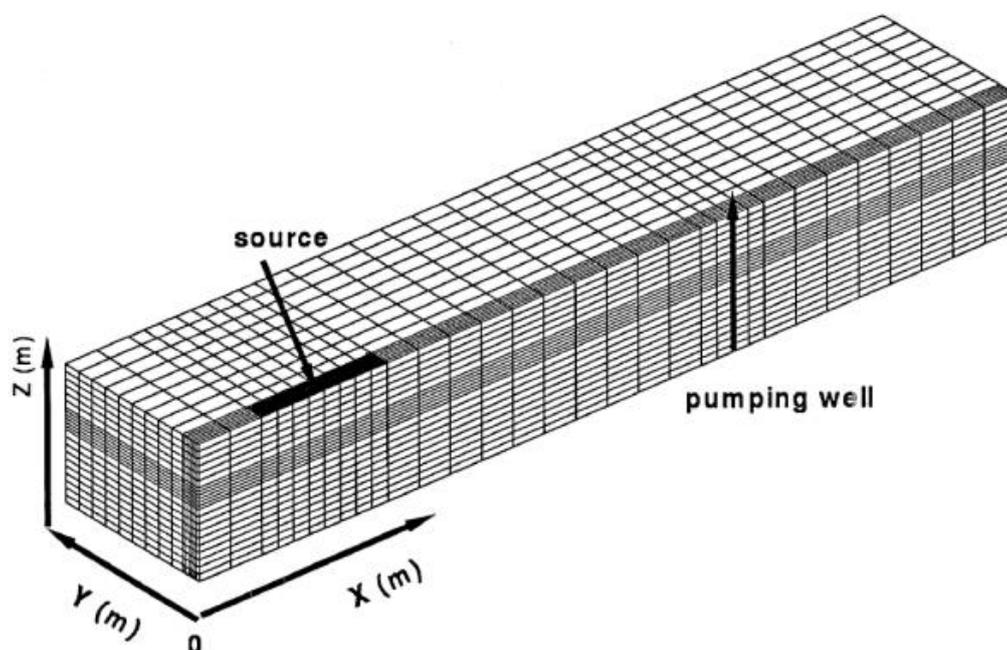


Figure C.4: Modèle maillé sous Hydrus-3D visant à simuler le transport de contaminants depuis une décharge vers un puits situé en aval et pompant l'aquifère (Šimůnek et al., 2012)

Troisièmement, l'évaluation des incertitudes des simulations est une préoccupation majeure de tous travaux de modélisation. C'est d'autant plus vrai dans le cas de nos modèles de transport réactif où de nombreux paramètres sont très difficiles à estimer, comme notamment les surfaces spécifiques des minéraux. L'utilisation de logiciels comme PEST (Doherty, 1994) permettant d'estimer des paramètres inconnus et de faire des analyses de sensibilité, représente une option pertinente pour estimer la robustesse de nos modèles. Cette méthode, déjà appliquée pour le modèle PHREEQC simulant les lixiviations sur microcosmes, pourrait être utilisée pour les simulations HP1 ou HPx (2D/3D) consacrées au mésocosme. Néanmoins pour une estimation optimale, cette méthode sera bien plus coûteuse en temps et en ressources qu'une estimation par essais-erreurs. Cette démarche de quantification des incertitudes nécessiterait d'optimiser les temps de calcul des simulations, qui sont relativement long à l'heure actuelle. Pour dépasser cette limite, une approche pourrait constituer à réécrire le modèle déjà existant avec un code de calcul basé sur une résolution implicite et globale des équations de transport et de celles décrivant les processus biogéochimiques tel que Crunch ou MIN3P en lieu et place du code de calcul utilisé au cours de cette thèse, qui lui est basé sur une approche séquentielle non itérative. Cette dernière impliquant des temps de calcul long.

Enfin, les modèles de transport réactif permettent d'évaluer le devenir des contaminants à long terme dans les tailings. Néanmoins dans notre étude, cette évaluation repose sur une

extrapolation des résultats obtenus se basant sur la durée de l'expérience, ce qui entraîne un certain niveau d'incertitude. Afin de remédier à ce problème, une des options serait de faire durer la simulation pour des temps importants (> 100 ans). Cependant, en raison de la complexité numérique du modèle, cela demanderait d'allouer plus de ressources dans sa réalisation. La solution proposée dans le cadre de la quantification des incertitudes associées aux paramètres du modèle pourrait être également appliquée.

Références

- Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., 1993. Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2638–2647. <https://doi.org/10.1021/es00049a002>
- Acero, P., Ayora, C., Carrera, J., Saaltink, M.W., Olivella, S., 2009. Multiphase flow and reactive transport model in vadose tailings. *Appl. Geochem.* 24, 1238–1250. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.008>
- Acero, P., Cama, J., Ayora, C., 2007. Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment. *Appl. Geochem.* 22, 1872–1883. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.051>
- Acosta, J.A., Abbaspour, A., Martínez, G.R., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Gabarrón, M., Faz, A., 2018. Phytoremediation of mine tailings with *Atriplex halimus* and organic/inorganic amendments: A five-year field case study. *Chemosphere* 204, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.027>
- Aiken, G.R., Hsu-Kim, H., Ryan, J.N., 2011. Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3196–3201. <https://doi.org/10.1021/es103992s>
- Akcil, A., Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Clean. Prod.* 14, 1139–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Akhavan, A., Golchin, A., 2021. Estimation of arsenic leaching from Zn–Pb mine tailings under environmental conditions. *J. Clean. Prod.* 295, 126477. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126477>
- Akinpelu, E.A., Fosso-Kankeu, E., Waanders, F., Angadam, J.O., Ntwampe, S.K.O., 2020. Diversity and Performance of Sulphate-Reducing Bacteria in Acid Mine Drainage Remediation Systems, in: Naddeo, V., Balakrishnan, M., Choo, K.-H. (Eds.), *Frontiers in Water-Energy-Nexus—Nature-Based Solutions, Advanced Technologies and Best Practices for Environmental Sustainability, Advances in Science, Technology & Innovation*. Springer International Publishing, Cham, pp. 121–123. https://doi.org/10.1007/978-3-030-13068-8_29
- Al-Abed, S., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D., 2008. Leaching behavior of mineral processing waste: Comparison of batch and column investigations. *J. Hazard. Mater.* 153, 1088–1092. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.063>
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., 2003. Removal of Heavy Metals from Waste Waters by Natural and Na-exchanged Bentonites. *Clays Clay Miner.* 51, 475–480. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510501>
- Alvarez-Silva, M., Uribe-Salas, A., Mirnezami, M., Finch, J.A., 2010. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique. *Miner. Eng.* 23, 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.11.013>
- Amara, A., Bisson, M., Hulot, C., Marescaux, N., 2016. PLOMB ET SES DÉRIVÉS INORGANIQUES (No. INERIS – DRC-09-103112-08910C).
- Ambert, P., Coularou, J., Cert, C., Guendon, J.-L., Bourgarit, D., Mille, B., Dainat, D., Houlès, N., Baumes, B., 2002. Le plus vieil établissement de métallurgistes de France (III^e millénaire av. J.-C.) : Péret (Hérault). *Comptes Rendus Palevol* 1, 67–74. [https://doi.org/10.1016/S1631-0683\(02\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S1631-0683(02)00009-X)
- Amos, R.T., Mayer, K.U., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2004. Reactive Transport Modeling of Column Experiments for the Remediation of Acid Mine Drainage. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3131–3138. <https://doi.org/10.1021/es0349608>

- Anderson, P.R., Benjamin, M.M., 1985. Effect of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1048–1053.
<https://doi.org/10.1021/es00141a004>
- Anju, M., Banerjee, D.K., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere* 78, 1393–1402.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.064>
- Appel, C., Ma, L.Q., Dean Rhue, R., Kennelley, E., 2003. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma* 113, 77–93. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6)
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2. ed., 10., corr. repr. ed. CRC Press [u.a.], Boca Raton.
- Appelo, C.A.J., Wersin, P., 2007. Multicomponent Diffusion Modeling in Clay Systems with Application to the Diffusion of Tritium, Iodide, and Sodium in Opalinus Clay. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5002–5007. <https://doi.org/10.1021/es0629256>
- Asadollahfardi, G., Sarmadi, M.S., Rezaee, M., Khodadadi-Darban, A., Yazdani, M., Paz-Garcia, J.M., 2021. Comparison of different extracting agents for the recovery of Pb and Zn through electrokinetic remediation of mine tailings. *J. Environ. Manage.* 279, 111728. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111728>
- Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J., 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *J. Hazard. Mater.* 171, 965–972. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.097>
- Atanacković, N., Dragišić, V., Stojković, J., Papić, P., Živanović, V., 2013. Hydrochemical characteristics of mine waters from abandoned mining sites in Serbia and their impact on surface water quality. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7615–7626.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-1959-4>
- Azapagic, A., 2004. Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *J. Clean. Prod.* 12, 639–662.
[https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00075-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00075-1)
- Baath, E., 1989. Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water. Air. Soil Pollut.* 47, 335–379. <https://doi.org/10.1007/BF00279331>
- Badino, G., 2009. The legend of carbon dioxide heaviness. *J. Cave Karst Stud.* 71, 100–107.
- Baghaie, A., Khoshgoftarmanesh, A.H., Afyuni, M., Schulin, R., 2011. The role of organic and inorganic fractions of cow manure and biosolids on lead sorption. *Soil Sci. Plant Nutr.* 57, 11–18. <https://doi.org/10.1080/00380768.2010.548309>
- Bagnold, R.A., 1941. *The Physics of Blown Sand and Desert Dunes*. Methuen.
- Baize, D., Girard, M.C., Association française pour l'étude du sol, 2009. *Référentiel pédologique 2008*. Éditions Quæ, Versailles.
- Baker, A.J.M., 1981. Accumulators and excluders -strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.* 3, 643–654. <https://doi.org/10.1080/01904168109362867>
- Baldock, J., Skjemstad, J., 1999. Soil organic carbon / soil organic matter, in: *Soil Analysis: An Interpretation Manual*. pp. 159–170.
- Banwart, S.A., Evans, K.A., Croxford, S., 2002. Predicting mineral weathering rates at field scale for mine water risk assessment. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 198, 137–157.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2002.198.01.10>
- Basta, N.T., Gradwohl, R., Snethen, K.L., Schroder, J.L., 2001. Chemical Immobilization of Lead, Zinc, and Cadmium in Smelter-Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate. *J. Environ. Qual.* 30, 1222–1230.
<https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041222x>

- Belnap, J., Gillette, A., 1998. Disturbance of biological soil crusts: impacts on potential wind erodibility of sandy desert soils in southeastern Uta. *Land Degrad. Environ.* 8, 355–362.
- Bengtsson, B.-E., 1974. Effect of Zinc on Growth of the Minnow *Phoxinus phoxinus*. *Oikos* 25, 370. <https://doi.org/10.2307/3543958>
- Bentley, R., Chasteen, T.G., 2002. Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 66, 250–271. <https://doi.org/10.1128/MMBR.66.2.250-271.2002>
- Bernhard, D., Reilly, I.I.J.F., 2020. Mineral commodity summaries 2020. US Geological Survey.
- Bhattacharya, A., Routh, J., Jacks, G., Bhattacharya, P., Mörtz, M., 2006. Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Västerbotten district (northern Sweden). *Appl. Geochem.* 21, 1760–1780. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.011>
- Bilgin, M., Tulun, S., 2016. Removal of heavy metals (Cu, Cd and Zn) from contaminated soils using EDTA and FeCl₃. *Glob. Nest J* 18, 98–107.
- Bisson, M., Diderich, R., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J.-P., Leveque, S., Magaud, H., Morin, A., 2005. Zinc et ses dérivés (No. Rapport INERIS–DRC-01-25590-00DF259).
- Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermodem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochem.* 27, 2107–2116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>
- Blowes, D.W., Jambor, J.L., 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Appl. Geochem.* 5, 327–346. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(90\)90008-S](https://doi.org/10.1016/0883-2927(90)90008-S)
- Borggaard, O.K., 1985. Organic Matter and Silicon in Relation to the Crystallinity of Soil Iron Oxides. *Acta Agric. Scand.* 35, 398–406. <https://doi.org/10.1080/00015128509442051>
- Bori, J., Vallès, B., Navarro, A., Riva, M.C., 2016. Geochemistry and environmental threats of soils surrounding an abandoned mercury mine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 12941–12953. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6463-1>
- Brady, N.C., 1990. The nature and properties of soils, 10. ed. ed. Macmillan u.a, New York u.a.
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F., 2008. Kinetics of Water-rock Interaction. Springer London NetLibrary, Inc. [distributor], Guildford Boulder.
- BRGM, 1997. Les résidus miniers français: typologie et principaux impacts environnementaux potentiels (No. R 39503).
- Bril, H., Zainoun, K., Puziewicz, J., Courtin-Nomade, A., Vanaecker, M., Bollinger, J.-C., 2008. SECONDARY PHASES FROM THE ALTERATION OF A PILE OF ZINC-SMELTING SLAG AS INDICATORS OF ENVIRONMENTAL CONDITIONS: AN EXAMPLE FROM SWIETOCZLOWICE, UPPER SILESIA, POLAND. *Can. Mineral.* 46, 1235–1248. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.5.1235>
- Brookfield, A.E., Blowes, D.W., Mayer, K.U., 2006. Integration of field measurements and reactive transport modelling to evaluate contaminant transport at a sulfide mine tailings impoundment. *J. Contam. Hydrol.* 88, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.05.007>
- Brooks, R., Corey, T., 1964. HYDRAU uc properties of porous media. *Hydrol. Pap. Colo. State Univ.* 37.

- Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J., Vangronsveld, J., 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environ. Pollut.* 138, 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.020>
- Bugg, T.D., Ahmad, M., Hardiman, E.M., Singh, R., 2011. The emerging role for bacteria in lignin degradation and bio-product formation. *Curr. Opin. Biotechnol.* 22, 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2010.10.009>
- Byrne, P., Wood, P.J., Reid, I., 2012. The Impairment of River Systems by Metal Mine Contamination: A Review Including Remediation Options. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42, 2017–2077. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.574103>
- Calvet, R., 2003. *Le sol: propriétés et fonctions*. Editions France Agricole, Paris.
- Cameselle, C., Reddy, K.R., 2012. Development and enhancement of electro-osmotic flow for the removal of contaminants from soils. *Electrochimica Acta* 86, 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.121>
- Cao, M., Liu, Q., 2006. Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in differential sulfide flotation—The role of coagulation. *J. Colloid Interface Sci.* 301, 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.036>
- Caporale, A.G., Violante, A., 2016. Chemical Processes Affecting the Mobility of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. *Curr. Pollut. Rep.* 2, 15–27. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0024-y>
- Cappuyns, V., Alian, V., Vassilieva, E., Swennen, R., 2014. pH Dependent Leaching Behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from Mining Wastes and Slags: Kinetics and Mineralogical Control. *Waste Biomass Valorization* 5, 355–368. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9274-3>
- Carroll, D., 1959. ION EXCHANGE IN CLAYS AND OTHER MINERALS. *Geol. Soc. Am. Bull.* 70, 749. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1959\)70\[749:IEICAO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1959)70[749:IEICAO]2.0.CO;2)
- Carsel, R.F., Parrish, R.S., 1988. Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resour. Res.* 24, 755–769. <https://doi.org/10.1029/WR024i005p00755>
- Carvalho, F., Schulte, L., 2021. Reconstruction of mining activities in the Western Alps during the past 2500 years from natural archives. *Sci. Total Environ.* 750, 141208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141208>
- Cerdà, A., 1998. Soil aggregate stability under different Mediterranean vegetation types. *CATENA* 32, 73–86. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(98\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(98)00041-1)
- Chaney, K., Swift, R.S., 1984. The influence of organic matter on aggregate stability in some British soils. *J. Soil Sci.* 35, 223–230. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1984.tb00278.x>
- Chapa-Vargas, L., Mejía-Saavedra, J.J., Monzalvo-Santos, K., Puebla-Olivares, F., 2010. Blood lead concentrations in wild birds from a polluted mining region at Villa de La Paz, San Luis Potosí, Mexico. *J. Environ. Sci. Health Part A* 45, 90–98. <https://doi.org/10.1080/10934520903389242>
- Chapman, D.L., 1913. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 25, 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>
- Chen, F., Qiang, M., Zhou, A., Xiao, S., Chen, J., Sun, D., 2013. A 2000-year dust storm record from Lake Sagan in the dust source area of arid China: DUST STORM RECORDED BY LAKE SEDIMENTS. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 118, 2149–2160. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50140>
- Chen, Q., Yin, D., Zhu, S., Hu, X., 2012. Adsorption of cadmium(II) on humic acid coated titanium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 367, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.005>

- Chen, Y., Shen, Z., Li, X., 2004. The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Appl. Geochem.* 19, 1553–1565. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.02.003>
- Chepil, W.S., 1956. Influence of Moisture on Erodibility of Soil by Wind. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 20, 288–292. <https://doi.org/10.2136/sssaj1956.03615995002000020033x>
- Chiu, V.Q., Hering, J.G., 2000. Arsenic Adsorption and Oxidation at Manganite Surfaces. 1. Method for Simultaneous Determination of Adsorbed and Dissolved Arsenic Species. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2029–2034. <https://doi.org/10.1021/es990788p>
- Christensen, J.B., Christensen, T.H., 1999. Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC in Polluted Groundwater: A Comparison of Approaches Using Resin Exchange, Aquifer Material Sorption, and Computer Speciation Models (WHAM and MINTEQA2). *Environ. Sci. Technol.* 33, 3857–3863. <https://doi.org/10.1021/es981105t>
- Clearwater, S.J., Farag, A.M., Meyer, J.S., 2002. Bioavailability and toxicity of dietborne copper and zinc to fish. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 132, 269–313. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00078-9)
- Congeevaram, S., Dhanarani, S., Park, J., Dexilin, M., Thamaraiselvi, K., 2007. Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates. *J. Hazard. Mater.* 146, 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.017>
- Cottard, F., 2009. Synthèse documentaire sur le district plombo-argentifère de Pontgibaud (63) – Phase 1 (No. BRGM/RP-57862-FR).
- Courtin-Nomade, A., Waltzing, T., Evrard, C., Soubrand, M., Lenain, J.-F., Ducloux, E., Ghorbel, S., Grosbois, C., Bril, H., 2016. Arsenic and lead mobility: From tailing materials to the aqueous compartment. *Appl. Geochem.* 64, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.11.002>
- Craig, A.T., Shkarupin, A., Amos, R.T., Lindsay, M.B.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2021. Reactive transport modelling of porewater geochemistry and sulfur isotope fractionation in organic carbon amended mine tailings. *Appl. Geochem.* 127, 104904. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104904>
- Crocket, J.H., Winchester, J.W., 1966. Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, 1093–1109. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(66\)90119-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(66)90119-0)
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.* 433, 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.013>
- Davis, J.A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 679–691. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90095-4)
- Davis, J.A., Kent, D.B., 1990. CHAPTER 5. SURFACE COMPLEXATION MODELING IN AQUEOUS GEOCHEMISTRY, in: Hochella, M.F., White, A.F. (Eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry*. De Gruyter, Berlin, Boston, pp. 177–260. <https://doi.org/10.1515/9781501509131-009>
- Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendon, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environ. Geol.* 39, 1107–1116. <https://doi.org/10.1007/s002549900096>
- Dean, J.A., 1999. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed. New York: McGraw-Hill.
- Demayo, A., Taylor, M.C., Taylor, K.W., Hodson, P.V., Hammond, P.B., 1982. Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. *C R C Crit. Rev. Environ. Control* 12, 257–305. <https://doi.org/10.1080/10643388209381698>

- Deng, H., Navarre-Sitchler, A., Heil, E., Peters, C., 2021. Addressing Water and Energy Challenges with Reactive Transport Modeling. *Environ. Eng. Sci.* 38, 109–114. <https://doi.org/10.1089/ees.2021.0009>
- Di Lernia, S., Fiorentino, G., Galiberti, A., Basili, R., 1995. The Early Neolithic mine of "Defensola" A"(I18): flint exploitation in the Gargano area. *Archaeol. Pol.* 33 119–132.
- Diaz-Ravina, M., Baath, E., 1996. Development of metal tolerance in soil bacterial communities exposed to experimentally increased metal levels. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 2970–2977. <https://doi.org/10.1128/AEM.62.8.2970-2977.1996>
- Diederik, J., Šimůnek, J., 2005. User manual of the multicomponent variably-saturated flow and transport model hp1 (No. No. BLG--998 SCK-CEN).
- Dixon, J.B., Golden, D.C., Uzochukwu, G.A., Chen, C.C., 1990. Soil Manganese Oxides, in: De Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillion, A., De Strooper, E.B.A., Tuck, J.J. (Eds.), *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Springer US, Boston, MA, pp. 141–163. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2611-1_7
- Doherty, J., 2015. Calibration and uncertainty analysis for complex environmental models. Watermark Numerical Computing, Brisbane, Australia:
- Doherty, J., 1994. PEST: a unique computer program for model-independent parameter optimisation. *Water 94 GroundwaterSurface Hydrol. Common Interest Pap.* 551.
- Dos Santos Afonso, M., Stumm, W., 1992. Reductive dissolution of iron(III) (hydr)oxides by hydrogen sulfide. *Langmuir* 8, 1671–1675. <https://doi.org/10.1021/la00042a030>
- Dove, P.M., Czank, C.A., 1995. Crystal chemical controls on the dissolution kinetics of the isostructural sulfates: Celestite, anglesite, and barite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1907–1915. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00116-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00116-6)
- Du, Y., Chen, L., Ding, P., Liu, L., He, Q., Chen, B., Duan, Y., 2019. Different exposure profile of heavy metal and health risk between residents near a Pb-Zn mine and a Mn mine in Huayuan county, South China. *Chemosphere* 216, 352–364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.142>
- Du, Y.-J., Wei, M.-L., Reddy, K.R., Liu, Z.-P., Jin, F., 2014. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 271, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.002>
- Dutrizac, J.E., 1984. The Behavior of Impurities during Jarosite Precipitation, in: Bautista, R.G. (Ed.), *Hydrometallurgical Process Fundamentals*. Springer US, Boston, MA, pp. 125–169. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2274-8_6
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. Wiley, New York.
- Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30, 973–980. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.001>
- Elghali, A., Benzaazoua, M., Bussi re, B., Genty, T., 2019. In Situ Effectiveness of Alkaline and Cementitious Amendments to Stabilize Oxidized Acid-Generating Tailings. *Minerals* 9, 314. <https://doi.org/10.3390/min9050314>
- Elwood Madden, M.E., Madden, A.S., Rimstidt, J.D., Zahrai, S., Kendall, M.R., Miller, M.A., 2012. Jarosite dissolution rates and nanoscale mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 91, 306–321. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.001>
- Eriksson, N., Destouni, G., 1997. Combined effects of dissolution kinetics, secondary mineral precipitation, and preferential flow on copper leaching from mining waste rock. *Water Resour. Res.* 33, 471–483. <https://doi.org/10.1029/96WR03466>
- Evangelou, V.P. (Bill), Zhang, Y.L., 1995. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 25, 141–199. <https://doi.org/10.1080/10643389509388477>

- Evans, K.A., Watkins, D.C., Banwart, S.A., 2006. Rate controls on the chemical weathering of natural polymineralic material. II. Rate-controlling mechanisms and mineral sources and sinks for element release from four UK mine sites, and implications for comparison of laboratory and field scale weathering studies. *Appl. Geochem.* 21, 377–403. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.10.002>
- Eyring, H., 1935. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* 3, 107–115. <https://doi.org/10.1063/1.1749604>
- Fang, Y., Cao, X., Zhao, L., 2012. Effects of phosphorus amendments and plant growth on the mobility of Pb, Cu, and Zn in a multi-metal-contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1659–1667. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0674-2>
- FAO, 2014. World reference base for soil resources 2014: international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. FAO, Rome.
- Faust, S., Aly, O., 1987. Adsorption processes for water treatment. Butterworth Publishers, Stoneham.
- Fellet, G., Marmiroli, M., Marchiol, L., 2014. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Sci. Total Environ.* 468–469, 598–608. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.072>
- Fendorf, S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 67, 55–71. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00062-F](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00062-F)
- Fetter, C.W., 1994. Applied hydrogeology, 3rd ed. ed. Macmillan ; Maxwell Macmillan Canada ; Maxwell Macmillan International, New York : Toronto : New York.
- Filho, M.R.R., Siqueira, J.O., Vangronsveld, J., Soares, C.R.F.S., Curi, N., 2011. Inorganic Materials as Ameliorants for Soil Remediation of Metal Toxicity to Wild Mustard (*Sinapis arvensis* L.). *Int. J. Phytoremediation* 13, 498–512. <https://doi.org/10.1080/15226511003753938>
- Flessa, H., Fischer, W.R., 1992. Plant-induced changes in the redox potentials of rice rhizospheres. *Plant Soil* 143, 55–60. <https://doi.org/10.1007/BF00009128>
- Forel, B., Monna, F., Petit, C., Bruguier, O., Losno, R., Fluck, P., Begeot, C., Richard, H., Bichet, V., Chateau, C., 2010. Historical mining and smelting in the Vosges Mountains (France) recorded in two ombrotrophic peat bogs. *J. Geochem. Explor.* 107, 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.05.004>
- Francis, A.J., 1990. Microbial dissolution and stabilization of toxic metals and radionuclides in mixed wastes. *Experientia* 46, 840–851. <https://doi.org/10.1007/BF01935535>
- Frostad, S., Klein, B., Lawrence, R., 2005. Determining the weathering characteristics of a waste dump with field tests. *Int. J. Surf. Min. Reclam. Environ.* 19, 132–143. <https://doi.org/10.1080/13895260500157988>
- Gabel, W.C., 1957. The Campignian Tradition and European Flint-mining. *Antiquity* 31, 90–92. <https://doi.org/10.1017/S0003598X00022171>
- Gadd, G.M., 1990. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia* 46, 834–840. <https://doi.org/10.1007/BF01935534>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace Elements in River Waters, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 225–272. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- Gaines, G.L., Thomas, H.C., 1953. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. *J. Chem. Phys.* 21, 714–718. <https://doi.org/10.1063/1.1698996>
- Garrad, P.N., Hey, R.D., 1987. Boat traffic, sediment resuspension and turbidity in a Broadland river. *J. Hydrol.* 95, 289–297. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(87)90007-2)

- Gemici, Ü., 2008. Evaluation of the water quality related to the acid mine drainage of an abandoned mercury mine (Alaşehir, Turkey). *Environ. Monit. Assess.* 147, 93–106. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0101-9>
- Gerke, H.H., Molson, J.W., Frind, E.O., 2001. Modelling the impact of physical and chemical heterogeneity on solute leaching in pyritic overburden mine spoils. *Ecol. Eng.* 17, 91–101. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(00\)00150-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(00)00150-6)
- Gerke, H.H., Molson, J.W., Frind, E.O., 1998. Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. *J. Hydrol.* 209, 166–185. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00106-1)
- Giller, K.E., Witter, E., Mcgrath, S.P., 1998. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. *Soil Biol. Biochem.* 30, 1389–1414. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(97\)00270-8](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(97)00270-8)
- Gillette, D.A., Adams, J., Endo, A., Smith, D., Kihl, R., 1980. Threshold velocities for input of soil particles into the air by desert soils. *J. Geophys. Res.* 85, 5621. <https://doi.org/10.1029/JC085iC10p05621>
- Gillette, D.A., Adams, J., Muhs, D., Kihl, R., 1982. Threshold friction velocities and rupture moduli for crusted desert soils for the input of soil particles into the air. *J. Geophys. Res.* 87, 9003. <https://doi.org/10.1029/JC087iC11p09003>
- Gil-Loaiza, J., Field, J.P., White, S.A., Csavina, J., Felix, O., Betterton, E.A., Sáez, A.E., Maier, R.M., 2018. Phytoremediation Reduces Dust Emissions from Metal(loid)-Contaminated Mine Tailings. *Environ. Sci. Technol.* 52, 5851–5858. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05730>
- Gołębiewski, M., Deja-Sikora, E., Cichosz, M., Tretyn, A., Wróbel, B., 2014. 16S rDNA Pyrosequencing Analysis of Bacterial Community in Heavy Metals Polluted Soils. *Microb. Ecol.* 67, 635–647. <https://doi.org/10.1007/s00248-013-0344-7>
- Gonzales, P., Felix, O., Alexander, C., Lutz, E., Ela, W., Eduardo Sáez, A., 2014. Laboratory dust generation and size-dependent characterization of metal and metalloid-contaminated mine tailings deposits. *J. Hazard. Mater.* 280, 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.002>
- González-Corrochano, B., Esbrí, J.M., Alonso-Azcárate, J., Martínez-Coronado, A., Jurado, V., Higuera, P., 2014. Environmental geochemistry of a highly polluted area: The La Unión Pb–Zn mine (Castilla-La Mancha region, Spain). *J. Geochem. Explor.* 144, 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.014>
- Gouy, M., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Théorique Appliquée* 9, 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>
- Gravel, V., Antoun, H., Tweddell, R.J., 2007. Growth stimulation and fruit yield improvement of greenhouse tomato plants by inoculation with *Pseudomonas putida* or *Trichoderma atroviride*: Possible role of indole acetic acid (IAA). *Soil Biol. Biochem.* 39, 1968–1977. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.02.015>
- Grewal, I., Lundt, M., Wong, D., Tse, W., 2016. Recent developments in preconcentration using dense media separation.
- Grill, E., Winnacker, E.-L., Zenk, M.H., 1988. Occurrence of heavy metal binding phytochelatin in plants growing in a mining refuse area. *Experientia* 44, 539–540. <https://doi.org/10.1007/BF01958944>
- Groenenberg, J.E., Lofts, S., 2014. The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation, and fate: A review: Review assemblage models. *Environ. Toxicol. Chem.* 33, 2181–2196. <https://doi.org/10.1002/etc.2642>
- Grosbois, C.A., Horowitz, A.J., Smith, J.J., Elrick, K.A., 2001. The effect of mining and related activities on the sediment-trace element geochemistry of Lake Coeur d'Alene,

- Idaho, USA. Part III. Downstream effects: the Spokane River Basin. *Hydrol. Process.* 15, 855–875. <https://doi.org/10.1002/hyp.192>
- Guggenberger, G., 2005. Humification and Mineralization in Soils, in: Varma, A., Buscot, F. (Eds.), *Microorganisms in Soils: Roles in Genesis and Functions*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 85–106. https://doi.org/10.1007/3-540-26609-7_4
- Gunsinger, M.R., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Moncur, M.C., 2006. Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Appl. Geochem.* 21, 1301–1321. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.006>
- Guo, Y., Huang, P., Zhang, W., Yuan, X., Fan, F., Wang, H., Liu, J., Wang, Z., 2013. Leaching of heavy metals from Dexing copper mine tailings pond. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23, 3068–3075. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62835-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62835-6)
- Gutiérrez, M., Mickus, K., Camacho, L.M., 2016. Abandoned Pb Zn mining wastes and their mobility as proxy to toxicity: A review. *Sci. Total Environ.* 565, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.143>
- Hagemann, N., Joseph, S., Schmidt, H.-P., Kammann, C.I., Harter, J., Borch, T., Young, R.B., Varga, K., Taherymoosavi, S., Elliott, K.W., McKenna, A., Albu, M., Mayrhofer, C., Obst, M., Conte, P., Dieguez-Alonso, A., Orsetti, S., Subdiaga, E., Behrens, S., Kappler, A., 2017. Organic coating on biochar explains its nutrient retention and stimulation of soil fertility. *Nat. Commun.* 8, 1089. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01123-0>
- Hale, B., Evans, L., Lambert, R., 2012. Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.065>
- Harris, J.R., 1988. *The British iron industry, 1700 - 1850, Studies in economic and social history*. Macmillan Education, Basingstoke.
- Harris, L.K., Theriot, J.A., 2018. Surface Area to Volume Ratio: A Natural Variable for Bacterial Morphogenesis. *Trends Microbiol.* 26, 815–832. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2018.04.008>
- Harwood, J.J., Koirtiyohann, S.R., 1987. Modelling of leachates from dolomitic mine tailings. *Environ. Geochem. Health* 9, 17–22. <https://doi.org/10.1007/BF01811112>
- Hayes, S.M., Webb, S.M., Bargar, J.R., O'Day, P.A., Maier, R.M., Chorover, J., 2012. Geochemical Weathering Increases Lead Bioaccessibility in Semi-Arid Mine Tailings. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5834–5841. <https://doi.org/10.1021/es300603s>
- Hayes, S.M., White, S.A., Thompson, T.L., Maier, R.M., Chorover, J., 2009. Changes in lead and zinc lability during weathering-induced acidification of desert mine tailings: Coupling chemical and micro-scale analyses. *Appl. Geochem.* 24, 2234–2245. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.010>
- Helmholtz, H., 1879. Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys. Chem.* 243, 337–382. <https://doi.org/10.1002/andp.18792430702>
- Hem, J.D., Lind, C.J., Roberson, C.E., 1989. Coprecipitation and redox reactions of manganese oxides with copper and nickel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2811–2822. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90159-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90159-2)
- Hering, J.G., Morel, F.M.M., 1988. Humic acid complexation of calcium and copper. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1234–1237. <https://doi.org/10.1021/es00175a018>
- Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., Ransom, M.D., 2001. In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus. *J. Environ. Qual.* 30, 1214–1221. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041214x>
- Hiller, E., Tóth, R., Kučerová, G., Jurkovič, L., Šottník, P., Lalinská-Voleková, B., Vozár, J., 2016. Geochemistry of Mine Tailings from Processing of Siderite–Cu Ores and

- Mobility of Selected Metals and Metalloids Evaluated by a Pot Leaching Experiment at the Slovinky Impoundment, Eastern Slovakia. *Mine Water Environ.* 35, 447–461. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0388-2>
- Hirst, J.M., Aston, S.R., 1983. Behaviour of copper, zinc, iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 16, 549–558. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(83\)90085-9](https://doi.org/10.1016/0272-7714(83)90085-9)
- Ho, E., 2004. Zinc deficiency, DNA damage and cancer risk. *J. Nutr. Biochem.* 15, 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2004.07.005>
- Hogan, C.M., Tremblay, G.A., 2006. ABANDONED MINES IN CANADA. *J. Am. Soc. Min. Reclam.* 2006, 774–784. <https://doi.org/10.21000/JASMR06020774>
- Hosten, Ç., Tezcan, A., 1990. The influence of frother type on the flotation kinetics of a massive copper sulphide ore. *Miner. Eng.* 3, 637–640. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(90\)90009-Z](https://doi.org/10.1016/0892-6875(90)90009-Z)
- Hudson-Edwards, K., Macklin, M., Taylor, M., 1997. Historic metal mining inputs to Tees river sediment. *Sci. Total Environ.* 194–195, 437–445. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05381-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05381-8)
- Huot, H., Simonnot, M.-O., Morel, J.L., 2015. Pedogenetic Trends in Soils Formed in Technogenic Parent Materials: *Soil Sci.* 180, 182–192. <https://doi.org/10.1097/SS.0000000000000135>
- Ibels, L.S., Pollock, C.A., 1986. Lead Intoxication. *Med. Toxicol.* 1, 387–410. <https://doi.org/10.1007/BF03259851>
- Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y.S., Cao, X., 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 406–433. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>
- Jacques, D., Šimůnek, J., Mallants, D., van Genuchten, M.Th., 2018. The HPx software for multicomponent reactive transport during variably-saturated flow: Recent developments and applications. *J. Hydrol. Hydromech.* 66, 211–226. <https://doi.org/10.1515/johh-2017-0049>
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol.* 7, 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Jarsjö, J., Chalov, S.R., Pietron, J., Alekseenko, A.V., Thorslund, J., 2017. Patterns of soil contamination, erosion and river loading of metals in a gold mining region of northern Mongolia. *Reg. Environ. Change* 17, 1991–2005. <https://doi.org/10.1007/s10113-017-1169-6>
- Jarvis, A.P., Fox, A., Gozzard, E., Hill, S., Mayes, W.M., Potter, H.A.B., 2007. Prospects for effective national management of abandoned metal mine water pollution in the UK. *Int. Mine Water Assoc. Symp. 2007 Water Min. Environ.* 77–81.
- Jiang, J., Bauer, I., Paul, A., Kappler, A., 2009. Arsenic Redox Changes by Microbially and Chemically Formed Semiquinone Radicals and Hydroquinones in a Humic Substance Model Quinone. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3639–3645. <https://doi.org/10.1021/es803112a>
- Jin, Q., Bethke, C.M., 2003. A New Rate Law Describing Microbial Respiration. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 2340–2348. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.2340-2348.2003>
- Jin, Q., Bethke, C.M., 2002. Kinetics of Electron Transfer through the Respiratory Chain. *Biophys. J.* 83, 1797–1808. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)73945-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)73945-3)

- Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G., 2004. Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *J. Hazard. Mater.* 114, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.017>
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci. Total Environ.* 338, 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Jones, J.R.E., 1958. A Further Study of the Zinc-Polluted River Ystwyth. *J. Anim. Ecol.* 27, 1. <https://doi.org/10.2307/2169>
- Jurjovec, J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Mayer, K.U., 2004. Multicomponent reactive transport modeling of acid neutralization reactions in mine tailings: MODELING OF ACID NEUTRALIZATION REACTIONS. *Water Resour. Res.* 40. <https://doi.org/10.1029/2003WR002233>
- Jurjovec, J., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1511–1523. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00874-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00874-2)
- Kaiser, K., Guggenberger, G., 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 219–236. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00544.x>
- Kalbitz, K., Wennrich, R., 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Sci. Total Environ.* 209, 27–39. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00302-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00302-1)
- Kalneja, L.H., Martin, W.R., Signell, R.P., Bothner, M.H., 2007. Role of Sediment Resuspension in the Remobilization of Particulate-Phase Metals from Coastal Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2282–2288. <https://doi.org/10.1021/es061770z>
- Kang, Q., Zhang, D., Chen, S., He, X., 2002. Lattice Boltzmann simulation of chemical dissolution in porous media. *Phys. Rev. E* 65, 036318. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.036318>
- Karaca, O., Cameselle, C., Reddy, K.R., 2018. Mine tailing disposal sites: contamination problems, remedial options and phytocaps for sustainable remediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17, 205–228. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9453-y>
- Karamalidis, A.K., Dzombak, D.A., 2011. *Surface complexation modeling: gibbsite*. Wiley, Hoboken, N.J.
- Karthikeyan, K.G., Elliott, H.A., Cannon, F.S., 1997. Adsorption and Coprecipitation of Copper with the Hydrous Oxides of Iron and Aluminum. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2721–2725. <https://doi.org/10.1021/es9609009>
- Kashefi, K., Tor, J.M., Nevin, K.P., Lovley, D.R., 2001. Reductive Precipitation of Gold by Dissimilatory Fe(III)-Reducing Bacteria and Archaea. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 3275–3279. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.7.3275-3279.2001>
- Kelley, B.C., Tuovinen, O.H., 1988. Microbiological Oxidations of Minerals in Mine Tailings, in: Salomons, W., Förstner, U. (Eds.), *Chemistry and Biology of Solid Waste*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 33–53. https://doi.org/10.1007/978-3-642-72924-9_2
- Kerndorff, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1701–1708. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90221-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90221-5)
- Kosobrukhov, A., Knyazeva, I., Mudrik, V., 2004. Plantago major plants responses to increase content of lead in soil: Growth and photosynthesis. *Plant Growth Regul.* 42, 145–151. <https://doi.org/10.1023/B:GROW.0000017490.59607.6b>
- Kumari, D., Qian, X.-Y., Pan, X., Achal, V., Li, Q., Gadd, G.M., 2016. Microbially-induced Carbonate Precipitation for Immobilization of Toxic Metals, in: *Advances in Applied Microbiology*. Elsevier, pp. 79–108. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2015.12.002>

- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Manag.* 28, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>
- Langmuir, I., 1918. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 89, 4009–4025. <https://doi.org/10.1029/JB089iB06p04009>
- Lasaga, A.C., 1981. Transition state theory. *Rev. Mineral. Geochem.* 8, 135–168.
- Lebrun, M., Macri, C., Miard, F., Hattab-Hambli, N., Motelica-Heino, M., Morabito, D., Bourgerie, S., 2017. Effect of biochar amendments on As and Pb mobility and phytoavailability in contaminated mine technosols phytoremediated by *Salix*. *J. Geochem. Explor.* 182, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.016>
- Lebrun, M., Nandillon, R., Miard, F., Le Forestier, L., Morabito, D., Bourgerie, S., 2021. Effects of biochar, ochre and manure amendments associated with a metallicolous ecotype of *Agrostis capillaris* on As and Pb stabilization of a former mine technosol. *Environ. Geochem. Health* 43, 1491–1505. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00592-5>
- Lee, J.-S., Chon, H.-T., Kim, K.-W., 2005. Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site. *Environ. Geochem. Health* 27, 185–191. <https://doi.org/10.1007/s10653-005-0131-6>
- Lee, K., Foster, R., 1991. Soil fauna and soil structure. *Soil Res.* 29, 745. <https://doi.org/10.1071/SR9910745>
- Lee, P.-K., Kang, M.-J., Jo, H.Y., Choi, S.-H., 2012. Sequential extraction and leaching characteristics of heavy metals in abandoned tungsten mine tailings sediments. *Environ. Earth Sci.* 66, 1909–1923. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1415-z>
- Leopold, M., Völkel, J., 2004. Neolithic flint mines in Arnhofen, southern Germany: a ground-penetrating radar survey. *Archaeol. Prospect.* 11, 57–64.
- Leys, J.F., Eldridge, D.J., 1998. Influence of cryptogamic crust disturbance to wind erosion on sand and loam rangeland soils. *Earth Surf. Process. Landf.* 23, 963–974.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q., 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178, 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>
- Li, L., Maher, K., Navarre-Sitchler, A., Druhan, J., Meile, C., Lawrence, C., Moore, J., Perdrial, J., Sullivan, P., Thompson, A., Jin, L., Bolton, E.W., Brantley, S.L., Dietrich, W.E., Mayer, K.U., Steefel, C.I., Valocchi, A., Zachara, J., Kocar, B., McIntosh, J., Tutolo, B.M., Kumar, M., Sonnenthal, E., Bao, C., Beisman, J., 2017. Expanding the role of reactive transport models in critical zone processes. *Earth-Sci. Rev.* 165, 280–301. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.09.001>
- Li, L.-J., You, M.-Y., Shi, H.-A., Ding, X.-L., Qiao, Y.-F., Han, X.-Z., 2013. Soil CO₂ emissions from a cultivated Mollisol: Effects of organic amendments, soil temperature, and moisture. *Eur. J. Soil Biol.* 55, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2012.12.009>
- Li, X., Liu, S., Na, Z., Lu, D., Liu, Z., 2013. Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of *Eichhornia crassipes*. *Ecol. Eng.* 60, 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.039>
- Li, X., Wang, X., Chen, Y., Yang, X., Cui, Z., 2019. Optimization of combined phytoremediation for heavy metal contaminated mine tailings by a field-scale orthogonal experiment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 168, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.012>

- Li, Y., Chaney, R.L., Siebielec, G., Kerschner, B.A., 2000. Response of Four Turfgrass Cultivars to Limestone and Biosolids-Compost Amendment of a Zinc and Cadmium Contaminated Soil at Palmerton, Pennsylvania. *J. Environ. Qual.* 29, 1440–1447. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900050010x>
- Liu, J., Zhao, Z., Jiang, G., 2008. Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6949–6954. <https://doi.org/10.1021/es800924c>
- Lofts, S., Tipping, E., 2000. Solid-solution metal partitioning in the Humber rivers: application of WHAM and SCAMP. *Sci. Total Environ.* 251–252, 381–399. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00418-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00418-6)
- Looms, M.C., Jensen, K.H., Binley, A., Nielsen, L., 2008. Monitoring Unsaturated Flow and Transport Using Cross-Borehole Geophysical Methods. *Vadose Zone J.* 7, 227–237. <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0129>
- Lu, P., Nuhfer, N.T., Kelly, S., Li, Q., Konishi, H., Elswick, E., Zhu, C., 2011. Lead coprecipitation with iron oxyhydroxide nano-particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4547–4561. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.035>
- Lu, X., Wang, H., 2012. Microbial Oxidation of Sulfide Tailings and the Environmental Consequences. *Elements* 8, 119–124. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.2.119>
- Lytle, C.M., Lytle, F.W., Yang, N., Qian, J.-H., Hansen, D., Zayed, A., Terry, N., 1998. Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Wetland Plants: Potential for In Situ Heavy Metal Detoxification. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3087–3093. <https://doi.org/10.1021/es980089x>
- Malik, A., 2004. Metal bioremediation through growing cells. *Environ. Int.* 30, 261–278. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.08.001>
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Rev. Mineral. Geochem.* 49, 341–428. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>
- Marqués, M.J., Martínez-Conde, E., Rovira, J.V., 2003. Effects of Zinc and Lead Mining on the Benthic Macroinvertebrates of a Fluvial Ecosystem. *Water, Air, Soil Pollut.* 148, 363–388. <https://doi.org/10.1023/A:1025411932330>
- Marsac, R., Banik, N.L., Lützenkirchen, J., Catrouillet, C., Marquardt, C.M., Johannesson, K.H., 2017. Modeling metal ion-humic substances complexation in highly saline conditions. *Appl. Geochem.* 79, 52–64. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.02.004>
- Marschner, B., Kalbitz, K., 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma* 113, 211–235. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00362-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00362-2)
- Marsily, G., 1981. *Hydrogéologie quantitative*. Collection Sciences de la terre.
- Martín Duque, J.F., Zapico, I., Oyarzun, R., López García, J.A., Cubas, P., 2015. A descriptive and quantitative approach regarding erosion and development of landforms on abandoned mine tailings: New insights and environmental implications from SE Spain. *Geomorphology* 239, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.02.035>
- Mayer, K.U., Alt-Epping, P., Jacques, D., Arora, B., Steefel, C.I., 2015. Benchmark problems for reactive transport modeling of the generation and attenuation of acid rock drainage. *Comput. Geosci.* 19, 599–611. <https://doi.org/10.1007/s10596-015-9476-9>
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions: REACTIVE TRANSPORT MODELING IN VARIABLY SATURATED MEDIA. *Water Resour. Res.* 38, 13-1-13–21. <https://doi.org/10.1029/2001WR000862>

- McCarty, D.K., Moore, J.N., Marcus, W.A., 1998. Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions. *Appl. Geochem.* 13, 165–176. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00067-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00067-X)
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D., 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.* 33, 247–271. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(98\)00060-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00060-6)
- McHale, A.P., McHale, S., 1994. Microbial biosorption of metals: Potential in the treatment of metal pollution. *Biotechnol. Adv.* 12, 647–652. [https://doi.org/10.1016/0734-9750\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0734-9750(94)90005-1)
- McLean, J., Blesdoe, B., 1992. Behavior of metals in soils. EPA Ground Water Issue. Environmental Protection Agency, Washington, DC, pp. 3–92.
- McNaught, A., Wilkinson, A., 1997. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book, 4th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC. <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- McTainsh, G.H., Lynch, A.W., Tews, E.K., 1998. Climatic controls upon dust storm occurrence in eastern Australia. *J. Arid Environ.* 39, 457–466. <https://doi.org/10.1006/jare.1997.0373>
- Meers, E., Hopgood, M., Lesage, E., Vervaeke, P., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2004. Enhanced Phytoextraction: In Search of EDTA Alternatives. *Int. J. Phytoremediation* 6, 95–109. <https://doi.org/10.1080/16226510490454777>
- Megharaj, M., Avudainayagam, S., Naidu, R., 2003. Toxicity of Hexavalent Chromium and Its Reduction by Bacteria Isolated from Soil Contaminated with Tannery Waste. *Curr. Microbiol.* 47, 51–54. <https://doi.org/10.1007/s00284-002-3889-0>
- Mendez, M.O., Maier, R.M., 2008. Phytostabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid Environments—An Emerging Remediation Technology. *Environ. Health Perspect.* 116, 278–283. <https://doi.org/10.1289/ehp.10608>
- Merlet, C., 2013. Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux (Doctoral dissertation). Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Mertz, S., Le Forestier, L., Bataillard, P., Devau, N., 2021. Leaching of trace metals (Pb) from contaminated tailings amended with iron oxides and manure: New insight from a modelling approach. *Chem. Geol.* 579, 120356. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120356>
- Micera, G., Dessì, A., 1988. Chromium adsorption by plant roots and formation of long-lived Cr(V) species: An ecological hazard? *J. Inorg. Biochem.* 34, 157–166. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(88\)85026-8](https://doi.org/10.1016/0162-0134(88)85026-8)
- MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2020. . USGS.
- Mitchell, A.R., Ellsworth, T.R., Meek, B.D., 1995. Effect of root systems on preferential flow in swelling soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, 2655–2666. <https://doi.org/10.1080/00103629509369475>
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., 2005. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Appl. Geochem.* 20, 639–659. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.09.019>
- Morbidelli, R., Saltalippi, C., Flammini, A., Govindaraju, R.S., 2018. Role of slope on infiltration: A review. *J. Hydrol.* 557, 878–886. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.01.019>
- Morel, R., 1996. Les sols cultivés. Technique & documentation-Lavoisier, Paris.
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12, 513–522. <https://doi.org/10.1029/WR012i003p00513>

- Muehe, E.M., Obst, M., Hitchcock, A., Tyliczszak, T., Behrens, S., Schröder, C., Byrne, J.M., Michel, F.M., Krämer, U., Kappler, A., 2013. Fate of Cd during Microbial Fe(III) Mineral Reduction by a Novel and Cd-Tolerant *Geobacter* Species. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14099–14109. <https://doi.org/10.1021/es403365w>
- Muniruzzaman, M., Karlsson, T., Kauppila, P.M., 2018. Modelling tools for the prediction of drainage quality from mine wastes. *Improv. Environ. Prop. Util. Potential Long-Term Predict. Min. Wastes* 27–42. <https://doi.org/10.30440/bt408.2>
- Murphy, B.W., 2014. Soil Organic Matter and Soil Function – Review of the Literature and Underlying Data 155.
- Musick, B., Trujillo, S., Truman, C., 1996. WIND-TUNNEL MODELLING OF THE INFLUENCE OF VEGETATION STRUCTURE ON SALTATION THRESHOLD. *Earth Surf. Process. Landf.* 21, 589–605.
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M., 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 8, 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Nandillon, R., Miard, F., Lebrun, M., Gaillard, M., Sabatier, S., Bourgerie, S., Battaglia-Brunet, F., Morabito, D., 2019. Effect of Biochar and Amendments on Pb and As Phytotoxicity and Phytoavailability in a Technosol. *CLEAN - Soil Air Water* 47, 1800220. <https://doi.org/10.1002/clen.201800220>
- Néel, C., Bril, H., Courtin-Nomade, A., Dutreuil, J.-P., 2003. Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma* 111, 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00237-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00237-9)
- Neilson, J.W., Pepper, I.L., 1990. Soil Respiration as an Index of Soil Aeration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 428–432. <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400020022x>
- Newland, M.C., Yezhou, S., Lögdberg, B., Berlin, M., 1996. In utero lead exposure in squirrel monkeys: Motor effects seen with schedule-controlled behavior. *Neurotoxicol. Teratol.* 18, 33–40. [https://doi.org/10.1016/0892-0362\(95\)02016-0](https://doi.org/10.1016/0892-0362(95)02016-0)
- Nikolaychuk, P.A., 2018. The revised potential – pH diagram for Pb – H₂O system. *Ovidius Univ. Ann. Chem.* 29, 55–67. <https://doi.org/10.2478/auoc-2018-0008>
- Nordstrom, K.F., Hotta, S., 2004. Wind erosion from cropland in the USA: a review of problems, solutions and prospects. *Geoderma* 121, 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.11.012>
- Norris, R., Lake, P., Swain, R., 1982. Ecological effects of mine effluents on the South Esk River, North-eastren Tasmania. III. Benthic Macroinvertebrates. *Mar. Freshw. Res.* 33, 789. <https://doi.org/10.1071/MF9820789>
- O'Donnel, J., Kaplan, B., Allen, H., 1985. Bioavailability of Trace Metals in Natural Waters, in: Cardwell, R., Purdy, R., Comotto Bahner, R. (Eds.), *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Seventh Symposium*. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, pp. 485-485–17. <https://doi.org/10.1520/STP36285S>
- Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., Zagury, G.J., 2009. Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. *Appl. Geochem.* 24, 1312–1323. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.005>
- Pabst, T., Molson, J., Aubertin, M., Bussière, B., 2017. Reactive transport modelling of the hydro-geochemical behaviour of partially oxidized acid-generating mine tailings with a monolayer cover. *Appl. Geochem.* 78, 219–233. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.003>

- Páez-Espino, D., Tamames, J., de Lorenzo, V., Cánovas, D., 2009. Microbial responses to environmental arsenic. *BioMetals* 22, 117–130. <https://doi.org/10.1007/s10534-008-9195-y>
- Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling (No. 2004–1068).
- Papadopoulos, P., Rowell, D.L., 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.* 40, 39–48. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1989.tb01252.x>
- Papadopoulos, P., Rowell, D.L., 1988. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.* 39, 23–36. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1988.tb01191.x>
- Pardo, T., Bernal, M.P., Clemente, R., 2017. Phytostabilisation of severely contaminated mine tailings using halophytes and field addition of organic and inorganic amendments. *Chemosphere* 178, 556–564. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.079>
- Park, D.-U., Kim, D.-S., Yu, S.-D., Lee, K.-M., Ryu, S.-H., Kim, S.-G., Yang, W.-H., Park, D.-Yong., Hong, Y.-S., Park, J.-D., Lee, B.-K., Moon, J.-D., Sakong, J., Ahn, S.-C., Ryu, J.-M., Jung, S.-W., 2014. Blood levels of cadmium and lead in residents near abandoned metal mine areas in Korea. *Environ. Monit. Assess.* 186, 5209–5220. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3770-1>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (Report No. 6-A43), Techniques and Methods. Reston, VA. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>
- Pascaud, G., Leveque, T., Soubrand, M., Boussen, S., Joussein, E., Dumat, C., 2014. Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4254–4264. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2297-2>
- Pattee, O., Pain, D., 2002. Lead In The Environment, in: Hoffman, D., Rattner, B., Allen Burton Jr, G., Cairns Jr, J. (Eds.), *Handbook of Ecotoxicology*, Second Edition. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420032505.ch15>
- Paul, E.A., 2014. Soil microbiology, ecology, and biochemistry.
- Peacock, S., Rimmer, D.L., 2000. The Suitability of an Iron Oxide-Rich Gypsum By-Product as a Soil Amendment. *J. Environ. Qual.* 29, 1969–1975. <https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900060033x>
- Pecini, E.M., Avena, M.J., 2013. Measuring the Isoelectric Point of the Edges of Clay Mineral Particles: The Case of Montmorillonite. *Langmuir* 29, 14926–14934. <https://doi.org/10.1021/la403384g>
- Peña-Ortega, M., Del Rio-Salas, R., Valencia-Sauceda, J., Mendivil-Quijada, H., Minjarez-Osorio, C., Molina-Freaner, F., de la O-Villanueva, M., Moreno-Rodríguez, V., 2019. Environmental assessment and historic erosion calculation of abandoned mine tailings from a semi-arid zone of northwestern Mexico: insights from geochemistry and unmanned aerial vehicles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 26203–26215. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05849-w>
- Pennell, K.D., 2016. Specific Surface Area☆, in: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09583-X>
- Philippe, M., 2018. Les techniques et conditions d’exploitation des mines aurifères. *Ann. Mines - Réal. Ind.* 10–19. <https://doi.org/10.3917/rindu1.184.0010>
- Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal II, R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Appl. Geochem.* 57, 236–266.

- <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009><https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>
- Plumlee, G., Morman, S., 2011. Mine wastes and human health. *Elements* 7, 399–404.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278, 179–216. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.2.179>
- Pociecha, A., Wojtal, A.Z., Szarek-Gwiazda, E., Cieplok, A., Ciszewski, D., Kownacki, A., 2019. Response of Cladocera Fauna to Heavy Metal Pollution, Based on Sediments from Subsidence Ponds Downstream of a Mine Discharge (S. Poland). *Water* 11, 810. <https://doi.org/10.3390/w11040810>
- Pollard, A.J., Powell, K.D., Harper, F.A., Smith, J.A.C., 2002. The Genetic Basis of Metal Hyperaccumulation in Plants. *Crit. Rev. Plant Sci.* 21, 539–566. <https://doi.org/10.1080/0735-260291044359>
- Ponthieu, M., Juillot, F., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., Benedetti, M.F., 2006. Metal ion binding to iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2679–2698. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.021>
- Pourabadehei, M., Mulligan, C.N., 2016. Resuspension of sediment, a new approach for remediation of contaminated sediment. *Environ. Pollut.* 213, 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.082>
- Pourret, O., Houben, D., 2018. Characterization of metal binding sites onto biochar using rare earth elements as a fingerprint. *Heliyon* 4, e00543. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00543>
- Raines, M.A., Dewers, T.A., 1997. Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst. *Chem. Geol.* 140, 29–48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00018-1)
- Rajapaksha, R.M.C.P., Tobor-Kaplon, M.A., Baath, E., 2004. Metal Toxicity Affects Fungal and Bacterial Activities in Soil Differently. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 2966–2973. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.5.2966-2973.2004>
- Rajkumar, M., Sandhya, S., Prasad, M.N.V., Freitas, H., 2012. Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation. *Biotechnol. Adv.* 30, 1562–1574. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.04.011>
- Ravi, S., D’Odorico, P., Breshears, D.D., Field, J.P., Goudie, A.S., Huxman, T.E., Li, J., Okin, G.S., Swap, R.J., Thomas, A.D., Van Pelt, S., Whicker, J.J., Zobeck, T.M., 2011. AEOLIAN PROCESSES AND THE BIOSPHERE. *Rev. Geophys.* 49, RG3001. <https://doi.org/10.1029/2010RG000328>
- Ravi, S., D’Odorico, P., Over, T.M., Zobeck, T.M., 2004. On the effect of air humidity on soil susceptibility to wind erosion: The case of air-dry soils: EFFECT OF AIR HUMIDITY ON WIND EROSION. *Geophys. Res. Lett.* 31, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004GL019485>
- Rezaei, R., Massinaei, M., Zeraatkar Moghaddam, A., 2018. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite. *Miner. Eng.* 119, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.012>
- Rice, M.A., McEwan, I.K., 2001. Crust strength: a wind tunnel study of the effect of impact by saltating particles on cohesive soil surfaces. *Earth Surf. Process. Landf.* 26, 721–733. <https://doi.org/10.1002/esp.217>
- Rodríguez, L., Gómez, R., Sánchez, V., Villaseñor, J., Alonso-Azcárate, J., 2018. Performance of waste-based amendments to reduce metal release from mine tailings: One-year leaching behaviour. *J. Environ. Manage.* 209, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.031>

- Roussel, C., Néel, C., Bril, H., 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.* 263, 209–219. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00707-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00707-5)
- Runkel, R.L., Kimball, B.A., 2002. Evaluating Remedial Alternatives for an Acid Mine Drainage Stream: Application of a Reactive Transport Model. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1093–1101. <https://doi.org/10.1021/es0109794>
- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I., 1998. PHYTOREMEDIATION. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49, 643–668. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.49.1.643>
- Sánchez, C., 2009. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnol. Adv.* 27, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.11.001>
- Sánchez-Chardi, A., Marques, C.C., Nadal, J., da Luz Mathias, M., 2007. Metal bioaccumulation in the greater white-toothed shrew, *Crocidura russula*, inhabiting an abandoned pyrite mine site. *Chemosphere* 67, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.009>
- Sand, W., Jozsa, P.-G., Kovacs, Z.-M., Săsăran, N., Schippers, A., 2007. Long-term evaluation of acid rock drainage mitigation measures in large lysimeters. *J. Geochem. Explor.* 92, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.08.006>
- Saraswat, S., Rai, J.P.N., 2010. Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* dead biomass. *Int. J. Miner. Process.* 94, 203–206. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.02.006>
- Sauvé, S., Martineau, C.E., McBride, M., Hendershot, W., 2000. Adsorption of Free Lead (Pb^{2+}) by Pedogenic Oxides, Ferrihydrite, and Leaf Compost. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 595–599. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642595x>
- Say, P.J., Whitton, B.A., 1981. Changes in flora down a stream showing a zinc gradient. *Hydrobiologia* 76, 255–262. <https://doi.org/10.1007/BF00006217>
- Scheuhammer, A.M., Norris, S.L., 1996. The ecotoxicology of lead shot and lead fishing weights. *Ecotoxicology* 5, 279–295. <https://doi.org/10.1007/BF00119051>
- Schindler, P., Kamber, H.R., 1968. Die Acidität von Silanolgruppen. *Vorläufige Mitteilung. Helv. Chim. Acta* 51, 1781–1786. <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510738>
- Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R., Wolf, P.U., 1976. Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . *J. Colloid Interface Sci.* 55, 469–475. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90057-6)
- Schlegel, M.L., Charlet, L., Manceau, A., 1999. Sorption of Metal Ions on Clay Minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 220, 392–405. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6538>
- Schwertmann, U., 1990. Some Properties of Soil and Synthetic Iron Oxides, in: De Boedt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillon, A., De Strooper, E.B.A., Tuck, J.J. (Eds.), *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Springer US, Boston, MA, pp. 57–84. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2611-1_3
- Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1989. Iron Oxides, in: *SSSA Book Series. Soil Science Society of America*. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>
- Scott, K.M., Pain, C.F., 2009. *Regolith science*. CSIRO Publishing, Collingwood.
- Seki, H., Suzuki, A., 1995. Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid. *J. Colloid Interface Sci.* 171, 490–494. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1207>
- Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J., Stuparyk, R.A., 1998. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environ. Geol.* 33, 209–217. <https://doi.org/10.1007/s002540050239>
- Shean, B.J., Cilliers, J.J., 2011. A review of froth flotation control. *Int. J. Miner. Process.* 100, 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.05.002>

- Shikazono, N., Zakir, H.M., Sudo, Y., 2008. Zinc contamination in river water and sediments at Taisyu Zn–Pb mine area, Tsushima Island, Japan. *J. Geochem. Explor.* 98, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.12.002>
- Shin, E.W., Rowell, R.M., 2005. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. *Chemosphere* 60, 1054–1061. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.017>
- Shin, M.-N., Shim, J., You, Y., Myung, H., Bang, K.-S., Cho, M., Kamala-Kannan, S., Oh, B.-T., 2012. Characterization of lead resistant endophytic *Bacillus* sp. MN3-4 and its potential for promoting lead accumulation in metal hyperaccumulator *Alnus firma*. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.010>
- Simate, G.S., Ndlovu, S., 2014. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1785–1803. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.021>
- Šimůnek, J., Genuchten, M.Th., Šejna, M., 2008. Development and Applications of the HYDRUS and STANMOD Software Packages and Related Codes. *Vadose Zone J.* 7, 587–600. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0077>
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.Th., Šejna, M., 2012. The HYDRUS software package for simulating the two-and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated porous media. (No. Technical manual, version 2).
- Smith, A.M.L., Dubbin, W.E., Wright, K., Hudson-Edwards, K.A., 2006. Dissolution of lead- and lead–arsenic-jarositic at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chem. Geol.* 229, 344–361. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.006>
- Sposito, G., 1983. On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* 91, 329–340. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90345-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90345-4)
- Steeffel, C., Depaolo, D., Lichtner, P., 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth Planet. Sci. Lett.* 240, 539–558. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.017>
- Steeffel, C. I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19, 445–478. <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x>
- Steeffel, Carl I., Beckingham, L.E., Landrot, G., 2015. Micro-Continuum Approaches for Modeling Pore-Scale Geochemical Processes. *Rev. Mineral. Geochem.* 80, 217–246. <https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.07>
- Stefanidou, M., Maravelias, C., Dona, A., Spiliopoulou, C., 2006. Zinc: a multipurpose trace element. *Arch. Toxicol.* 80, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00204-005-0009-5>
- Stern, O., 1924. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 508–516.
- Stipp, S.L., Hochella, M.F., 1991. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1723–1736. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90142-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90142-R)
- Stotzky, G., 1965. Microbial Respiration, in: Norman, A.G. (Ed.), *Agronomy Monographs*. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 1550–1572. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.2.c62>
- Stumm, W., Huang, C.P., Jenkins, S.R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* 42, 223–245.
- Sumner, M.E., 2000. Beneficial use of effluents, wastes, and biosolids. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31, 1701–1715. <https://doi.org/10.1080/00103620009370532>

- Tan, W., Lu, S., Liu, F., Feng, X., He, J., Koopal, L.K., 2008. DETERMINATION OF THE POINT-OF-ZERO CHARGE OF MANGANESE OXIDES WITH DIFFERENT METHODS INCLUDING AN IMPROVED SALT TITRATION METHOD: *Soil Sci.* 173, 277–286. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31816d1f12>
- Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., Katayama, A., 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.* 116, 653–659. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035>
- Tang, W.-W., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., Huang, B.-B., 2014. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Sci. Total Environ.* 468–469, 1014–1027. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.044>
- Taylor, R., McKenzie, R., Norrish, K., 1964. The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils. *Soil Res.* 2, 235. <https://doi.org/10.1071/SR9640235>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Thayer, J.S., 2002. Review: Biological methylation of less-studied elements. *Appl. Organomet. Chem.* 16, 677–691. <https://doi.org/10.1002/aoc.375>
- Thienpont, J.R., Korosi, J.B., Hargan, K.E., Williams, T., Eickmeyer, D.C., Kimpe, L.E., Palmer, M.J., Smol, J.P., Blais, J.M., 2016. Multi-trophic level response to extreme metal contamination from gold mining in a subarctic lake. *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* 283, 20161125. <https://doi.org/10.1098/rspb.2016.1125>
- Thouin, H., Battaglia-Brunet, F., Gautret, P., Le Forestier, L., Breeze, D., Séby, F., Norini, M.-P., Dupraz, S., 2017. Effect of water table variations and input of natural organic matter on the cycles of C and N, and mobility of As, Zn and Cu from a soil impacted by the burning of chemical warfare agents: A mesocosm study. *Sci. Total Environ.* 595, 279–293. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.218>
- Thouin, H., Battaglia-Brunet, F., Norini, M.-P., Le Forestier, L., Charron, M., Dupraz, S., Gautret, P., 2018. Influence of environmental changes on the biogeochemistry of arsenic in a soil polluted by the destruction of chemical weapons: A mesocosm study. *Sci. Total Environ.* 627, 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.158>
- Thouin H., Norini M.-P., Battaglia-Brunet F., Gautret P., Crampon M., Le Forestier L., soumis. Temporal evolution of surface and sub-surface biogeochemistry of Pb-rich mine tailings during phytostabilization: a one-year mesocosm study.
- Thouin, H., Norini, M.-P., Le Forestier, L., Gautret, P., Motelica-Heino, M., Breeze, D., Gassaud, C., Battaglia-Brunet, F., 2019. Microcosm-scale biogeochemical stabilization of Pb, As, Ba and Zn in mine tailings amended with manure and ochre. *Appl. Geochem.* 111, 104438. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104438>
- Tijsseling, L.T., Dehaine, Q., Rollinson, G.K., Glass, H.J., 2019. Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors. *Miner. Eng.* 138, 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.022>
- Tipping, E., Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3627–3641. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90158-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90158-F)
- Tombácz, E., Tóth, I.Y., Nesztor, D., Illés, E., Hajdú, A., Szekeres, M., L.Vékás, 2013. Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 435, 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.023>

- Tournassat, C., Steefel, C.I., 2021. Modeling diffusion processes in the presence of a diffuse layer at charged mineral surfaces: a benchmark exercise. *Comput. Geosci.* 25, 1319–1336. <https://doi.org/10.1007/s10596-019-09845-4>
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. *J. Hazard. Mater.* 306, 149–174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.008>
- Usón, A., Ramos, M.C., 2001. An improved rainfall erosivity index obtained from experimental interrill soil losses in soils with a Mediterranean climate. *CATENA* 43, 293–305. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(00\)00150-8](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(00)00150-8)
- Vallelonga, P., Van de Velde, K., Candelone, J.-P., Morgan, V.I., Boutron, C.F., Rosman, K.J.R., 2002. The lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores: 1500 AD to 1989 AD. *Earth Planet. Sci. Lett.* 204, 291–306. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00983-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00983-4)
- van den Berg, G.A., Meijers, G.G.A., van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J.G., 2001. Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *Water Res.* 35, 1979–1986. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00452-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00452-8)
- van Genuchten, M.Th., 1980. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892–898. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>
- Varela, J.P., Valente, A.J.M., Durães, L., 2019. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *J. Environ. Manage.* 246, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
- Vieira, M.G.A., Almeida Neto, A.F. de, Silva, M.G.C. da, Nóbrega, C.C., Melo Filho, A.A., 2012. Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Braz. J. Chem. Eng.* 29, 619–634. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000300019>
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M., 2010. MOBILITY AND BIOAVAILABILITY OF HEAVY METALS AND METALLOIDS IN SOIL ENVIRONMENTS. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 10. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162010000100005>
- Wahlström, M., Laine-Ylijok, J., Kaartinen, T., Hjelmar, O., Bendz, D., 2009. AcidNeutralization Capacity of Waste—Specification of Requirement Stated in LandfillRegulations. Nordic Council of Ministers.
- Walter, A.L., Frind, E.O., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Molson, J.W., 1994. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater: 2. Metal mobility in aquifers impacted by acidic mine tailings discharge. *Water Resour. Res.* 30, 3149–3158. <https://doi.org/10.1029/94WR00954>
- Wang, J., Jiang, J., Li, D., Li, T., Li, K., Tian, S., 2015. Removal of Pb and Zn from contaminated soil by different washing methods: the influence of reagents and ultrasound. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 20084–20091. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5219-7>
- Wang, L., Ji, B., Hu, Y., Liu, R., Sun, W., 2017. A review on in situ phytoremediation of mine tailings. *Chemosphere* 184, 594–600. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.025>
- Wang, X., Li, Y., Wang, Y., Liu, C., 2018. Performance of HYDRUS-1D for simulating water movement in water-repellent soils. *Can. J. Soil Sci.* 98, 407–420. <https://doi.org/10.1139/cjss-2017-0116>

- Wasay, S.A., Barrington, S., Tokunaga, S., 2001. Organic Acids for the In Situ Remediation of Soils Polluted by Heavy Metals: Soil Flushing in Columns. *Water, Air, Soil Pollut.* 127, 301–314. <https://doi.org/10.1023/A:1005251915165>
- Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., 2005. A METHODOLOGY TO DETERMINE THE ACID-NEUTRALIZATION CAPACITY OF ROCK SAMPLES. *Can. Mineral.* 43, 1183–1192. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1183>
- Welch, S.A., Kirste, D., Christy, A.G., Beavis, F.R., Beavis, S.G., 2008. Jarosite dissolution II—Reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. *Chem. Geol.* 254, 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.010>
- Wiles, C.C., 1987. A review of solidification/stabilization technology. *J. Hazard. Mater.* 14, 5–21. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(87\)87002-4](https://doi.org/10.1016/0304-3894(87)87002-4)
- Wilkening, K.E., 2000. ATMOSPHERIC SCIENCE: Trans-Pacific Air Pollution. *Science* 290, 65–67. <https://doi.org/10.1126/science.290.5489.65>
- Wolkersdorfer, C., Bowell, R., 2005. Contemporary Reviews of Mine Water Studies in Europe, Part 2. *Mine Water Environ.* 24, 2–37. <https://doi.org/10.1007/s10230-005-0068-0>
- Wolkersdorfer, C., Bowell, R., 2004. Contemporary Reviews of Mine Water Studies in Europe. *Mine Water Environ.* 23, 161–161. <https://doi.org/10.1007/s10230-004-0059-6>
- Wong, M.H., 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere* 50, 775–780. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00232-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00232-1)
- Wray, D.S., 1998. The impact of unconfined mine tailings and anthropogenic pollution on a semi-arid environment – an initial study of the Rodalquilar mining district, south east Spain. *Environ. Geochem. Health* 20, 29–38. <https://doi.org/10.1023/A:1006575127212>
- Wu, J., Hsu, F.C., Cunningham, S.D., 1999. Chelate-Assisted Pb Phytoextraction: Pb Availability, Uptake, and Translocation Constraints. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1898–1904. <https://doi.org/10.1021/es9809253>
- Wuddivira, M.N., Stone, R.J., Ekwue, E.I., 2009. Clay, Organic Matter, and Wetting Effects on Splash Detachment and Aggregate Breakdown under Intense Rainfall. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 226–232. <https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0053>
- Wunderly, M.D., Blowes, D.W., Frind, E.O., Ptacek, C.J., 1996. Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resour. Res.* 32, 3173–3187. <https://doi.org/10.1029/96WR02105>
- Yan, B., Wrenn, B.A., Basak, S., Biswas, P., Giammar, D.E., 2008. Microbial Reduction of Fe(III) in Hematite Nanoparticles by *Geobacter sulfurreducens*. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6526–6531. <https://doi.org/10.1021/es800620f>
- Yang, J.-X., Liu, Y., Ye, Z.-H., 2012. Root-Induced Changes of pH, Eh, Fe(II) and Fractions of Pb and Zn in Rhizosphere Soils of Four Wetland Plants with Different Radial Oxygen Losses. *Pedosphere* 22, 518–527. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(12\)60036-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(12)60036-8)
- Yariv, S., Cross, H. (Eds.), 2001. *Organo-clay complexes and interactions*. Marcel Dekker, New York.
- Yavuz, C.T., Prakash, A., Mayo, J.T., Colvin, V.L., 2009. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. *Chem. Eng. Sci.* 64, 2510–2521. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.11.018>
- Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Huang, B., Dong, H., Huang, J., Yang, Z., Wei, J., Hu, L., Zhang, Q., 2016. Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption

- abilities for Pb and Cd. *Chem. Eng. J.* 284, 247–259.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.096>
- Zhang, D., Zhang, R., Chen, S., Soll, W.E., 2000. Pore scale study of flow in porous media: Scale dependency, REV, and statistical REV. *Geophys. Res. Lett.* 27, 1195–1198.
<https://doi.org/10.1029/1999GL011101>
- Zhang, P., Ryan, J.A., 1998. Formation of Pyromorphite in Anglesite-Hydroxyapatite Suspensions under Varying pH Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3318–3324.
<https://doi.org/10.1021/es980232m>
- Zhang, Z.B., Zhou, H., Zhao, Q.G., Lin, H., Peng, X., 2014. Characteristics of cracks in two paddy soils and their impacts on preferential flow. *Geoderma* 228–229, 114–121.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.07.026>
- Zheng, C., Lu, Y., Guo, X., Li, H., Sai, J., Liu, X., 2017. Application of HYDRUS-1D model for research on irrigation infiltration characteristics in arid oasis of northwest China. *Environ. Earth Sci.* 76, 785. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7151-2>
- Zheng, J.-C., Liu, H.-Q., Feng, H.-M., Li, W.-W., Lam, M.H.-W., Lam, P.K.-S., Yu, H.-Q., 2016. Competitive sorption of heavy metals by water hyacinth roots. *Environ. Pollut.* 219, 837–845. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.001>
- Zhu, C., Anderson, G.M., Burden, D.S., 2002. Natural Attenuation Reactions at a Uranium Mill Tailings Site, Western U.S.A. *Ground Water* 40, 5–13.
<https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2002.tb02486.x>
- Zhu, D., Schwab, A.P., Banks, M.K., 1999. Heavy Metal Leaching from Mine Tailings as Affected by Plants. *J. Environ. Qual.* 28, 1727–1732.
<https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800060006x>
- Zhuang, P., McBride, M.B., Xia, H., Li, N., Li, Z., 2009. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Sci. Total Environ.* 407, 1551–1561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.061>
- Zornoza, R., Faz, Á., Carmona, D.M., Acosta, J.A., Martínez-Martínez, S., de Vreng, A., 2013. Carbon mineralization, microbial activity and metal dynamics in tailing ponds amended with pig slurry and marble waste. *Chemosphere* 90, 2606–2613.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.107>
- Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A., 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochem.* 39, 909–916. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00200-0)
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Sci. Total Environ.* 266, 195–202.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00740-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00740-3)

Annexes

Leaching of trace metals (Pb, Zn) from contaminated tailings: A multicomponent reactive transport model of a pilot-scale experiment

Samuel Mertz ^{ab*}, Lydie Le Forestier ^a, Hugues Thouin ^b, Fabienne Battaglia-Brunet ^{ab}, Marie-Paule Norini^b, Marc Crampon^b, Philippe Bataillard ^b, Nicolas Devau ^b

^a Université d'Orléans, CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

^b BRGM, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France.

Unreclaimed mine tailings are a worldwide problem, these deposits presenting a source of contamination which can result in health and/or environmental issues. Metal and metalloid contaminants can be present in tailings in different geochemical forms and are likely to be transported under the action of leaching from surface to underlying groundwater. Unfortunately, water flow and mass balance related to leaching in the vadose zone are still difficult to measure at field scale, hence they are poorly known. To address this problem a recent pilot-scale experiment was set up, i.e a one m³ column experiment ran over a period of 6 months. This experiment is suitable to control many parameters (water saturation, water flow, mass balance, etc.) while having a spatial and temporal scale closer to field conditions than standard laboratory experiments. A 70 cm high column was filled with highly Pb contaminated tailings, then regularly watered. The most reactive Pb-bearing phases are anglesite (PbSO₄) and plumbojarosite Pb_{0.5}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆. The top half was unsaturated while the bottom half was kept saturated. Continuous measurements of water flows and water saturation have been done and geochemical properties of soil solutions were weekly monitored at different levels in the column. HPx software was used to build a 1D multicomponent reactive transport model to simulate fate and transport of Pb as well as other metal contaminants. Variably saturated water flow was simulated using the Richards equation and the van Genuchten analytic form was used to describe the unsaturated soil hydraulic properties. The main processes considered to simulate reactive transport were: advection-dispersion, thermodynamic equilibrium and kinetically-controlled dissolution/precipitation reactions. The simulations reproduced accurately the drop of two pH units measured in pore solution during the experiment. This trend resulted from the dissolution of plumbojarosite followed by ferrihydrite precipitation. The increase of Pb concentration in soil solution induced by dissolution of Pb-bearing phases was partially counterbalanced by Pb-sorption onto newly formed iron-oxide and precipitation of secondary mineral phases. The modelling results could be used to assess potential risk of groundwater contamination by mine tailings.

Leaching of trace metals (Pb, Zn) from contaminated tailings: New insight from a modelling approach.

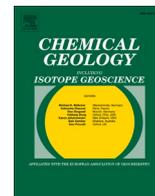
Samuel Mertz ^{ab*}, Lydie Le Forestier ^{ab}, Philippe Bataillard ^b, Nicolas Devau ^b

^a Université d'Orléans, CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

^b BRGM, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France.

Reclamation measurements are commonly applied to mitigate the leaching of metal pollutants in order to reduce the risk for humans and the environment. Organic and/or inorganic amendments are often recommended to stabilize tailings and to reduce leaching of contaminants. In a recent microcosm percolation experiment (Thouin et al., 2019), the addition of a mining slurry called ochre and manure, either alone or in combination, drastically reduced the leaching of several metal pollutants, notably Pb. Nevertheless, the biogeochemical processes involved in the immobilization of metal pollutants remain unknown, preventing the management of this remediation technique from being optimized and its extension to other sites. To fill this gap, a multicomponent reactive model was developed to simulate and forecast the impact of amendments on the leaching of metal pollutants. This model accounts for the following biogeochemical processes: kinetically-controlled dissolution and precipitation reactions, sorption reactions (i.e. surface complexation reactions), water-gas interactions and microbially-driven redox reactions with an explicit microbial growth. For all treatments, simulations revealed that Pb reactivity followed dynamic patterns driven by watering steps. The decrease in Pb concentration in the leachates of amended tailings compared to untreated tailings was also accurately reproduced. In untreated tailings, Pb reactivity is mainly controlled by the dissolution of Pb-bearing mineral phases. These reactions were maintained in thermodynamic disequilibrium due to the renewal of pore solution at each watering step. In amended tailings, this pattern was strengthened as the iron oxides contributed by ochre maintained a low Pb concentration in pore solution by sorbing released Pb. Sorption reactions were enhanced by the increase in pH induced by the dissolution of calcium carbonate initially present in ochre. The latter reaction was partially counterbalanced in tailings amended with manure as organic matter provided sufficient energy to fuel microbial aerobic respiration, leading to the release of protons. Pb desorption was promoted by this pH drop. By providing a better understanding of the effect of amendment, this multicomponent reactive model is a powerful tool to optimize the reclamation of tailings, in order to limit contaminant transfer to the environment. Thouin H. et al. (2019), *Appl. Geochem.* 111, 104438

Key words: Lead, zinc, sorption, microbial respiration, mine tailings, leaching, iron oxide, Phreeqc



Leaching of trace metals (Pb) from contaminated tailings amended with iron oxides and manure: New insight from a modelling approach

Samuel Mertz^{a,b}, Lydie Le Forestier^{a,b,*}, Philippe Bataillard^b, Nicolas Devau^b

^a Univ. Orléans, CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, F-45071 Orléans, France

^b BRGM, BP 36009, F-45060 Orléans, France

ARTICLE INFO

Editor: Dr. Karen Johannesson

Keywords:

Lead
Zinc
Sorption
Microbial respiration
Dissolution
Organic amendments

ABSTRACT

Reclamation measurements are commonly applied to mitigate the leaching of metal pollutants in order to reduce the risk for humans and the environment. The stabilization of mine tailings can be performed by amending with organic or inorganic materials. In a recent laboratory microcosm experiment (Thouin et al., 2019), the addition of a mining slurry called ochre and manure, either alone or in combination, drastically reduced the leaching of several metal pollutants, notably Pb. Nevertheless, the biogeochemical processes involved in the immobilization of metal pollutants remain unknown, preventing the management of this remediation technique from being optimized and its extension to other sites. To fill this gap, a multicomponent mixing model was developed to simulate and forecast the impact of amendments on the leaching of metal pollutants. This model accounts for the following biogeochemical processes: kinetically-controlled dissolution/precipitation reactions, sorption reactions (i.e. surface complexation reactions), water-gas interactions and microbial respiration with an explicit microbial growth. For all treatments, simulations revealed that Pb reactivity followed dynamic patterns driven by watering steps. The decrease in Pb concentration in the leachates of amended tailings compared to untreated tailings was also accurately reproduced. In untreated tailings, Pb reactivity is mainly controlled by the dissolution of Pb-bearing mineral phases. These reactions were maintained in thermodynamic disequilibrium due to the renewal of pore solution at each watering step. In amended tailings, this pattern was strengthened as the iron oxides contributed by ochre maintained a low Pb concentration in pore solution by sorbing released Pb. Sorption reactions were enhanced by the increase in pH induced by the dissolution of calcium carbonate initially present in ochre. The latter reaction was partially counterbalanced in tailings amended with manure as organic matter provided sufficient energy to fuel microbial aerobic respiration, leading to the release of protons. Pb desorption was promoted by this pH drop. The magnitude of these reactions was not strictly proportional to the amount of manure added. For 0.15% by weight, aerobic respiration did not occur whereas its yield was similar for 1% and 2%. By providing a better understanding of the effect of amendment, this multicomponent mixing model is a powerful tool to optimize the reclamation of tailings, in order to limit contaminant transfer to the environment.

1. Introduction

The anthropogenic contribution of metallic contaminants to the aquatic environment is not recent and dates back to the first mining activities, as attested by the 5000-year-old metal contaminations identified in the Rio Tinto in Spain (Davis Jr. et al., 2000). Europe was once a major mining region before witnessing a significant decline in mining activities in the late 20th century (Wolkersdorfer and Howell, 2004). Consequently, abandoned mining sites are common in European countries and especially in France where the overall amount of tailings is

estimated between 90 and 130 Mt. (BRGM, 1997). Numerous studies have shown that abandoned metallic mining sites can deteriorate water quality due to the mobilization of metal contaminants in response to the weathering of tailings (Akcil and Koldas, 2006; Gemici, 2008; Atanacković et al., 2013). This contamination can pose a health risk to residents living near mines (Lee et al., 2005; Park et al., 2014) and endangers the surrounding ecosystem (Sánchez-Chardi et al., 2007; Bori et al., 2016; Thienpont et al., 2016).

The oxidation of sulfide minerals initially present in tailings exposed to air and water has been identified as the main driver explaining the

* Corresponding author at: Univ. Orléans, CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, F-45071 Orléans, France.

E-mail address: lydie.leforestier@univ-orleans.fr (L. Le Forestier).

pollution of environmental compartments (groundwater, surface water and sediments) by metal contaminants. Following the oxidation of the primary mineral phases, metal contaminant carrier phases such as carbonate and/or sulfate minerals may be formed. Such conditions also lead to the precipitation of Fe- and Mn-oxides sorbing metal contaminants as emphasized by several authors (McCarty et al., 1998; Gemici, 2008). The occurrence, location and rate of the geochemical reactions are controlled by physical, chemical and biological properties of pore water and gaseous phase (Blowes and Jambor, 1990; Roussel et al., 2000). Previous studies have hinted that metal mobility in tailings is strongly controlled by the pH of pore water (Jurjovec et al., 2002; Jing et al., 2004; Al-Abad et al., 2008; Cappuyns et al., 2014). The mineralogical composition of the tailings directly influences the pH value of pore water. Silicate minerals, although having a greater overall buffering capacity in comparison to calcite per mole of mineral, exhibit a much slower dissolution, thus limiting their acid-neutralization capacity (Weber et al., 2005). Another important driver of the concentration of dissolved metals is microbial activity. Microorganisms can both immobilize metals by biosorption and reductive precipitation (McHale and McHale, 1994; Kashefi et al., 2001) and mobilize them by bioleaching and oxidative dissolution (Kelley and Tuovinen, 1988; Francis, 1990). In older mining sites, the mobilization of metal contaminants from tailings is therefore controlled by complex geochemical patterns in which secondary mineral phases may act as permanent or temporary source and sink terms. Metal contaminants are then often trapped in sulfated phases such as beudantite, anglesite, and plumbojarosite or carbonate phases such as cerussite (Courtin-Nomade et al., 2016).

In order to prevent the mobilization of metal contaminants in aged tailings, stabilization techniques based on using amendments have been developed and applied (Kumpiene et al., 2008). Amendments are inorganic or organic materials that are selected to prevent metal contaminants leaching during infiltration by modifying the physical, chemical and biological properties of tailings in order to enhance sorption, complexation or (co)-precipitation of metal contaminants. Furthermore, changes induced by amendments also limit tailings erosion by making plant growth easier. To date, the effects of various kinds of amendment to reduce divalent metal contaminants such as lead (Pb) or zinc (Zn) have been studied. Numerous studies have investigated the effect of biochar, an organic amendment made from biomass via pyrolysis, on aged tailings (Fellet et al., 2014; Nandillon et al., 2019; Norini et al., 2019; Lebrun et al., 2020). It is used to reduce soil acidity and nutrient leaching in order to promote the immobilization of metal contaminants and plant growth. Another possibility is to mix organic waste such as manure or slurry with marble wastes (Zornoza et al., 2013; Acosta et al., 2018). Organic wastes provide the nutrients necessary for plant growth, while marble wastes tend to increase pH, enhancing the immobilization of metal contaminants. To fully understand the influence of amendments on the behaviour of metal contaminants, Thouin et al. (2019) set up an original leaching experiment on mine tailings configured to be close to real conditions. The dynamic of natural recharge was reproduced by a regular water supply (every week). This protocol better represents natural conditions, in which the pore water is renewed frequently. The experiment took place over a long period (3 months) in order to better represent the evolution of the system. Leaching was performed on aged mine tailings with or without amendments. When the tailing was not amended, a high Pb concentration was measured in the leachate, mainly caused by acid conditions. The amendments chosen had the advantage of being available near the site. Unlike most studies using only carbonates as amendments to reduce the leaching of metal contaminants, the first amendment used was a sludge called ochre produced from a coal mine water treatment plant. It was mainly composed of iron oxyhydroxides associated with aragonite. The main effect generated by this amendment was to increase the pH, but also to enhance the sorption capacity of the tailing, leading to a significant drop in the Pb concentration. The second amendment used was cow manure: this addition is necessary to allow plant growth on the residue, mixed with ochre.

Similar results to those obtained with the ochre alone were observed with this mixed amendment. Apart from a slight increase in Pb concentration during the first half of the experiment, a decrease to the base level during the rest of the experiment was recorded. Therefore, Thouin et al. (2019) identified promising amendments to reduce Pb mobility in contaminated tailings. Nevertheless, this experiment, though critical for understanding these systems, was essentially qualitative as the nature and the rate of the main biogeochemical processes involved in the immobilization of Pb remain unknown.

A quantitative evaluation of metal contaminant mobility in tailings requires using multicomponent reactive transport models. While these tools have largely helped to determine the relative part of various geochemical processes taking place in tailings, they have been mainly devoted to simulating dissolution rates of sulfides under oxidizing conditions and the associated biogeochemical reactions such as the microbially-driven Fe(II)-oxidation reaction, precipitation of sulfate and carbonate minerals or O₂ diffusion in gaseous and aqueous phases (Gerke et al., 2001, 1998; Mayer et al., 2002). By contrast, they have been less used to simulate the mobility of metal contaminants in aged tailings or to estimate the effects of amendments. The first studies that modeled the behaviour of metal contaminants in aged tailings were based on the assumption of thermodynamic reaction control (Harwood and Koirtiyohann, 1987; Walter et al., 1994), or used simplified kinetic laws such as zero/first-order dissolution rate laws (Eriksson and Destouni, 1997). More recent studies have highlighted a better prediction of metal release in pore water, describing the kinetic dissolution of minerals mechanistically, but some important geochemical processes such as sorption reactions were not taken into account in the simulations (Acero et al., 2009; Ouangrawa et al., 2009; Pabst et al., 2017).

The objective of the present study was to identify and prioritize the nature and the rate of the physical processes and biogeochemical reactions controlling the mobility of dissolved metal contaminants in aged tailings that are stabilized by amendments. To tackle this goal, a multicomponent mixing transport model was built to simulate and predict the results of the leaching experiments done in Thouin et al. (2019). Different biogeochemical processes were explored during the model building in order to describe the experimental data and provide new insight on the reactivity of metal contaminants. The main pollutant targeted by the model was Pb, which was the principal pollutant identified in the tailings. Simulations of several chemical properties of leachates were also conducted (Zn, SO₄²⁻ and Ca concentrations as well as pH values). Experimental results obtained for untreated tailings were simulated first. Then, the model was applied to the tailings amended with ochre alone or in association with cow manure.

2. Methods

2.1. Mine tailings

Tailings were sampled at a former mine exploiting Pb and Ag named Roure-les-Rosiers (Puy de Dôme, France, 45°47'29"N 2°49'18"E), a part of the Pontgibaud mining district. It has been exploited since antiquity with a peak of activity in the 19th century before closing in 1901. Granulometric analysis indicated that the tailings were mainly composed of sand (>90%) with a low silt-clay fraction. These tailings had a very low organic matter content, with only 0.09% of total organic carbon measured by Rock-Eval pyrolysis (Thouin et al., 2019). In order to get as much information as possible on the mineralogical assemblage, X-ray diffractograms (XRD) in Thouin et al. (2019) have been interpreted with more caution to assess the mineral phases present in the tailings in order to strengthen the hypotheses underlying the geochemical model. The XRD revealed the main presence of quartz and feldspar, i.e. mineral phases having low interactions with metal contaminants (Fig. A.7). A phyllosilicate has been detected which appears to be muscovite. Sulfated Pb-bearing phases were also identified: anglesite PbSO₄ and beudantite PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆, a solid solution between

plumbojarosite $\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ and segnitite $\text{PbFe}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$. Chlorine phases such as pyromorphite were not detected.

2.2. Leaching experiment

Only a brief description of the leaching experiment is given here; further details can be found in [Thouin et al. \(2019\)](#). Leaching tests at a microcosm scale were performed on tailing samples to simulate the percolation of rainwater. Different additions of amendments were applied to evaluate their effects on the mobility of metal contaminants. The first amendment used was a mining slurry called ochre. As for mine tailings, a more detailed interpretation of XRD done by [Thouin et al. \(2019\)](#) revealed the presence of several crystalline phases, namely iron (III) oxide-hydroxide (goethite) and aragonite (Fig. A.7). The large peaks of goethite suggest a poorly crystalline goethite. Zincite is suspected here, a small peak at 2.476 Å between those of aragonite and goethite can be attributed to zincite. The second amendment used was cow manure, as this type of organic amendment can improve the agronomic properties of the tailings in order to facilitate vegetation growth ([Sumner, 2000](#)). The only crystalline phase identified in cow manure was quartz (Fig. A.7). The leaching tests were carried out in polystyrene pots (5 cm diameter, 10 cm height) of which the bottoms were perforated to allow the flow of leaching water (Fig. A.1). A thin layer of glass wool covered with sand (Fontainebleau) was laid at the bottom of the pot to retain the soil particles. A mass of 150 g of residues, previously dried and sieved at 2 mm, was used for each leaching test. The mineral water (Mount Roucoux) was chosen for leaching because its chemical composition is similar to that of rainwater (Table 1). The leaching experiments extended over a period of 3 months (84 days) with leaching of 25 mL every 7 days (i.e. 13 leaching steps). The different conditions tested were as follows: without amendment (T), with 5 wt% ochre (TO), with 5 wt% ochre and 0.15, 1 or 2 wt% manure (TOM 0.15, TOM 1 and TOM 2, respectively). Pb and pH were measured every week and more complete geochemical analyses (Zn, Ca, Na, K, Cl, Mg, Li, Br, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) were performed three times (7, 35 and 84 days). Chemical analyses were performed on solution filtered at 0.45 µm, and the pH was also measured ([Thouin et al., 2019](#)). Pb, Ba and As were analyzed by oven AAS (Varian spectrAA) and Zn by flame AAS (Varian spectrAA). An ion chromatography (IC) using a 940 Professional IC Vario instrument (Metrohm) equipped with conductivity detectors was employed to quantify major ions (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

2.3. Multicomponent mixing model

All the numerical simulations were performed using the geochemical PHREEQC code ([Parkhurst and Appelo, 2013](#)). The multicomponent mixing transport model was built by using this code, taking transport in

Table 1
Chemical composition of the mineral water (Mont Roucoux) and the initial pore water of the tailing alone used for each simulation.

	pH	SO_4^{2-} (mol L ⁻¹)	Pb (mol L ⁻¹)	Zn (mol L ⁻¹)	Ca (mol L ⁻¹)
Mineral water	6	3.2×10^{-5}	–	–	7.2×10^{-5}
Tailing	6	4.6×10^{-4}	4.3×10^{-5}	7.9×10^{-6}	4×10^{-4a}
Tailing + Amendment ^b	7.7	1.8×10^{-2}	1.9×10^{-7}	1.1×10^{-6}	3×10^{-2}

^a Modified concentration to obtain a saturation index close to the thermodynamic equilibrium for the minerals initially present in the tailings.

^b Similar pore water composition for Tailing + Ochre and Tailing + Ochre + Manure.

aqueous phase and gaseous phase and several geochemical reactions into account. A mixing framework was used to mimic transport. The following geochemical reactions were included in the model: thermodynamically-controlled dissolution or precipitation reactions for the primary and secondary mineral phases, surface complexation reactions onto iron oxides and organic matter, and microbial respiration. Most of the thermodynamic data used in the model were taken from the well-known Thermoddem database ([Blanc et al., 2012](#)). Unfortunately, no value was referenced for some model parameters. To overcome this gap, these values were calibrated according to measured data. The PEST (Parameter ESTimation) software ([Doherty, 2015](#)) was used to assess the uncertainty of the model parameters. The software has been widely used for parameter estimation, sensibility analysis and can be easily coupled with PHREEQC. In order to estimate the value of each parameter, PEST uses the Gauss-Marquardt-Levenberg method based on the comparison between the simulated and observed output variable values. More details on the specificities of the model are given below.

2.3.1. Initial conditions

The mineralogical assemblage and initial pore solution used in the simulations were first determined for the untreated tailings. These model parameters were then updated in order to account for amendment, either by ochre (TO) or by ochre plus manure (TOM). Assumptions were made based on the previous investigation by [Thouin et al. \(2019\)](#), using chemical analysis on solid phases and re-interpreted XRD analysis made on the tailings and the amendments. For each treatment, an appropriate framework was developed to estimate the chemical composition of the initial pore solution as no measurements were available, except for pH value and Pb concentration.

In untreated tailings, two main Pb-bearing mineral phases were detected through XRD, anglesite and beudantite. These mineral phases were also observed by [Pascaud et al. \(2014\)](#) in the tailings of the Pontgibaud mine, located about 7 km to the northeast from our site. Beudantite forms a solid-solution between plumbojarosite (sulfate end-member) and segnitite (arsenate end-member). The end-member used in the model was chosen on the basis of its capacity to simulate the reactivity of the main contaminant, namely Pb and the evolution of pH. These parameters were correctly described with plumbojarosite and so depend on this phase. The concentrations of these two phases were fixed using Pb and SO_4^{2-} concentrations measured in the tailing. However, the proportion of these two phases was optimized due to a lack of information about their relative abundance. XRD measurements revealed the presence of feldspar in the tailings. The diffractograms suggest the existence of K-feldspar but other types of feldspar are likely to be present in lesser quantities. A small amount (0.1 wt%) of anorthite, being in adequacy with the measurements of CaO carried out on the tailings ([Thouin et al., 2019](#)), was considered in the simulation to describe the reactivity of Ca. The chemical investigation performed on the solid phase revealed that iron oxides were present in the initial material. The absence of detection in XRD measurements suggests a low relative amount i.e. <5 wt%. We assumed that these iron oxides correspond to ferrihydrite in the simulations. Not all the Fe was attributed to ferrihydrite (5%), because other mineral phases may contain it, in particular plumbojarosite. In order to identify Zn sources in the tailings the saturation index (SI) calculations were established with the chemical composition of the leachate. These calculations have shown that all the Zn-bearing phases listed in the Thermoddem database are far from equilibrium, suggesting that no Zn-bearing phase is present in the tailings. It has been shown that divalent metals such as Zn have the ability to replace Pb present in plumbojarosite ([Dutrizac, 1984](#)) by substitution in environments highly polluted with Zn and in low amounts (<4 wt%). Low Zn concentrations have also been reported in anglesite ([Bril et al., 2008](#)) in a Zn-smelting slag context. Therefore, in order to correctly describe the dynamics of Zn in the system and to respect the measurements of total Zn performed in the tailings, a small amount of Zn was assumed to be present in plumbojarosite and in anglesite with the following ratios, 0.5 wt% and 0.4 wt

% respectively. To confirm our assumption, XRD results issued from Thouin et al. (2019) have been interpreted to identify whether Zn-bearing crystalline phases are present in the mineralogical assemblage (Fig. A.7). To simplify the model, Zn trapping in solid phase was considered with anglesite precipitation as we assumed that dissolution and precipitation reactions are identical in terms of stoichiometry in our simulations. No Zn-bearing crystalline phase was detected. This absence of detection could confirm our hypothesis. Nevertheless, this result should be taken with caution as it could also indicate that the amount of Zn-bearing crystalline phases is low in tailings or amorphous phase could be present. To be sure that no Zn-bearing phases are present in the tailings, more sophisticated spectrometry techniques such as extended X-ray absorption fine structure or the electron dispersive X-ray spectrometry within a scanning electron microprobe should be used. This mineralogical assemblage was used to calculate the chemical composition of the initial pore solution (Table 2). We assumed the pore solution was in thermodynamic equilibrium with the mineralogical assemblage at the beginning of the leaching experiment. The lack of additional information on the composition of the mineralogical phase prevented us from simulating the dynamics of other elements than those controlled by the phases observed in the tailing (Pb, SO_4^{2-} , Ca and Zn). While one can associate each concentration of these elements with a particular phase, in our simulations each of the solution parameters is highly dependent on several geochemical processes as we used a multi-component model in the present study. This model is based on physical laws, implying mass balance and thermodynamic laws.

To calculate the mineralogical assemblage considered to simulate leaching in tailing amended with ochre (TO), we first analyzed the mineralogical assemblage of ochre based on the chemical analysis and XRD analysis done on this material. These measurements revealed that ochre, a by-product of coal mine water, exhibited a high Fe content, suggesting the presence of a large amount of iron oxides. X-ray diffractograms revealed the presence of poorly crystalline goethite (Fig. A.7). The surface area used for this phase in our simulations was $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, which is higher than the surface areas commonly measured in well-crystallized goethite and corresponds to a poorly crystalline phase. In order to keep a continuity between the different simulations and to simplify the model, only one of iron oxy-hydroxide phases was considered in the simulations, namely ferrihydrite. The amount of ferrihydrite contributed by ochre was calculated by assuming that all Fe present in solid phase was allocated to this mineral phase. Due to the significant amount of Zn in ochre ($21,830 \text{ mg kg}^{-1}$, Thouin et al., 2019), Zn-bearing phases were suspected to be present. Zincite was not clearly identified by XRD but doubts may remain due to the small peak observed at 2.4759 \AA . We therefore assumed that Zn was provided by ochre via zincite. The amount of zincite in ochre mineral phase was calculated by assuming that all the Zn measured in solid phase was allocated to this mineral phase. This represents a small proportion of the ochre (2 wt%), which could explain the difficulty in identifying zincite via XRD.

The leachates obtained in tailing amended with ochre 7 days after the beginning of the experiment exhibited high Ca and SO_4^{2-} concentrations (see below). XRD revealed the presence of aragonite as Ca-bearing phase (Fig. A.7). The amount of aragonite in ochre was then fixed using the concentration of inorganic carbon measured in the solid phase. However, no sulfated phase was recorded by XRD analysis. SI calculations made with the chemical composition of the leachate showed that calcium sulfates were close to thermodynamic equilibrium: gypsum (0.08), anhydrite (−0.09) and bassanite (−0.60). Measurement of total sulfur using an elemental pyrolyser analyzer (Flash 2000, Thermo Fischer Scientific) has indicated a concentration of 0.69 wt% (Thouin et al., 2019). As ochre is produced under oxic conditions, one can assume that the total sulfur detected in the solid phase is under oxidized state. This latter result indicates that the amount of sulfate in ochre is relatively low. We assume that this low concentration prevented the identification of these crystalline sulfate phases by XRD. In order to correctly describe the reactivity of SO_4^{2-} , gypsum was introduced in our

simulations to represent this calcium sulfate. The log K of the reaction was modified to account for this unknown calcium sulfate and in order to better describe SO_4^{2-} reactivity (Table 2). The amount of gypsum present in the ochre was estimated according to the total S measurements, i.e. 0.69 wt%. These calculations were used to update the mineralogical assemblage calculated for untreated tailings. An adapted framework was used to assess the chemical composition of the initial pore solution. The new mineralogical assemblage (tailing + ochre) was put in contact for 3 days with the initial pore water of the tailing alone, before the start of the experiment. These conditions correspond to the experimental protocol of Thouin et al. (2019). As the newly added phases were not in thermodynamic equilibrium with the pore solution, the chemical composition of the pore water will evolve towards thermodynamic equilibrium during this time period.

The third treatment (TOM) corresponded to the addition of manure in variable proportions (0.15, 1 and 2 wt%) and of 5 wt% of ochre. Organic matter provided by manure can be dissolved, releasing organic carbon in solution. The organic carbon concentration in manure was measured by Rock-Eval pyrolysis (Thouin et al., 2019). This value was reported in our simulations where 0.065 g, 0.43 g and 0.86 g of organic carbon was used for 0.15, 1 and 2 wt% manure respectively. In order to assess the influence of microbial activity on the mobility of metals, microbial biomass was taken into account. The initial microbial biomass values for each proportion were estimated using DNA analysis (Thouin et al., 2019) and the microbial growth is then explicitly described (see below). The same framework as the one used for the second condition (TO) was chosen to estimate the chemical composition of the initial pore solution (Table 2). This new mineralogical assemblage (ochre + manure) was then brought into contact for 3 days with the initial pore water of the tailing alone. In order to assess the sensitivity of the model, an uncertainty analysis was carried out on the surface areas of anglesite and plumbojarosite (Table 2). These parameters are the fitted parameters controlling the most the system. The parameter's lower and upper bound were of an order of magnitude compared to the initial fitted value. This analysis was run for the simulation with tailings only (T) then for the simulations TO and TOM with 1% of manure.

2.3.2. Boundary conditions

No measurement of the advective flow was recorded during the experiments, preventing the description of the transport processes. Thus, several hypotheses were formulated in order to establish a simplified transport model. Firstly, the displacement of the water in the column was considered to be the result of a piston effect, where the pore water was replaced by the leaching water. Then at each leaching step, a mix was considered with a ratio of 90% leaching water to 10% pore water. After mixing, we assumed that the system remained closed until the next leaching step.

For the first two treatments without organic matter (T and TO), the solution was considered to be in equilibrium with respect to the atmosphere. Due to microbial activity this boundary condition was changed for the third treatment with organic matter (TOM). In order to have a finer description of water-gas exchanges, the solution was brought into contact with a fixed volume of gas without forcing the equilibrium. A mix between the soil gases and the atmosphere was carried out at each step, described as:

$$pCO_{2mix} = f \cdot pCO_{2soil} + (1-f) \cdot pCO_{2atm} \quad (1)$$

where pCO_{2mix} is the partial pressure of CO_2 obtained after the conservative mixture, f corresponds to the soil fraction CO_2 in the mix with atmosphere with the value of 0.75, pCO_{2soil} is the partial pressure of CO_2 in the soil and pCO_{2atm} corresponds to the partial pressure of CO_2 of the atmosphere (346 ppm).

Table 2
Mineralogical assemblage used for numerical modelling.

Minerals	Reaction	Log K	T		TO		TOM (0.15/1/2 wt%)	
			Amount (wt%)	SSA ^{b,d} (m ² g ⁻¹)	Amount (wt%)	SSA ^{b,d} (m ² g ⁻¹)	Amount (wt%)	SSA ^{b,d} (m ² g ⁻¹)
Anorthite	Ca(Al ₂ Si ₂)O ₈ + 8H ⁺ ⇌ 2Al ³⁺ + Ca ²⁺ + 2H ₄ SiO ₄	24.224 ^a	0.1 ^b	0.014	0.1 ^b	0.014	0.1 ^b	0.014
Aragonite	CaCO ₃ + H ⁺ ⇌ HCO ₃ ⁻ + Ca ²⁺	2.014 ^a	–	–	0.5 ^c	7 × 10 ⁻⁴	0.5 ^c	7 × 10 ⁻⁴
Gypsum	CaSO ₄ · 2H ₂ O ⇌ Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O	-4.25 ^b	–	–	0.2 ^c	0.5	0.2 ^c	0.5
Anglesite	Pb _{0.98} Zn _{0.02} SO ₄ ⇌ 0.98Pb ²⁺ + 0.02Zn + SO ₄ ²⁻	-7.848 ^a	3.25 ^c (2.99 × 10 ^{-2l} - 3.01 × 10 ^{-2u})	3 × 10 ^{-2e}	3.25 ^c	1 × 10 ^{-3e} (0.84 × 10 ^{-3l} - 1.21 × 10 ^{-3u})	3.25 ^c	1 × 10 ^{-3e} (0.84 × 10 ⁻¹³ - 1.21 × 10 ^{-3u})
Plumbojarosite	Pb _{0.455} Zn _{0.045} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ + 6H ⁺ ⇌ 3Fe ³⁺ + 0.455Pb ²⁺ + 2SO ₄ ²⁻ + 6H ₂ O + 0.045Zn ²⁺	11.456 ^a	1.4 ^c (7.19 × 10 ^{-2l} - 7.21 × 10 ^{-2u})	7.2 × 10 ^{-2e}	1.4 ^c	9.2 × 10 ^{-3e} (8.45 × 10 ^{-3l} - 1 × 10 ^{-2u})	1.4 ^c	9.2 × 10 ^{-3e} (8.45 × 10 ^{-3l} - 1 × 10 ^{-2u})
Ferrihydrite	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ ⇌ Fe ³⁺ + 3H ₂ O	3.399 ^a	0.1 ^c	40	3.6 ^c	200	3.6 ^c	200
Zincite	ZnO + 2H ⁺ ⇌ Zn ²⁺ + H ₂ O	11.206 ^a	–	–	0.13 ^c	10	0.13 ^c	5

T: tailings without amendment, TO: tailings with ochre, TOM: tailings with ochre and manure.

^a K values from Thermoddem database (Blanc et al., 2012).

^b Fitted values.

^c Estimated values using chemical analysis.

^d SSA = Specific Surface Area.

^e Optimized values with PEST.

^u Upper bound of the 95% confidence limits.

^l Lower bound of the 95% confidence limits.

2.4. Sorption

2.4.1. Iron oxides

Sorption reactions on iron oxides were simulated using the model of Dzombak and Morel (1990), which is based on the generalized two-layer model. This model takes into account both contributions allowing the sorption of cations and anions on the oxide surface, as well as their protonation: (i) the chemical contribution induced by the bond formation between the ion and the atoms present on the surface, and (ii) the electrostatic contribution induced by the surface charge. The equilibrium constant of the complexation reaction is defined as:

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad (2)$$

where ΔG° is the standard state free energy of the complexation reaction (J.mol⁻¹), T the temperature (K) and R the gas constant (8.31 J.K⁻¹.mol⁻¹). The protonation and deprotonation reactions at the ferrihydrite surface are shown in Table A.1. The sorption of three elements (Pb, Zn, Ca) was taken into account in the simulations (Table A.2). It follows a general equation for surface complexation:

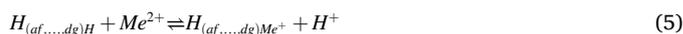
$$S^z (A_i^z)_{v_i} + v_j A_j^z = S^z (A_j^z)_{v_j} + v_i A_i^z \quad (3)$$

where S is the chemical formula of a surface species, z the charge of a species, $A_{i,j}$ the chemical formulae of the sorbate species and $v_{i,j}$ are stoichiometric coefficients.

2.4.2. Organic matter

Sorption on organic matter can be modeled using WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) (Tipping and Hurley, 1992). This model describes the sorption of protons and cations on humic acids via monodentate and bidentate binding sites. The electrostatic term of the reaction follows the theory of the electrical double-layer. The specific surface area (SSA) of humic acids is linked to the ionic strength of the

solution according to an empirical relationship (Appelo and Postma, 2005). For a mean ionic strength of 0.02 M during the third treatment (TOM), the calculated SSA was about 26,300 m² g⁻¹. Humic acid has a total charge of -7.1 meq g⁻¹ in the WHAM model, which is distributed over eight monodentate sites and twelve bidentate sites. Monodentate sites are composed of four carboxylic sites (nHA carrying a charge of -2.84 meq g⁻¹ humic acid) and four phenolic sites (nHB, charge = -1.42 meq g⁻¹ humic acid) while bidentate sites combine carboxylic and phenolic charges (charge = -2.84 meq g⁻¹ humic acid). The complexation parameters for protons and cations used in the simulation are indicated in Table A.3. The sorption of Pb, Zn and Ca follows this general formula:



2.5. Dissolution and precipitation

In order to model the dissolution and precipitation of the mineral phases a general transition-state-theory (TST) derived rate law (Lasaga, 1981, 1984) was used:

$$\frac{dm}{dt} = -A \cdot \sum_j \left[k_j e^{\left(\frac{-E_j}{R} \left(\frac{1}{1+298.15}\right)\right)} f_j(a_{i,j}) g_j(\Delta G_r) \right] \quad (6)$$

where the rate $\frac{dm}{dt}$ is in mol s⁻¹, A is the surface area of the mineral (m²), k is the reaction rate (mol m⁻² s⁻¹), E_j is the activation energy (J mol⁻¹), R is the gas constant (J mol⁻¹ K⁻¹) and T is the temperature (K). The term $f_j(a_{i,j})$ is dimensionless and represents the activity of the i^{th} aqueous species participating in the j^{th} mechanism. For a single mechanism this term becomes:

$$f(a_i) = \prod_i a_i^{n_i} \quad (7)$$

where n_i is the reaction order of the i^{th} aqueous species. The reaction order n_i is a value which reflects the influence of a species (H^+ , OH^- , CO_2 , ...) in the overall rate reaction. The term $g_j(\Delta G_r)$ is also dimensionless and takes into account the distance from equilibrium; the reaction rate will be slower near equilibrium. For a single mechanism:

$$g(\Delta G_r) = \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (8)$$

where Q is the activity product and K the equilibrium constant, then the ratio Q/K represents the mineral saturation index. For most minerals, up to 3 mechanisms will control their dynamics, namely those catalyzed by H^+ (acid mechanism), those catalyzed by OH^- (base mechanism), and those taking place in neutral conditions (neutral mechanism). The kinetic parameters used for each mineral phase are listed in Table 3. The precipitation rate constant was derived from the dissolution rate constant considering that precipitation is slower than dissolution.

2.6. Microbial respiration

In natural systems redox reactions are often catalyzed by microbial activity. Respiring microorganisms use some of the released energy for their growth by synthesizing adenosine triphosphate (ATP) from adenosine diphosphate (ADP) (Jin and Bethke, 2002, 2003). The microbial respiration was then taken into account for the simulations, with organic carbon as electron donor and dioxygen as electron acceptor, according to the reaction:



with $\log K = 67.84$. The value was obtained by calculating the Gibbs

free energy of the reaction, using the standard Gibbs free energy of formation from Lange's Handbook of Chemistry (Dean, 1999), considering O_2 and C_{org} with $\Delta G_f = 0$. To describe the kinetic of this microbial respiration reaction, a model based on Monod's formalism with a thermodynamic factor was used. The rate r ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) of the reaction is then expressed as:

$$r = k[X]F_D F_A F_T \quad (10)$$

where k is the rate constant ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$), $[X]$ is the biomass concentration (g L^{-1}), F_D and F_A are dimensionless kinetic factors accounting for concentration of chemical species involved in half redox reactions, and F_T is the thermodynamic potential factor. Kinetic factors are defined as:

$$F_D = \frac{[D]}{[D] + K_D} \quad (11)$$

$$F_A = \frac{[A]}{[A] + K_A} \quad (12)$$

where $[D]$ and $[A]$ are the concentration of the donor and the acceptor species (mol L^{-1}), respectively, and K_D and K_A the half-saturation constants (mol L^{-1}). The thermodynamic factor accounts for the effect of the thermodynamic driving force and can be described as:

$$F_T = 1 - \frac{Q}{K} \quad (13)$$

where Q is the activity product and K the equilibrium constant of the reaction. The parameters used for the Eq. 10 are $k = 7 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $K_D = 3 \times 10^{-9} \text{ M}$ and $K_A = 3 \times 10^{-9} \text{ M}$. A linear rate law describes the solubilisation of organic carbon:

Table 3

Kinetic parameters used to describe dissolution and precipitation of mineral phases in the simulation.

Minerals	Kinetic parameters											
	Acid mechanism				Neutral mechanism				Base mechanism			
	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	n^h	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	k_{diss}^a	k_{pre}^b	E^c	n	
Anorthite ^e	3.16×10^{-4}	3.16×10^{-5}	16.6	1.41	7.58×10^{-10}	7.58×10^{-11}	17.8	–	–	–	–	
Aragonite ^f	0.5	0.05	14.4	1	1.54×10^{-6}	1.54×10^{-7}	23.5	3.3×10^{-4}	3.3×10^{-5}	35.4	1 ⁱ	
Gypsum ^g	–	–	–	–	1.62×10^{-3}	1.62×10^{-4}	0	–	–	–	–	
Anglesite	$1 \times 10^{-7*}$	$8 \times 10^{-8*}$	31.3 ^d	0.3 ^d	$8 \times 10^{-9*}$	$6 \times 10^{-9*}$	31.3 ^d	–	–	–	–	
Plumbojarosite [*]	3×10^{-5}	3×10^{-6}	79	0.89	2×10^{-6}	2×10^{-7}	79	1.1×10^{-10}	1.1×10^{-12}	79	0.39 ^j	
Ferrihydrite [*]	–	–	–	–	4×10^{-10}	4×10^{-11}	86.5	–	–	–	–	
Zincite [*]	–	–	–	–	4×10^{-11}	4×10^{-12}	32	–	–	–	–	

^a Dissolution rate constant k_{diss} in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

^b Precipitation rate constant k_{pre} in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

^c Arrhenius activation energy E in kJ mol^{-1} .

^d Values from Dove and Czank, 1995

^e Values from Palandri and Kharaka, 2004

^f Considering parameters similar to calcite from Plummer et al., 1978

^g Values from Raines and Dewers, 1997

^h Reaction order n with respect to H^+ .

ⁱ Reaction order n with respect to pCO_2 .

^j Reaction order n with respect to OH^- .

^{*} Fitted values.

$$r = k(C_t - C_i) \quad (14)$$

where k is the rate constant (s^{-1}), with a value of 6×10^{-7} , C_t is the total organic carbon quantity (mol) and C_i is the insoluble organic carbon quantity (mol). The C_t value was measured in manure, while the C_i value was fitted. Biomass evolution is explicitly described with a Monod rate expression as:

$$r_{bio} = -Yr - b[X] \quad (15)$$

where r_{bio} is the rate of biomass growth ($g L^{-1} s^{-1}$), Y is the microbial yield coefficient ($g mol^{-1}$) and b is the first-order biomass decay coefficient (s^{-1}). In this simulation $Y = 0.5 g mol^{-1}$ and $b = 10^{-7} s^{-1}$. The biomass concentrations used at the start of the simulations correspond to those measured via DNA analyses 7 days after the start of the experiment. For 0.15, 1 and 2 wt% manure, the biomass concentration was 7.7×10^{-3} , 2.2×10^{-2} and $5.5 \times 10^{-2} g \cdot L^{-1}$ respectively.

2.7. Model performance criteria

The Normalized Root Mean Square Error (NRMSE) was used to compare the model prediction and the measured values:

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (p_i - m_i)^2}}{y} \quad (16)$$

where n is the number of observations, p_i the predicted values, m_i the

measured values and y the mean value of the measured data. The closer the value of NRMSE is to 0, the better the model prediction is. This method still has a limitation as the comparison between the model and the data can only be done at the end of each leaching period, i.e. 7 days. However, NRMSE is a metric that provides for one parameter the overall goodness-of-fit in a time series. This method is therefore less sensitive to detect punctual discrepancy for a whole time series between modelling and experimental results. (Doherty, 2015).

3. Results and discussion

3.1. Tailings without amendment (T)

The modeled evolution of the Pb concentration in the leachate was compared to the measured values in Fig. 1.a. The model made it possible to properly fit the data (NRMSE = 5.2%). During the experiment, the Pb concentration measured in the leachate remained constant around the high value of $6.5 \times 10^{-5} M$, except for the first leaching step where Pb concentration increased from $4.5 \times 10^{-5} M$ to $6.5 \times 10^{-5} M$. In the simulation, the initial Pb concentration of $4 \times 10^{-5} M$ increased rapidly, reaching the maximum value of $2.4 \times 10^{-4} M$ after 50 min. Pb concentration then decreased sharply over the next 9 h, leading to a concentration more than 2 times lower ($9 \times 10^{-5} M$). This decrease continued at a slower rate until the next watering (7 days after the start of the experiment), Pb concentration being lowered by 32% ($6.1 \times 10^{-5} M$). Immediately after watering, Pb concentration dropped to $3.9 \times$

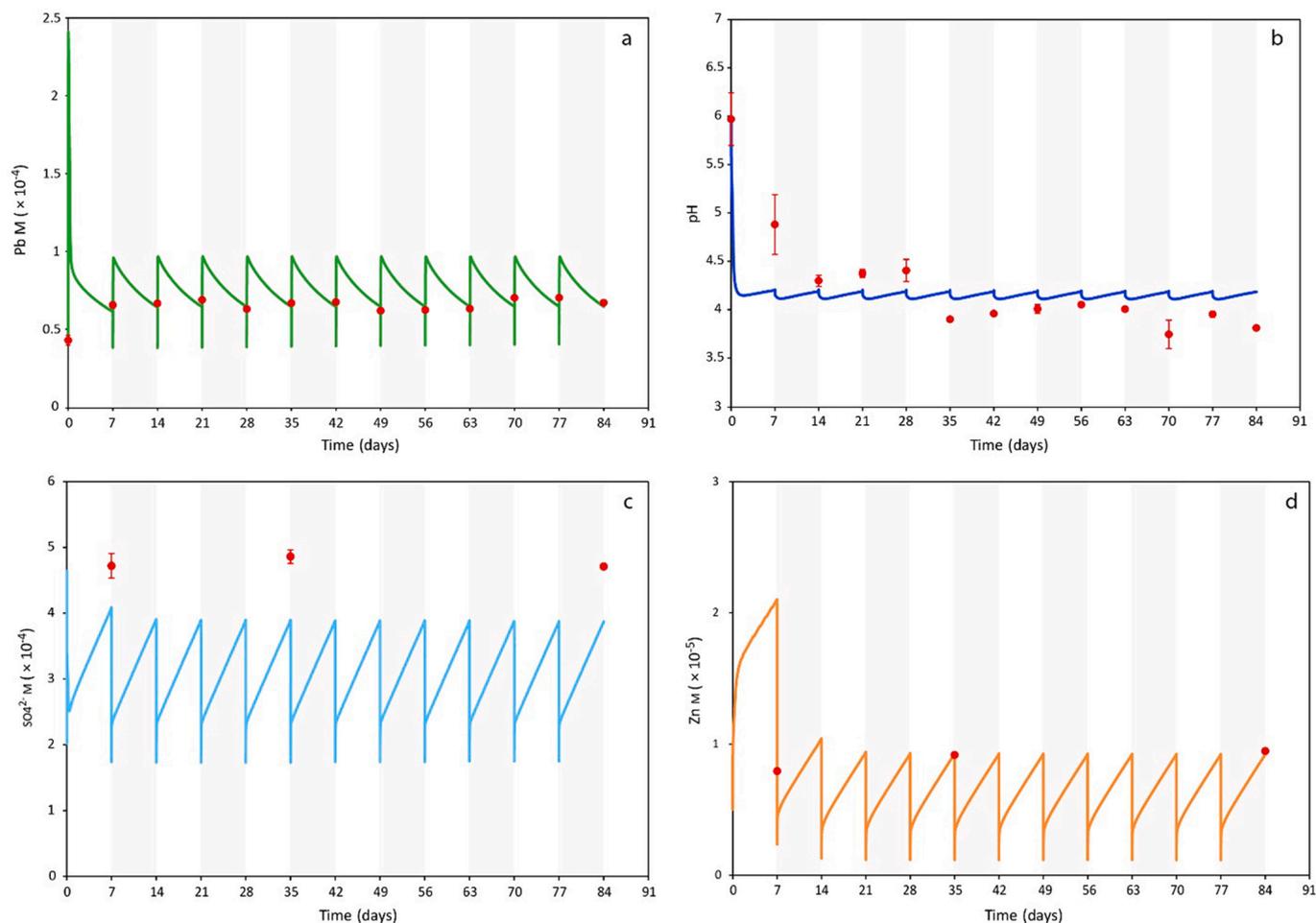


Fig. 1. Evolution with time of (a) Pb concentration, (b) pH, (c) SO_4^{2-} concentration, and (d) Zn concentration in solution, in the case of leaching experiments with tailings without amendments. Red dots correspond to experimental data (Thouin et al., 2019), and solid lines to calculated values. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

10^{-5} M, before increasing by 150% (9.6×10^{-5} M) during the next 3 h. Pb concentration then decreased by 33% (6.4×10^{-5} M) over the next 7 days. The Pb evolution after the second leaching step exhibited the same pattern as previously. The modeled evolution of the pH in the leachate is represented with the measured values in Fig. 1. b, and an overall good fit with the data was observed (NRMSE = 7%), except for the first point at 7 days. A significant drop was recorded over the first 14 days from pH 6 to pH 4, before remaining constant around pH 4. The initial pH value in the simulations was 6, then a sharp drop of almost 2 pH units was observed during the first day, leading to a pH value of 4.15. The pH then rose slightly to the value of 4.2 during the remaining 6 days of the first leaching step. During the first day following the second leaching step a slight acidification was observed, the pH value reaching 4.1, then as before the pH increased up to the value of 4.2. As for the Pb evolution, the pH after the second leaching step exhibited a similar pattern than before.

The simulations showed that the main processes controlling the mobility of Pb were the dissolution and precipitation of the carrier phases. During the first leaching step the SI of the Pb-bearing phases (anglesite, plumbojarosite) decreased sharply, whereas they were initially close to zero and thus to equilibrium. This indicated an undersaturation of these minerals with respect to the new solution. Both these minerals dissolved, increasing the Pb concentrations in solution (Fig. 1. a). Anglesite quickly reached equilibrium (≈ 200 s) while plumbojarosite was always undersaturated and continued to dissolve (Fig. 2. a). Plumbojarosite also released Fe in solution which induced the precipitation of ferrihydrite (Fig. 2. b). This precipitation caused a drop in pH to 4.15, which led to the desorption of Pb from ferrihydrite. 80% of the initially sorbed Pb was released during the first days of the simulation, then the quantity of sorbed Pb remained constant until the end of the simulation. (Fig. A.4a). Several studies have shown a link between the dissolution of jarosite and the precipitation of ferrihydrite (Welch et al., 2008; Elwood Madden et al., 2012). It has also been observed that this precipitation generated an acidification similar to our study, i.e. pH equal to 3.5 (Smith et al., 2006). Few hours after each watering step, anglesite became oversaturated and incorporated Pb by precipitating (Fig. 2. a); it has been reported that Pb resulting from the dissolution of plumbojarosite can be scavenged by the formation of anglesite (Lu and Wang, 2012). Pb in solution then decreased sharply, plumbojarosite being undersaturated, then decreased less as plumbojarosite approached equilibrium. In order to correctly predict the measured values, smaller surface areas were used for anglesite and plumbojarosite in the simulations than those measured on pure samples, namely $0.03 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ instead of $0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for anglesite (Zhang and Ryan, 1998) and $0.07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ instead of $2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for plumbojarosite (Asta et al., 2009). This can

be explained by the soil aggregation phenomenon and the presence of iron oxide coating, only part of the minerals then being accessible in the soil. Likewise, to obtain a good prediction of Pb concentration, the kinetic constants used for anglesite were reduced and they approached the values measured for barite BaSO_4 according to Dove and Czank (1995). The slight increase in pH during the last 6 days of the leaching step was caused by the dissolution of anorthite that consumed H^+ , and also released Ca^{2+} (Fig. A.2).

During the second leaching step, the processes were similar. Due to dilution with the leaching water anglesite and plumbojarosite dissolved, leading to a significant increase in Pb in solution (up to 9.5×10^{-5} M). Anglesite became oversaturated and precipitated which decreased the Pb concentration in solution. The dissolution of plumbojarosite at each step helped to maintain an acidic medium (pH = 4.2) throughout the experiment. Pb and pH evolutions after the second leaching step were then comparable to that after the first, the mechanisms being identical. The results of the uncertainty analysis performed with PEST indicate a good robustness of the model (Table 2). Pb, Zn, pH and SO_4^{2-} were correctly described in the range of values considered, resulting in confidence limits close to the initial value. Anglesite and plumbojarosite were barely kinetically constrained and quickly reached thermodynamic equilibrium. Their behaviour was then mostly independent of their surface area.

The simulated evolution of SO_4^{2-} concentration in the leachate is compared to the measured values in Fig. 1. c. The predicted values of the model were in line with the measured values (NRMSE = 15.7%). The values of SO_4^{2-} concentration measured in the leachate remained constant at 4.6×10^{-4} M. In our simulation a similar pattern was observed for each leaching step. Immediately after watering, SO_4^{2-} concentration dropped from 3.9×10^{-4} M to 1.75×10^{-4} M, i.e. a decrease of 55%. Then SO_4^{2-} concentration increased quickly to 2.3×10^{-4} M within an hour. Finally, the increase continued at a slower rate, resulting in a 70% increase at the end of the leaching step. The dynamics of SO_4^{2-} was controlled by both plumbojarosite and anglesite. The quantity of SO_4^{2-} released from the dissolution of plumbojarosite was greater than the quantity of SO_4^{2-} incorporated due to anglesite precipitation. Thus, the SO_4^{2-} concentration in solution tended to increase. The decrease in SO_4^{2-} concentration immediately after watering was due to dilution with mineral water (Mont Roucous). As a result, plumbojarosite dissolved rapidly because of its undersaturation. SO_4^{2-} concentration then continued to increase because plumbojarosite approached thermodynamic equilibrium without ever reaching it.

The simulated evolution of Zn concentration in the leachate is represented with the measured values in Fig. 1. d. The NRMSE calculated value (85%) did not reflect well the effectiveness of the prediction due to

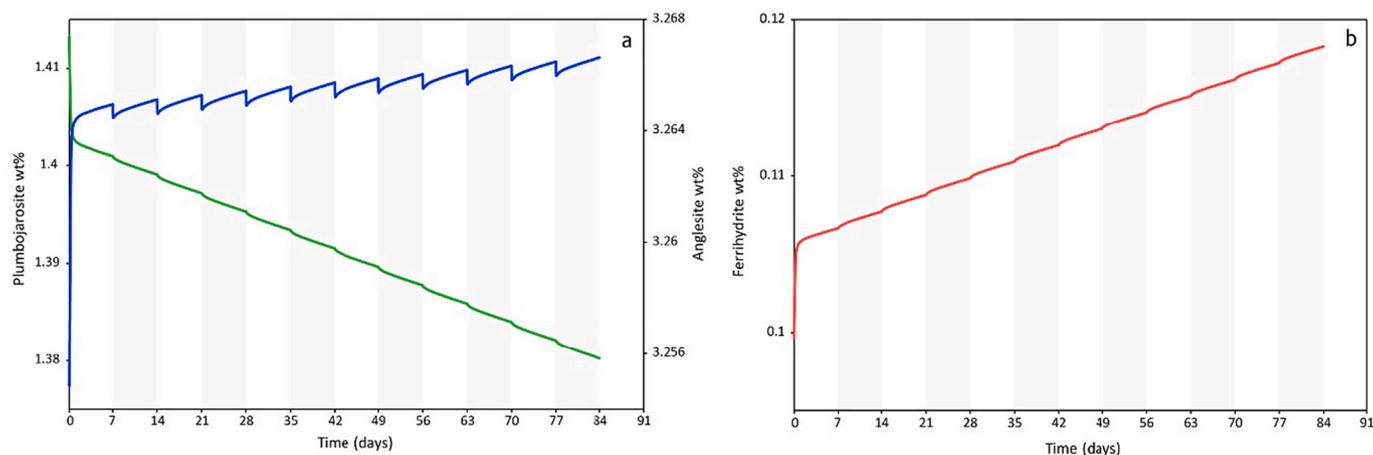


Fig. 2. Modelling of mineral dynamics during the leaching experiment of tailings without amendment (T): (a) content of anglesite (solid blue line) and plumbojarosite (solid green line), (b) content of ferrihydrite (solid red line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the very low number of measured data (3), the first observation point drastically increasing the residual error (NRMSE = 2.6% without the first point). Zn concentration values measured in the leachate remained constant at 8.5×10^{-5} M. During the first day of the simulation, Zn concentration increased rapidly up to 1.6×10^{-5} M, i.e. an increase of 100%. The increase continued at a slower rate during the remaining 6 days of the first leaching step, reaching the value of 2.1×10^{-5} M. Immediately after watering, Zn concentration dropped to a value ten times lower (2.4×10^{-6} M), before rising up to 4.4×10^{-6} M after an hour. Then the increase continued more slowly, and at the end of the second leaching step the Zn concentration had increased by 125% (1×10^{-5} M). Zn evolution was similar for the following leaching steps. To explain the evolution of Zn in solution (Fig. 1.d), 0.5 wt% of Zn was incorporated into plumbojarosite and 0.4 wt% in anglesite. After the first leaching step plumbojarosite was strongly undersaturated, which led to a significant dissolution of this mineral and thereby a significant increase of Zn in solution (up to 2.1×10^{-5} M) (Fig. 2.a). At the same time, anglesite precipitated, incorporating Zn into its structure. Due to the higher Zn proportion in plumbojarosite, Zn concentration in solution tended to increase. This increase slowed down after the first day because plumbojarosite was close to equilibrium. After the following leaching step Zn concentration strongly decreased thanks to the dilution effect before increasing again via plumbojarosite dissolution. Due to the low pH of the solution, a small amount of Zn was adsorbed on iron oxides (Fig. A.4b). The dynamics of Zn in solution was then mainly controlled by the dissolution of Zn-bearing phases.

3.2. Tailings amended with ochre (TO)

When the modeled evolution of Pb concentration in the leachate was compared to measured values (Fig. 3.a), the predictions were found to correctly match the data (NRMSE = 50.4%). The measurements carried out in the leachate revealed that Pb concentration remained constant at around 5×10^{-7} M, which represents a significant drop of 2 orders of magnitude compared to Pb concentrations measured in the leachate of the tailings alone (around 6.5×10^{-5} M). The model reproduced this drop well, the value at the start of the simulation being 2×10^{-7} M. Pb concentration increased by 8% during the first 36 h, then more slowly at a constant rate of about 5% every 7 days. Concerning pH, the model matched the data very well (NRMSE = 6.4%) (Fig. 3.b). The pH measured in the leachate was 6.7 before increasing to 7.7 and then remained constant. This represented a sharp increase in pH compared to the tailing alone which had a pH of 4. The increase in pH was reproduced in the simulation: the pH value was 7.7 initially, and then remained constant until the end.

Pb concentration in the leachate after the addition of ochre was more than 100 times lower than for the tailing alone (Fig. 3.a). This decrease was mainly explained by the increase in pH induced by the dissolution of aragonite brought by ochre. Although aragonite and calcite exhibit a similar behaviour and buffering pH range (Wahlström et al., 2009), aragonite is less common in tailings and therefore less studied, unlike calcite, whose buffering capacity in mine tailings is well known (Zhu et al., 2002; Gunsinger et al., 2006), stabilizing the pH at a neutral level. Consequently, more Pb can be adsorbed onto ferrihydrite due to the

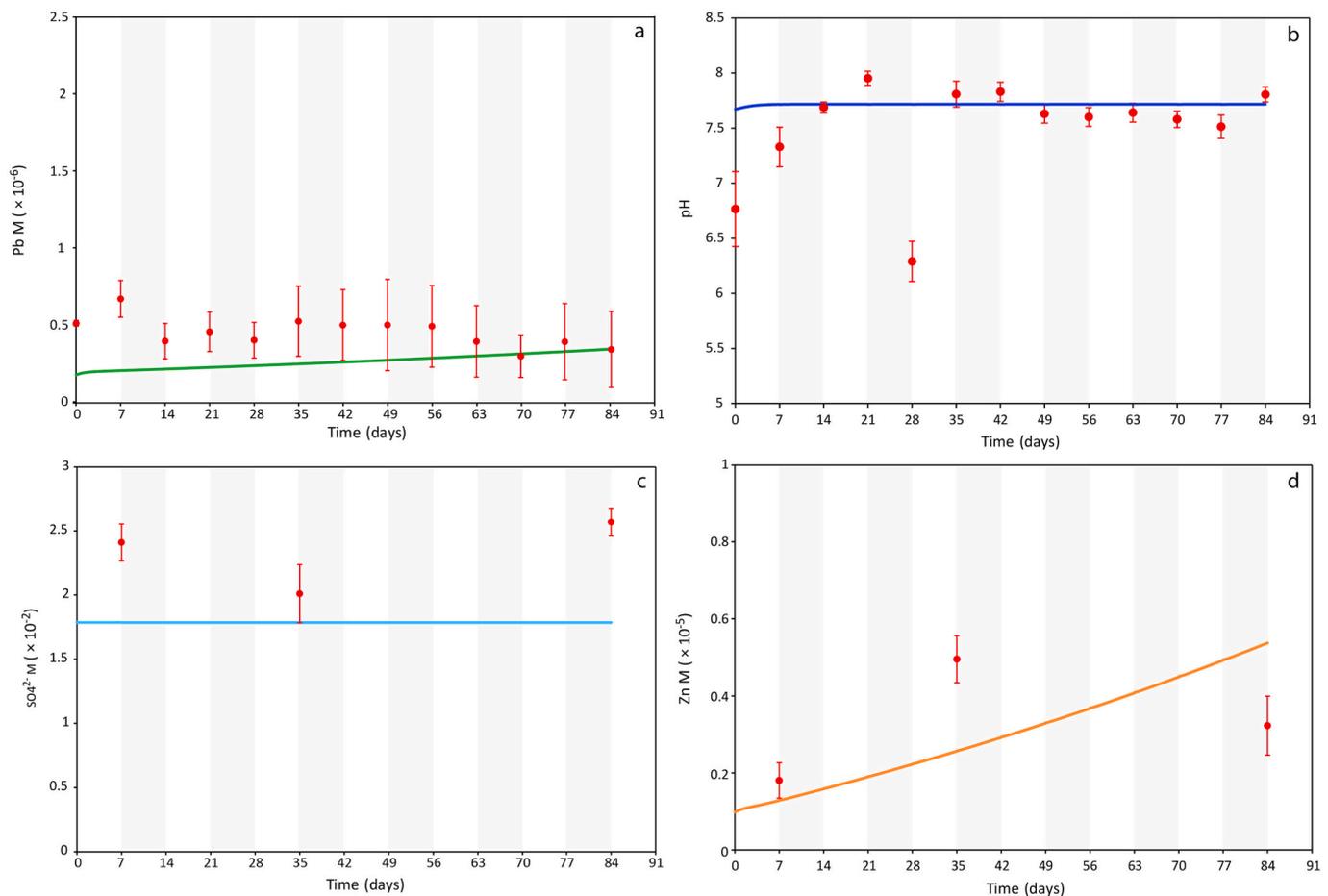


Fig. 3. Evolution with time of (a) Pb concentration, (b) pH, (c) SO_4^{2-} concentration, and (d) Zn concentration in solution, in the case of leaching experiments with tailings amended with 5 wt% ochre (TO). Red dots correspond to experimental data (Thouin et al., 2019), and solid lines to calculated values. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

deprotonation of surface sites (Fig. A.5a). In addition, the dissolution of plumbojarosite caused the precipitation of ferrihydrite, increasing the number of sites available for sorption (Fig. 4.c). During the 3 days of contact before the start of the experiment, the pH which was initially 6 increased to 7.7. This caused the dissolution of 85% of the aragonite present in ochre. The dissolution rate of aragonite then decreased because its SI was close to zero, limiting a pH increase. Similar values were observed in a tailing at neutral conditions due to the presence of calcite (Gunsinger et al., 2006). Aragonite also released Ca, and in greater quantities than anorthite (Fig. A.3). Following the increase in pH, the dissolution rate of plumbojarosite increased sharply. 95% of the plumbojarosite was dissolved during the 3 days of contact before the start of the experiment, and almost all at the end of the first week (Fig. 4. a). Gunsinger et al. (2006) calculated the saturation index of plumbojarosite in pore water, and observed a stronger undersaturation at neutral pH than at acidic pH. This seems to confirm that plumbojarosite dissolved more strongly at neutral pH when sorption was significant and acted as a sink for Pb in solution. After 7 days, the evolution of Pb concentration was controlled by two phenomena: firstly, the renewal of the pore water caused Pb desorption from ferrihydrite, generating a baseline level around 2.4×10^{-7} M; secondly, anglesite continued to dissolve at a fairly slow rate, causing a slight increase in Pb over time. It was assumed that the large amount of iron oxide added by ochre coated the minerals, thus reducing the surface area by an order of magnitude for anglesite and plumbojarosite.

Concerning the evolution of SO_4^{2-} concentration in the leachate, the simulation correctly predicted the measured data (NRMSE = 25%) (Fig. 3.c). Measured values remained constant during the experiment at around 2.3×10^{-2} M, while predicted values remained constant at 1.8

$\times 10^{-2}$ M. Under these conditions, the SO_4^{2-} release from Pb-bearing phases (anglesite and plumbojarosite) played a negligible role in the dynamics of SO_4^{2-} . Gypsum dissolution mainly constrained this concentration and depicted a reactive behaviour (Fig. 4.b). This mineral exhibited a strong dissolution at each watering step, a thermodynamic equilibrium was quickly reached and the amount of gypsum remained constant until the next step.

For the simulated evolution of Zn concentration in the leachate compared to measured values, the calculated NRMSE value (56.2%) was quite high, but the relevance of this value is questionable in view of the small set of data (Fig. 3.d). The measured Zn concentration in the leachate remained constant around 3×10^{-6} M. The simulated Zn concentration, initially 1.1×10^{-6} M, increased throughout the experiment with an increase of about 4×10^{-7} M every week. This increase was mainly due to the dissolution of zincite and anglesite, as plumbojarosite had been almost completely dissolved after 7 days (Fig. 4.a and 4.d). The adsorption capacity of ferrihydrite formed a sink for Zn (Fig. A.5b), preventing zincite from reaching thermodynamic equilibrium.

3.3. Tailings amended with ochre and manure (TOM)

The simulated and measured Pb concentrations in the leachate for the three proportions of manure are shown in Fig. 5.a. The model was able to reproduce the data quite faithfully for Pb (NRMSE = 48.4%, 41.4%, and 37%, for 0.15 wt%, 1 wt% and 2 wt% manure, respectively). The measured Pb concentrations revealed a different evolution depending on the proportion of manure added. With 0.15%, the concentration remained stable at around 2.5×10^{-7} M, i.e. a similar

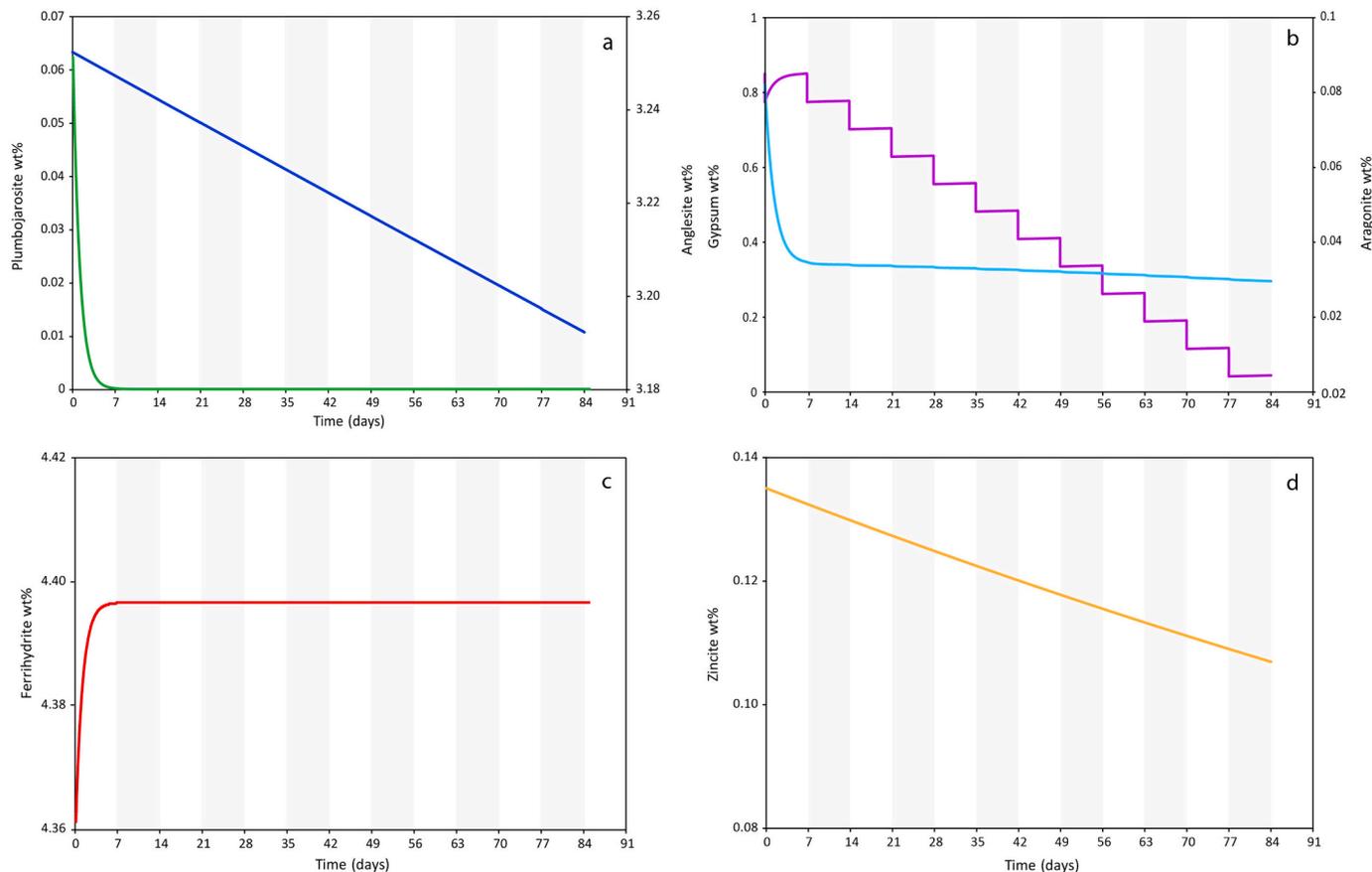


Fig. 4. Modelling of mineral dynamics during the leaching experiment for the tailings amended with ochre (TO): (a) content of plumbojarosite (solid green line) and anglesite (solid dark blue line), (b) content of aragonite (solid light blue line) and gypsum (solid purple line), (c) content of ferrihydrite (solid red line), (d) content of zincite (solid orange line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

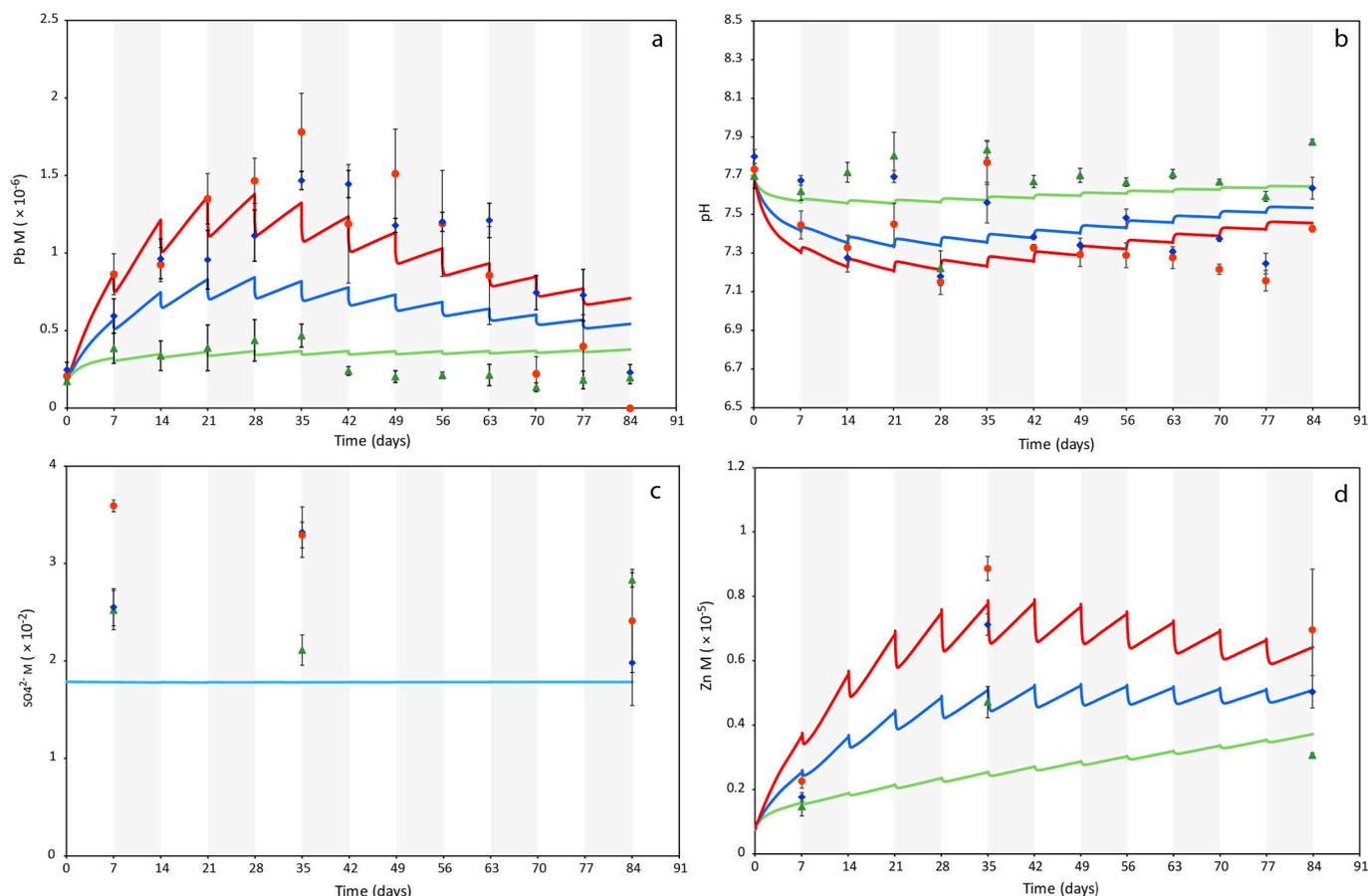


Fig. 5. Evolution with time of (a) Pb concentration, (b) pH, (c) SO_4^{2-} concentration, and (d) Zn concentration in solution, in the case of leaching experiments with tailings amended with 5 wt% ochre and manure with variable proportions (TOM). Red dots correspond to experimental data (Thouin et al., 2019), and solid lines to calculated values. The red line corresponds to 2 wt% manure, the blue line to 1 wt% manure, and the green line to 0.15 wt% manure. The light blue solid line represents the three proportions, the evolution of SO_4^{2-} concentration being independent of the amount of manure. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

evolution to that of TO. With 1 and 2 wt% of manure, the Pb concentration increased to 1.5×10^{-6} M after 35 days before decreasing to a value close to the initial one after 84 days.

The simulated evolution of Pb presented several patterns at different time scales. The first pattern extended over a period of 7 days and corresponded to a continuous increase in Pb concentration before a sudden drop. For all manure proportions, the increase during the first 7 days was the largest, corresponding to an increase of 95%, 245% and 420% for 0.15, 1 and 2 wt% respectively. This phenomenon then slowed down during the last week with an increase of 4%, 5% and 6% for 0.15, 1 and 2 wt% respectively. The decrease in Pb concentration occurred immediately after watering. The higher the amount of manure, the more significant the drop was, with variations ranging from 3 to 6%, 10 to 15% and 13 to 18% for 0.15, 1 and 2 wt% respectively. The second pattern extended over the entire duration of the experiment and was only significant for 1 and 2 wt%. It corresponded to an increase in Pb concentration during approximately the first half of the experiment (28 days) then a decrease during the remaining time of the experiment. Pb concentration changed from 1.9×10^{-7} M to 8.4×10^{-7} M for 1 wt% and from 1.9×10^{-7} M to 1.4×10^{-6} M for 2 wt% during the first 28 days. The decrease in concentration was less pronounced, with Pb concentration at 84 days reaching 5.4×10^{-7} M for 1 wt% and 7.1×10^{-7} M for 2 wt%. The second pattern was quite different for the TOM 0.15 condition. No decrease in concentration was observed; a significant increase took place during the first 28 days then the Pb concentration remained globally constant at a value of 3.7×10^{-7} M until the end of the experiment. Concerning pH, the model correctly fitted the data:

NRMSE = 2.2%, 2.3% and 2.7% for 0.15, 1 and 2 wt% manure, respectively (Fig. 5.b). As for Pb concentration, the measured pH values varied according to the proportion of manure. With 0.15 wt%, pH remained constant around 7.7. For 1 and 2 wt% acidification took place during the first 35 days resulting in a pH of 7.2, then a slight rise in pH was observed during the rest of the experiment reaching a pH of 7.5–7.6. The evolution of the simulated pH followed two patterns similar to those of Pb but in the opposite direction. The first pattern extended over a period of 7 days and corresponded to a continuous decrease in the pH values before a sudden rise. The drop in pH value was greater during the first 7 days with a decrease of 0.15, 0.3 and 0.4 pH units for 0.15, 1 and 2 wt% respectively. This trend slowed down over time, the decrease in pH value observed during the last leaching step being almost zero. Immediately after watering, the pH value sharply increased for all the leaching steps. As for Pb, the greater the quantity of manure was, the greater the changes were. The second pattern extended over the three months of the experiment, and corresponded to the pH decrease during approximately the first half of the experiment (28 days) for TOM 1 (from 7.7 to 7.33) and TOM 2 (from 7.7 to 7.22) and only significantly during the first 7 days for TOM 0.15. This decrease was followed by an increase during the remaining time of the experiment, but reaching final pH values lower than the initial ones (7.53 for 1 wt% and 7.45 for 2 wt%). For 0.15 wt% the decrease of pH only occurred during the first week, the pH decreasing from 7.7 to 7.55. The pH rise phase therefore took place over a longer period, reaching a final pH value of 7.64 close to the initial one.

The variation in Pb concentration according to the quantity of

manure added cannot be explained by the dissolution of the bearing phases since the dynamic of Pb bearing mineral phases was independent of the amount of manure (Fig. 6.c). Simulations showed that the different Pb concentrations depending on the amount of manure were controlled by pH. With low added manure (0.15 wt%) the measured pH values were similar to those of TO, i.e. 7.7 (Fig. 5.a). With the addition of 1 and 2 wt% manure, a slight acidification was recorded (up to 7.2). This acidification was attributed to microbial respiration, enhanced by the addition of organic matter, which released CO₂ in solution. The link between microbial activity in soil and CO₂ production is well known in the literature (Stotzky, 1965). Moreover, numerous studies have highlighted that the addition of organic amendments increases the

production of CO₂ (Neilson and Pepper, 1990; Li et al., 2013). Then, a larger amount of manure allowed the increase of microbial respiration, leading to an oversaturation of CO₂ in solution (Fig. 6.b). During the first leaching step the concentration of dissolved CO₂ increased rapidly due to the high amount of organic carbon available (Fig. 6.a). At each leaching step the CO₂ concentration instantly decreased due to the mix between the soil gases and the atmosphere. The acidification induced by microbial respiration prevented the sorption of Pb on iron oxides and organic matter, although the sorption of Pb was greater on iron oxides than on organic matter (Fig. A.6a and Fig. A6b). The amount of soluble organic matter decreased exponentially, limiting microbial respiration and the release of CO₂. Thus, due to the successive mixtures between soil

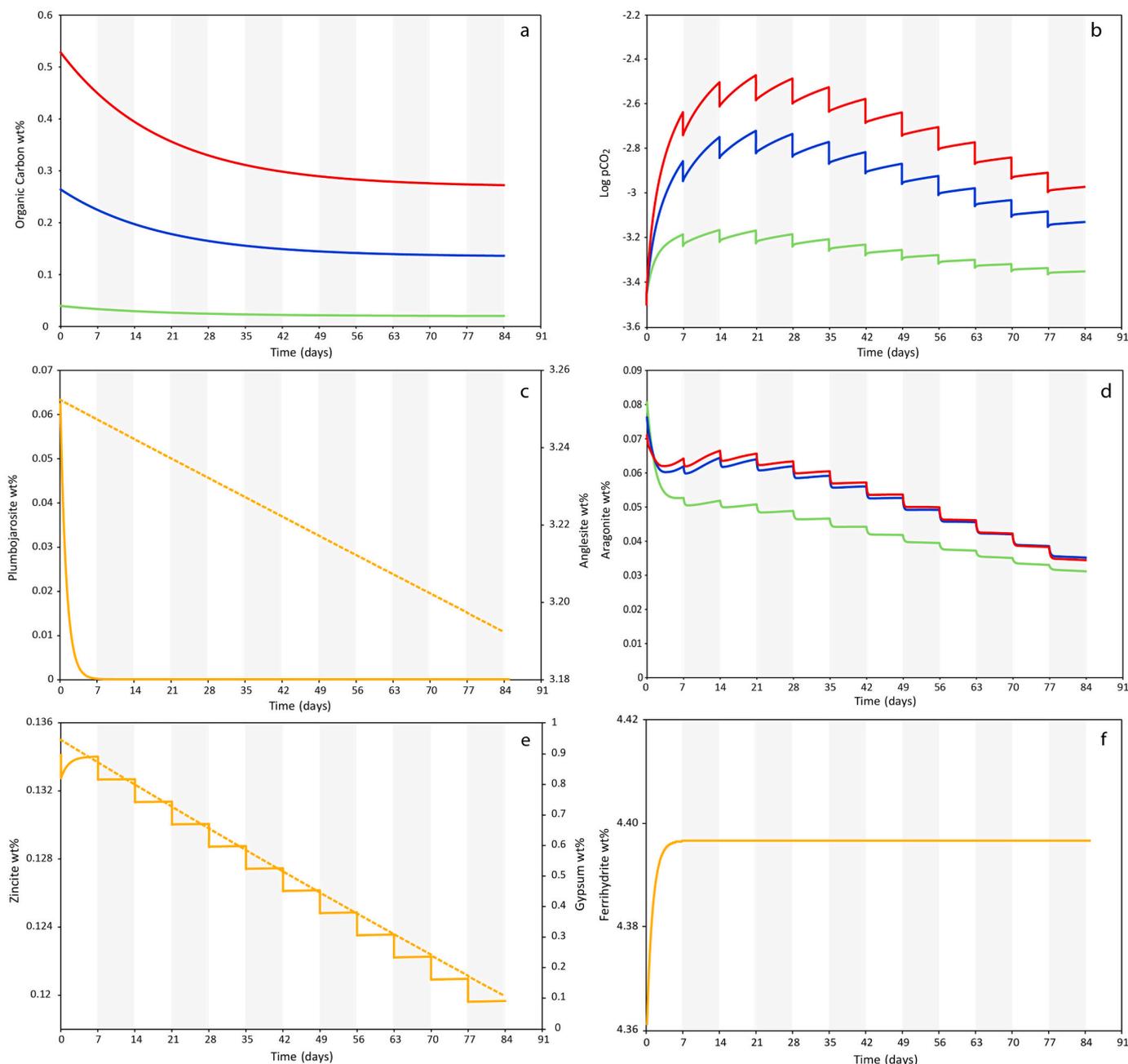


Fig. 6. Modelling of mineral dynamics during the leaching experiment for the tailings amended with ochre and manure (TOM). Red lines correspond to 2 wt% manure, blue lines to 1 wt% manure, green lines to 0.15 wt% manure and orange lines to a mean evolution of the three proportions: (a) content of solubilizable organic carbon, (b) Log pCO₂, (c) content of plumbojarosite (solid line) and anglesite (dashed line), (d) content of aragonite, (e) content of zincite (dashed line) and gypsum (solid line), (f) content of ferrihydrate. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

gases and atmosphere, the concentration of dissolved CO_2 decreased, resulting in the rise of pH. The decrease of the proton concentration allowed a greater sorption of Pb. The reactivity of the Pb-bearing phases remained unchanged. Plumbojarosite was completely dissolved and the dissolution of anglesite was mainly controlled by Pb concentration in solution and kinetically limited. This dynamic was illustrated in Fig. 6.c where the evolution of the Pb-bearing phases was independent of the quantity of manure added and therefore of the intensity of the acidification. The results of the uncertainty analysis carried out with PEST for TO and TOM 1% simulation showed a higher uncertainty than for the simulation of the tailings only (T) (Table 2). The estimated PEST value was similar to the initial value for anglesite but was 28% higher for plumbojarosite. The confidence limits were $\pm 18\%$ for anglesite and $\pm 8\%$ for plumbojarosite. These results suggest a greater kinetic control after the addition of amendments, kinetic parameters like the surface area were then more important in the reactivity of the system. However, there are still large gaps in determining precisely these parameters, coating effects may take place when adding amendments.

The evolution of measured and simulated SO_4^{2-} concentration was similar to that observed for the TO treatment (Fig. 5.c). The model reproduced the data quite faithfully (NRMSE = 30%, 37% and 45%, for 0.15, 1 and 2 wt% manure, respectively). The measured SO_4^{2-} concentrations remained globally constant during the leaching experiment for the three proportions of manure, with a variation in the concentrations between 2×10^{-2} M and 3.5×10^{-2} M. The dynamics of simulated SO_4^{2-} were mainly controlled by gypsum (Fig. 6.e), so manure did not affect SO_4^{2-} concentration in solution.

The predictions of Zn concentration in the leachate produced by the model correctly matched the data, with NRMSE = 42.5%, 27.1% and 34.5% for 0.15, 1 and 2 wt% manure, respectively (Fig. 5.d). As for Pb concentration, the measured Zn concentration showed an increase during the first half of the experiment (of 220%, 300% and 290% for 0.15, 1 and 2 wt% manure, respectively), then a decrease (of 35%, 29% and 21% for 0.15, 1 and 2 wt% manure, respectively). The dynamics of simulated Zn were quite similar to that of Pb. For each proportion of manure, Zn concentration followed a pattern which extended over a

period of 7 days, with a continuous increase before a sharp drop between each leaching step. The second pattern, which consisted of an increase and then a decrease in concentration over time, was less predominant for Zn than for Pb. Zn concentration increased during the first 42 days, from 1×10^{-6} M to 5.2×10^{-6} M for 1 wt% manure and from 1×10^{-6} M to 7.8×10^{-6} M for 2 wt%. Between 42 and 84 days Zn concentration decreased by 18% for 2 wt% manure and while it remained constant for 1 wt%. For 0.15 wt% manure it increased slightly and continuously, with an increase of approximately 5% between each leaching step. The evolution of Zn can be explained in the same way as for Pb. The first pattern is explained by the renewal of pore water and the mix with the atmosphere, which increased pH and decreased the concentration in solution. The second pattern is explained by the acidification caused by microbial respiration. Then, this microbial activity slowed down due to the decrease in available organic matter. The drop in Zn concentration was less pronounced than for Pb concentration because zincite continued to dissolve (Fig. 6.e), releasing Zn in solution. This also explains the slight increase in Zn observed for TOM 0.15. As for Pb, Zn adsorbed much more on ferrihydrite than on organic matter (Fig. A.6c and Fig. A.6d). A summary of highlighted processes for the different simulations is illustrated in Fig. 7.

4. Conclusion

Leaching data were used to develop a geochemical model that combines the key processes involved in mining soils: adsorption, water-gas exchanges, microbial respiration, dissolution and precipitation. In the case of tailings without amendments, the dissolution of secondary phases such as anglesite and plumbojarosite was the main process controlling metal concentrations (Pb, Zn) in solution. The release of Fe induced by the dissolution of plumbojarosite allowed the precipitation of ferrihydrite which maintained the pH at an acid level (≈ 4). Surface reactions have a low impact in the overall dynamics due to the acidic conditions. The pH rose significantly (pH = 7.7) by applying mining slurry consisting of Fe oxide-hydroxide combined with minor aragonite to the tailings. A greater quantity of Pb and Zn was sorbed onto Fe oxides

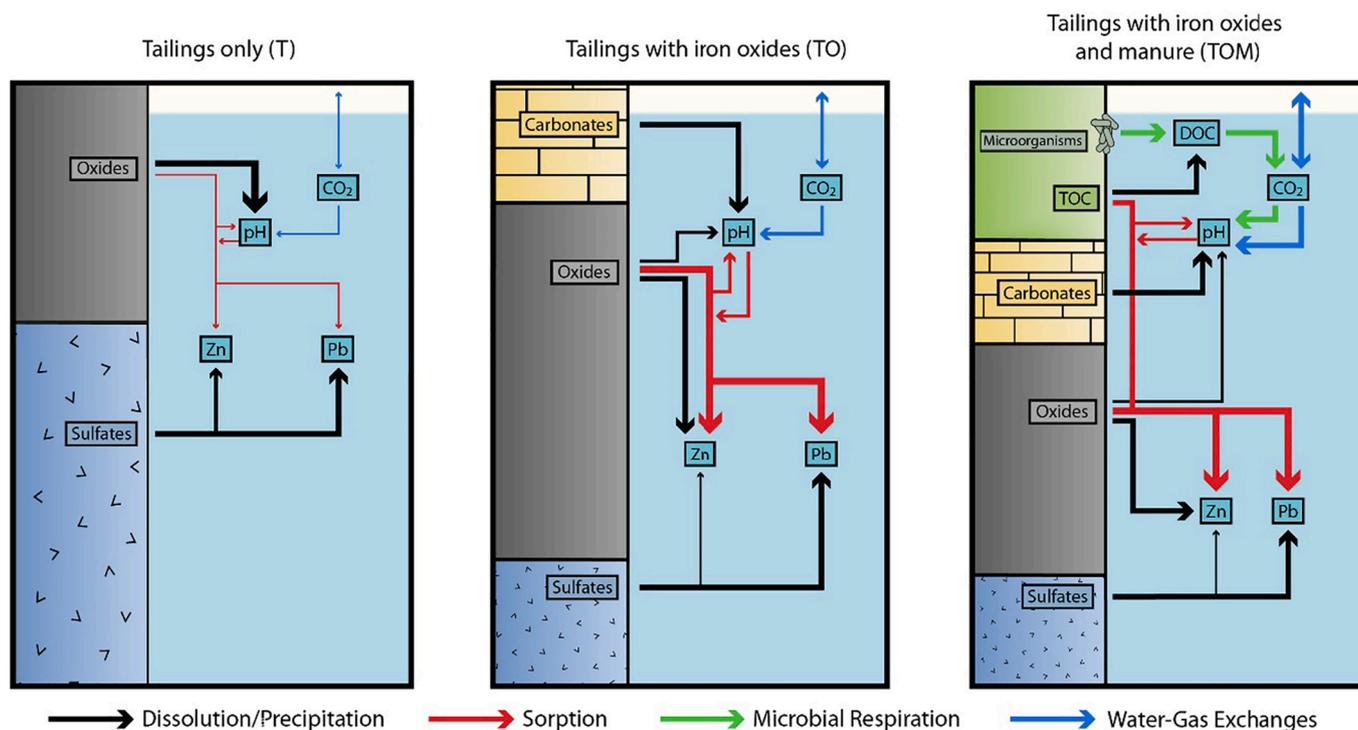


Fig. 7. Impact of geochemical processes on the modeled parameters (pH, Pb, Zn) for the different simulations (T, TO and TOM). Processes are indicated by colored arrows, while the magnitude of the processes is depicted by the thickness of the arrows.

due to the reduced competition with protons and the greater number of available sorption sites. This contributed to accelerating the dissolution of Pb and Zn bearing phases. Therefore the sorption and desorption mechanisms became the major controls on the metal concentrations in solution. Finally, the addition of organic matter through manure amplified the microbial activity and consequently the production of CO₂. This led to a slight pore-water acidification (from 7.7 to 7.2) and then a release of metals by limiting their sorption on organic matter and Fe oxides. The quantity of soluble organic matter then decreased, limiting microbial respiration and the release of CO₂. This study has provided key information on the nature and extent of the biogeochemical processes that control the mobility of metals in aged tailings. This modelling approach can be a valuable decision-making tool in order to provide an optimal management plan for these aged mining sites. In further studies, this geochemical model could be coupled with a detailed water flow model in order to describe precisely the pathway of metal contaminants in this system.

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120356>.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This research was performed within the framework of the Phytoselect project funded by the Région Centre - Val de Loire (contract N°2016-00108485), and by the Labex Voltaire (ANR-10-LABX-100-01). S. Mertz benefits from a Ph.D. grant provided by the French Geological Survey (BRGM) and by the Région Centre - Val de Loire. The authors would like to acknowledge the three reviewers for their helpful comments and suggestions. Finally, the authors thank Elizabeth Rowley-Jolivet for English editing.

References

Acero, P., Ayora, C., Carrera, J., Saaltink, M.W., Olivella, S., 2009. Multiphase flow and reactive transport model in vadose tailings. *Appl. Geochem.* 24, 1238–1250. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.008>.

Acosta, J.A., Abbaspour, A., Martínez, G.R., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Gabarrón, M., Faz, A., 2018. Phytoremediation of mine tailings with *Atriplex halimus* and organic/inorganic amendments: a five-year field case study. *Chemosphere* 204, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.027>.

Akcil, A., Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Clean. Prod.* 14, 1139–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>.

Al-Abed, S., Jegadeesan, G., Purandare, J., Allen, D., 2008. Leaching behavior of mineral processing waste: comparison of batch and column investigations. *J. Hazard. Mater.* 153, 1088–1092. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.063>.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed. 10 corr. repr. ed. CRC Press [u.a.], Boca Raton.

Asta, M.P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J., 2009. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *J. Hazard. Mater.* 171, 965–972. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.097>.

Atanacković, N., Dragišić, V., Stojković, J., Papić, P., Živanović, V., 2013. Hydrochemical characteristics of mine waters from abandoned mining sites in Serbia and their impact on surface water quality. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7615–7626. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1959-4>.

Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E. C., 2012. Thermodynam: a geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochem.* 27, 2107–2116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>.

Blowes, D.W., Jambor, J.L., 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Appl. Geochem.* 5, 327–346. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(90\)90008-5](https://doi.org/10.1016/0883-2927(90)90008-5).

Bori, J., Vallès, B., Navarro, A., Riva, M.C., 2016. Geochemistry and environmental threats of soils surrounding an abandoned mercury mine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 12941–12953. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6463-1>.

BRGM, 1997. Les résidus miniers français: typologie et principaux impacts environnementaux potentiels (No. R 39503).

Bril, H., Zainoun, K., Puziewicz, J., Courtin-Nomade, A., Vanaecker, M., Bollinger, J.-C., 2008. Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: an example from Swietochlowice, upper Silesia, Poland. *Can. Mineral.* 46, 1235–1248. <https://doi.org/10.3749/canmin.46.5.1235>.

Cappuyens, V., Alian, V., Vassilieva, E., Swennen, R., 2014. pH Dependent Leaching Behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from Mining Wastes and Slags: Kinetics and Mineralogical Control. *Waste Biomass Valor.* 5, pp. 355–368. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9274-3>.

Courtin-Nomade, A., Waltzing, T., Evrard, C., Soubrand, M., Lenain, J.-F., Ducloux, E., Ghorbel, S., Grosbois, C., Bril, H., 2016. Arsenic and lead mobility: from tailing materials to the aqueous compartment. *Appl. Geochem.* 64, 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.11.002>.

Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendon, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environ. Geol.* 39, 1107–1116. <https://doi.org/10.1007/s002549900096>.

Dean, J.A., 1999. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed. McGraw-Hill, New York.

Doherty, J., 2015. *Calibration and Uncertainty Analysis for Complex Environmental Models*. Watermark Numerical Computing, Brisbane, Australia.

Dove, P.M., Czank, C.A., 1995. Crystal chemical controls on the dissolution kinetics of the isostructural sulfates: celestite, anglesite, and barite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1907–1915. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00116-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00116-6).

Dutrizac, J.E., 1984. The Behavior of Impurities during Jarosite Precipitation. In: Bautista, R.G. (Ed.), *Hydrometallurgical Process Fundamentals*. Springer US, Boston, MA, pp. 125–169. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2274-8_6.

Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.

Elwood Madden, M.E., Madden, A.S., Rimstidt, J.D., Zahrai, S., Kendall, M.R., Miller, M. A., 2012. Jarosite dissolution rates and nanoscale mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 91, 306–321. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.05.001>.

Eriksson, N., Destouni, G., 1997. Combined effects of dissolution kinetics, secondary mineral precipitation, and preferential flow on copper leaching from mining waste rock. *Water Resour. Res.* 33, 471–483. <https://doi.org/10.1029/96WR03466>.

Fellet, G., Marmiroli, M., Marchioli, L., 2014. Elements uptake by metal accumulator species grown on mine tailings amended with three types of biochar. *Sci. Total Environ.* 468–469, 598–608. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.072>.

Francis, A.J., 1990. Microbial dissolution and stabilization of toxic metals and radionuclides in mixed wastes. *Experientia* 46, 840–851. <https://doi.org/10.1007/BF01935535>.

Gemicí, Ü., 2008. Evaluation of the water quality related to the acid mine drainage of an abandoned mercury mine (Alaşehir, Turkey). *Environ. Monit. Assess.* 147, 93–106. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0101-9>.

Gerke, H.H., Molson, J.W., Frind, E.O., 1998. Modelling the effect of chemical heterogeneity on acidification and solute leaching in overburden mine spoils. *J. Hydrol.* 209, 166–185. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00106-1).

Gerke, H.H., Molson, J.W., Frind, E.O., 2001. Modelling the impact of physical and chemical heterogeneity on solute leaching in pyritic overburden mine spoils. *Ecol. Eng.* 17, 91–101. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(00\)00150-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(00)00150-6).

Gunsinger, M.R., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Moncur, M.C., 2006. Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Appl. Geochem.* 21, 1301–1321. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.006>.

Harwood, J.J., Koirtzyhann, S.R., 1987. Modelling of leachates from dolomitic mine tailings. *Environ. Geochem. Health* 9, 17–22. <https://doi.org/10.1007/BF01811112>.

Jin, Q., Bethke, C.M., 2002. Kinetics of electron transfer through the respiratory chain. *Biophys. J.* 83, 1797–1808. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)73945-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)73945-3).

Jin, Q., Bethke, C.M., 2003. A new rate law describing microbial respiration. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 2340–2348. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.2340-2348.2003>.

Jing, C., Meng, X., Korfiatis, G., 2004. Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests. *J. Hazard. Mater.* 114, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.017>.

Jurjovec, J., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1511–1523. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00874-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00874-2).

Kashefi, K., Tor, J.M., Nevin, K.P., Lovley, D.R., 2001. Reductive precipitation of gold by dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria and archaea. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 3275–3279. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.7.3275-3279.2001>.

Kelley, B.C., Tuovinen, O.H., 1988. Microbiological oxidations of minerals in mine tailings. In: Salomons, W., Förstner, U. (Eds.), *Chemistry and Biology of Solid Waste*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 33–53. https://doi.org/10.1007/978-3-642-72924-9_2.

Kumpiemi, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Manag.* 28, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>.

Lasaga, A.C., 1981. Transition state theory. *Rev. Mineral. Geochem.* 8, 135–168.

Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.* 89, 4009–4025. <https://doi.org/10.1029/JB089iB06p04009>.

Lebrun, M., Nandillon, R., Miard, F., Le Forestier, L., Morabito, D., Bourgerie, S., 2020. Effects of biochar, ochre and manure amendments associated to a metallicolous ecotype of *Agrostis capillaris* on As and Pb stabilization of a former mine technosol. *Environ. Geochem. Health* 182, 149–156. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00592-5>.

Lee, J.-S., Chon, H.-T., Kim, K.-W., 2005. Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site. *Environ. Geochem. Health* 27, 185–191. <https://doi.org/10.1007/s10653-005-0131-6>.

- Li, L.-J., You, M.-Y., Shi, H.-A., Ding, X.-L., Qiao, Y.-F., Han, X.-Z., 2013. Soil CO₂ emissions from a cultivated Mollisol: Effects of organic amendments, soil temperature, and moisture. *Eur. J. Soil Biol.* 55, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2012.12.009>.
- Lu, X., Wang, H., 2012. Microbial oxidation of sulfide tailings and the environmental consequences. *Elements* 8, 119–124. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.2.119>.
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions: reactive transport modeling in variably saturated media. *Water Resour. Res.* 38 <https://doi.org/10.1029/2001WR000862>, 13-13-21.
- McCarty, D.K., Moore, J.N., Marcus, W.A., 1998. Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions. *Appl. Geochem.* 13, 165–176. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00067-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00067-X).
- McHale, A.P., McHale, S., 1994. Microbial biosorption of metals: potential in the treatment of metal pollution. *Biotechnol. Adv.* 12, 647–652. [https://doi.org/10.1016/0734-9750\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0734-9750(94)90005-1).
- Nandillon, R., Miard, F., Lebrun, M., Gaillard, M., Sabatier, S., Bourgerie, S., Battaglia-Brunet, F., Morabito, D., 2019. Effect of biochar and amendments on Pb and As phytotoxicity and phytoavailability in a technosol. *Clean Soil Air Water* 47, 1800220. <https://doi.org/10.1002/clen.201800220>.
- Neilson, J.W., Pepper, I.L., 1990. Soil respiration as an index of soil aeration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 428–432. <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400020022x>.
- Norini, M.P., Thouin, H., Miard, F., Battaglia-Brunet, F., Gautret, P., Guégan, R., Le Forestier, L., Morabito, D., Bourgerie, S., Motelica-Heino, M., 2019. The ecodynamic of Pb, Zn, Ba, As and Cd in a contaminated mining technosol amended with biochar and planted with willow and ryegrass. *J. Environ. Manag.* 232, 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.021>.
- Ouangrawa, M., Molson, J., Aubertin, M., Bussiére, B., Zagury, G.J., 2009. Reactive transport modelling of mine tailings columns with capillarity-induced high water saturation for preventing sulfide oxidation. *Appl. Geochem.* 24, 1312–1323. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.005>.
- Pabst, T., Molson, J., Aubertin, M., Bussiére, B., 2017. Reactive transport modelling of the hydro-geochemical behaviour of partially oxidized acid-generating mine tailings with a monolayer cover. *Appl. Geochem.* 78, 219–233. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.003>.
- Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. *A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling* (No. 2004–1068).
- Park, D.-U., Kim, D.-S., Yu, S.-D., Lee, K.-M., Ryu, S.-H., Kim, S.-G., Yang, W.-H., Park, D. Yong, Hong, Y.-S., Park, J.-D., Lee, B.-K., Moon, J.-D., Sakong, J., Ahn, S.-C., Ryu, J.-M., Jung, S.-W., 2014. Blood levels of cadmium and lead in residents near abandoned metal mine areas in Korea. *Environ. Monit. Assess.* 186, 5209–5220. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3770-1>.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (report no. 6-A43). In: *Techniques and Methods*. Reston, VA. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>.
- Pascaud, G., Leveque, T., Soubrand, M., Bousset, S., Joussein, E., Dumat, C., 2014. Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4254–4264. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2297-2>.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278, 179–216. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.2.179>.
- Raines, M.A., Dewers, T.A., 1997. Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst. *Chem. Geol.* 140, 29–48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00018-1).
- Roussel, C., Néel, C., Bril, H., 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.* 263, 209–219. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00707-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00707-5).
- Sánchez-Chardi, A., Marques, C.C., Nadal, J., da Luz Mathias, M., 2007. Metal bioaccumulation in the greater white-toothed shrew, *Crocodyrus russula*, inhabiting an abandoned pyrite mine site. *Chemosphere* 67, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.009>.
- Smith, A.M.L., Dubbin, W.E., Wright, K., Hudson-Edwards, K.A., 2006. Dissolution of lead- and lead-arsenic-jarositites at pH 2 and 8 and 20 °C: Insights from batch experiments. *Chem. Geol.* 229, 344–361. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.006>.
- Stotzky, G., 1965. Microbial respiration. In: Norman, A.G. (Ed.), *Agronomy Monographs*. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 1550–1572. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.2.c62>.
- Sumner, M.E., 2000. Beneficial use of effluents, wastes, and biosolids. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31, 1701–1715. <https://doi.org/10.1080/00103620009370532>.
- Thienpont, J.R., Korosi, J.B., Hargan, K.E., Williams, T., Eickmeyer, D.C., Kimpe, L.E., Palmer, M.J., Smol, J.P., Blais, J.M., 2016. Multi-trophic level response to extreme metal contamination from gold mining in a subarctic lake. *Proc. R. Soc. B* 283, 20161125. <https://doi.org/10.1098/rspb.2016.1125>.
- Thouin, H., Norini, M.-P., Le Forestier, L., Gautret, P., Motelica-Heino, M., Breeze, D., Gassaud, C., Battaglia-Brunet, F., 2019. Microcosm-scale biogeochemical stabilization of Pb, As, Ba and Zn in mine tailings amended with manure and ochre. *Appl. Geochem.* 111, 104438. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104438>.
- Tipping, E., Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3627–3641. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90158-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90158-F).
- Wahlström, M., Laine-Ylijok, J., Kaartinen, T., Hjelmar, O., Bendz, D., 2009. *Acid Neutralization Capacity of Waste—Specification of Requirement Stated in Landfill Regulations*. Nordic Council of Ministers.
- Walter, A.L., Frind, E.O., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Molson, J.W., 1994. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater: 2. Metal mobility in aquifers impacted by acidic mine tailings discharge. *Water Resour. Res.* 30, 3149–3158. <https://doi.org/10.1029/94WR00954>.
- Weber, P.A., Thomas, J.E., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., 2005. A methodology to determine the acid-neutralization capacity of rock samples. *Can. Mineral.* 43, 1183–1192. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1183>.
- Welch, S.A., Kirste, D., Christy, A.G., Beavis, F.R., Beavis, S.G., 2008. Jarosite dissolution II—reaction kinetics, stoichiometry and acid flux. *Chem. Geol.* 254, 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.010>.
- Wolkersdorfer, C., Bowtell, R., 2004. Contemporary reviews of mine water studies in Europe. *Mine Water Environ.* 23, 161. <https://doi.org/10.1007/s10230-004-0059-6>.
- Zhang, P., Ryan, J.A., 1998. Formation of pyromorphite in anglesite-hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3318–3324. <https://doi.org/10.1021/es980232m>.
- Zhu, C., Anderson, G.M., Burden, D.S., 2002. Natural attenuation reactions at a uranium mill tailings site, western USA. *Ground Water* 40, 5–13. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2002.tb02486.x>.
- Zornoza, R., Faz, Á., Carmona, D.M., Acosta, J.A., Martínez-Martínez, S., de Vreng, A., 2013. Carbon mineralization, microbial activity and metal dynamics in tailing ponds amended with pig slurry and marble waste. *Chemosphere* 90, 2606–2613. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.107>.

Samuel MERTZ

Devenir de contaminants métalliques (Pb, Zn) depuis un dépôt minier ancien : développement d'un modèle de transport réactif

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la gestion des anciens sites miniers contaminés en métaux et de leur effet sur l'environnement. L'objectif de cette thèse réside dans la détermination et la hiérarchisation des processus régulant le transfert des métaux au sein de résidus miniers anciens, via le développement d'un modèle de transport réactif (RTM). Premièrement, un modèle biogéochimique a été construit pour définir les processus contrôlant la mobilité de Pb/Zn issus de résidus miniers. Ce modèle a été développé via des données expérimentales de lixiviation en microcosmes acquises d'une précédente étude, impliquant plusieurs traitements : (1) résidu seul, (2) ajout de boue minière, (3) ajout de boue minière et de fumier. Les résultats ont montré que les processus de dissolution des phases porteuses contrôlaient la libération de Pb/Zn. L'ajout de boue minière favorise l'immobilisation des métaux à travers l'apport d'oxydes de fer sur lesquels le Pb/Zn s'adsorbe. L'ajout de fumier, en amplifiant la respiration microbienne et la production de CO₂, favorise la baisse du pH et la désorption de Pb/Zn. Deuxièmement, un RTM a été développé comprenant : (1) une description mécaniste des processus biogéochimiques et (2) l'écoulement et le transport des solutés dans un milieu 1D à saturation variable. Il se base sur des données d'expériences de lixiviation sur une colonne métrique instrumentée, avec ou sans amendement. Les résultats ont montré une similarité des processus contrôlant de la mobilité du Pb/Zn entre les microcosmes et la colonne métrique. Le devenir à long-terme des résidus miniers a pu être évalué, sans amendement la libération de Pb/Zn ne s'achèvera pas avant 100 ans. Les résidus amendés présentent néanmoins une immobilisation durable de Pb/Zn.

Mots clés: Résidus miniers, Modèle de transport réactif, Contaminants métalliques, Lixiviation

Fate of metal contaminants (Pb, Zn) from an old mine deposit: development of a reactive transport model

Summary

This thesis is part of the management of old mining sites contaminated by metals and their effect on the environment. The objective of this thesis is to determine and prioritize the processes regulating the transfer of metals within old mine tailings, via the development of a reactive transport model (RTM). Firstly, a biogeochemical model was constructed to define the processes controlling the mobility of Pb/Zn from mine tailings. This model was developed via experimental microcosm leaching data acquired from a previous study, involving several treatments: (1) tailings alone, (2) addition of mine slurry, (3) addition of mine slurry and manure. The results showed that the dissolution processes of the carrier phases controlled the release of Pb/Zn. The addition of mining slurry promotes metal immobilization through the addition of iron oxides on which Pb/Zn adsorb. The addition of manure, by amplifying microbial respiration and CO₂ production, promotes the lowering of pH and desorption of Pb/Zn. Secondly, a RTM was developed including: (1) a mechanistic description of biogeochemical processes and (2) solute flow and transport in a 1D medium with variable saturation conditions. It is based on data from leaching experiments on an instrumented metric column, with and without amendment. The results showed a similarity of the processes controlling the mobility of Pb/Zn between the microcosms and the metric column. The long-term fate of the tailings could be evaluated, without amendment the release of Pb/Zn will not be completed for 100 years. Nevertheless, the amended tailings immobilize Pb/Zn on a long-term basis.

Keywords: Tailings, Reactive transport model, Metal contaminants, Leaching