

## La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) – II – Altération oxydante des scories, hydrochimie, modélisation géochimique, essais de lixiviation et proposition de remédiation

JEAN-MICHEL SCHMITT<sup>1</sup>, SABINE HUET-TAILLANTER<sup>2</sup> et MÉDARD THIRY<sup>1</sup>

*Mots clés.* – Site pollué, Métaux lourds, Altération, Acidification, Sulfures, Thiosulfates, Modélisation géochimique.

*Résumé.* – Les remblais rencontrés sur le site de l'ancienne usine d'acide sulfurique de Mortagne-du-Nord (59) sont riches en sulfures et en métaux (Zn, Pb, Cd). L'oxydation de ces sulfures conduit à une acidification du milieu puis à une dispersion des métaux dans l'environnement par les flux vers les drains fluviaux qui bordent le site. Les eaux de la nappe superficielle ont des pH compris entre 2,5 et 6,8 et de très fortes teneurs en métaux, atteignant localement 6 000 mg/L de Zn, 2,5 mg/L de Pb et 600 mg/L Cd. Pour envisager une remédiation à ce problème, nous avons cherché à comprendre, au préalable, les principaux phénomènes qui régissent cette oxydation des sulfures. Pour cela, le niveau de la nappe et la composition des eaux ont été relevés environ tous les 2 mois pendant 4 ans ; une simulation géochimique des altérations/oxydations a été proposée et des essais de lixiviation ont été mis en œuvre.

(1) Le suivi de la piézométrie du site et les analyses périodiques des eaux ont montré que l'altération est réactivée après un abaissement du niveau de la nappe qui dénoie des scories « fraîches » riches en sulfures.

(2) Les eaux analysées présentent toujours un fort déséquilibre négatif de la balance ionique. Le calcul géochimique qui permet de remonter à l'équilibre initial des eaux indique que la présence initiale de thiosulfates ( $S_2O_3^{2-}$ ) pourrait expliquer le déséquilibre observé.

(3) La simulation géochimique de l'altération des scories par percolation en zone non saturée (réalimentée en  $O_2$ ) et poursuivie en zone saturée (milieu anoxique) reproduit de façon satisfaisante le chimisme des eaux prélevées.

(4) Des essais de lixiviation des scories au laboratoire, à la fois par percolation (milieu non saturé) et par circulation (milieu saturé, fermé) ont permis d'obtenir des solutions d'altération comparables aux eaux prélevées sur le site. On observe en plus un épuisement progressif de la réactivité des scories, comparable à la diminution de charge en métaux observée sur le site durant les 4 années de suivi. De plus, les essais au laboratoire confirment l'importance de l'apport d'oxygène au système pour permettre la réactivation des réactions.

L'évolution du chimisme de la nappe, les modélisations thermodynamiques ainsi que les essais de lixiviation ont permis d'appréhender avec un certain détail ces mécanismes d'altération/oxydation des scories et ont montré que : (1) l'altération est activée ou réactivée après un abaissement du niveau de la nappe dans les faciès sulfurés, (2) l'apport d'oxygène par diffusion dans l'air des pores est le moteur de l'oxydation des scories et (3) le maintien des remblais en milieu saturé est un frein à l'altération.

L'évolution géochimique du site est très fortement corrélée à son historique, avec des réaménagements successifs du Canal de la Scarpe qui ont conduit à une baisse du niveau de la nappe d'environ 2 m. Les solutions de réhabilitation devraient s'orienter vers des traitements in-situ (traitement des eaux visant à réduire l'acidité, mise en place de barrières actives, etc...) plutôt que vers un traitement ex-situ nécessitant la reprise d'un volume de remblais très important.

### The industrial waste land of Mortagne-du-Nord (59) – II – Oxidizing alteration of the slags, hydrochemistry, geochemical modelling and remediation proposal

*Key words.* – Polluted site, Heavy metals, Alteration, Acidification, Sulfide, Thiosulfate, Geochemical modelling.

*Abstract.* – The slag backfills of the former sulfuric acid factory of Mortagne-du-Nord (59) are sulfide- and metal-rich (Zn, Pb, Cd). Sulfide oxidation leads to acidification of surficial groundwater and the dispersal of the metals into the environment, by flow towards the rivers which run along the site. The surficial groundwater pHs fall between 2.5 and 6.8 and the metal content is very high, reaching in places 6 000 mg/L of Zn, 2.5 mg/L of Pb and 600 mg/L of Cd. To conceive a remediation scenario, we tried beforehand to understand the phenomena that govern the oxidation of the sulfides. For this purpose, water levels and water compositions have been surveyed every 2 months during 4 years, a geochemical simulation of the alteration/oxidation has been proposed and leaching tests have been performed.

(1) The survey of the water table level and periodical chemical analyses of the groundwater have shown that the slag alteration is reactivated when the water table drops until the sulfide-bearing « fresh » slags are unsaturated.

(2) The analysed waters always show an unbalanced negative ionic charge. Geochemical calculations allow to propose several equilibrium models of the waters and to conclude that the presence of thiosulfates ( $S_2O_3^{2-}$ ) in the original waters most likely explains the observed ionic disequilibrium.

<sup>1</sup>École des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, 35 rue St Honoré, 77305 Fontainebleau cedex et CNRS-UMR 7619 Sisyphé « Structure et fonctionnement des systèmes hydriques continentaux », schmitt@cig.ensmp.fr.

<sup>2</sup>Armines, 35 rue St Honoré, 77305 Fontainebleau cedex.

Correspondance : Médard Thiry – thiry@cig.ensmp.fr

Manuscrit déposé le 19 juillet 2001 ; accepté après modification le 24 janvier 2002.

(3) The geochemical modelling of the slag alteration, first by percolation in unsaturated conditions (allowing O<sub>2</sub> supply) and then under saturated conditions (without O<sub>2</sub> renewal), reproduces satisfactorily the chemistry of sampled groundwaters.

(4) Leaching tests of the slags have been performed in the laboratory both by percolation (unsaturated environment) and by circulation (saturated and closed environment). These tests allowed to obtain alteration solutions comparable to the waters sampled on site, with progressive « aging » of the material, in agreement with the decrease of the dissolved metals observed on site during the 4-year survey. Moreover, the tests confirm the importance of the oxygen supply in the reactivation of the alteration.

The evolution of the groundwater chemistry, the thermodynamic modelling, as well as the leaching experiments allow to determine with some details the alteration/oxidation mechanism and show that : (1) alteration is activated or reactivated after a drop of the water table within the sulfide-bearing facies, (2) the oxygen supply by diffusion in the poral air is the driving force of slag oxidation, and (3) maintaining the backfills in saturated conditions practically stops alteration.

The geochemical evolution of the site is directly related to its history, with successive re-profiling of the channels which have lead to a lowering of the water table of about 2 m. The remediation should be focused on in-situ processing (water treatment aimed to lower acidity, active barriers, ...) rather than on ex-situ (excavation) solutions.

## INTRODUCTION

La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59), abritait, du début du siècle jusqu'au milieu des années 60, deux usines dont les activités étaient complémentaires : une usine à zinc et une usine d'acide sulfurique. L'ensemble de la friche couvre une superficie de 25 ha. Elle est bordée par deux canaux, la Scarpe et le Décours, et est située à environ 1,5 km en amont de la confluence de la Scarpe et de l'Escaut [Thiry *et al.*, 1997].

Le site de l'ancienne usine d'acide sulfurique, sur lequel nous porterons notre intérêt, a été établi sur des remblais de scories et de déchets de fabrication provenant de la zinguerie voisine et sur divers déblais de construction. Les remblais, d'une épaisseur moyenne de 3 à 4 m, sont riches en métaux (Pb, Zn et Cd notamment) présents sous forme de sulfures et de nombreux minéraux secondaires, et aussi en partie inclus dans la trame silicatée des scories [Thiry *et al.*, 1997]. L'oxydation des sulfures conduit à l'acidification du milieu, à la mobilité des métaux et à leur dispersion dans l'environnement essentiellement par les flux en direction des drains fluviaux qui bordent la friche [Thiry et van Oort, 1999]. Envisager une solution de réhabilitation nécessite autant, de comprendre comment se fait l'oxydation des sulfures, que de mettre au point un traitement des eaux. Dans cette optique, nous avons confronté les données recueillies sur les eaux du site avec les résultats d'une modélisation géochimique des phénomènes et des expériences de lixiviation en colonne.

## LES DONNÉES ACQUISES

Les remblais anthropiques sont supportés par les alluvions argileuses de la Scarpe. Ces alluvions reposent sur les Sables d'Ostricourt qui constituent le soubassement géologique de la friche (fig. 1). L'essentiel des remblais est composé de scories qui montrent un profil d'altération avec une partie supérieure altérée et oxydée, une zone de cimentation ferrugineuse vers le milieu du profil correspondant au niveau de battement de la nappe, et des scories sulfurées et à minéraux secondaires abondants dans la partie inférieure des remblais [Thiry *et al.*, 2002]. Des remblais de construction surmontent fréquemment les scories.

*Bull. Soc. géol. Fr.*, 2002, n° 4

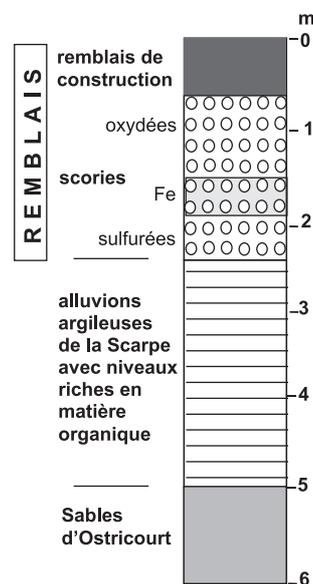


FIG. 1. – Coupe du soubassement de la friche industrielle. Les premières productions de scories ont servi à remblayer le marais pour la construction des installations industrielles ultérieures.

FIG. 1. – Geological section of the site of the industrial waste land. The first slags produced have been used to level the initial swampy land for later industrial equipment.

D'un point de vue hydrologique, deux aquifères sont présents : une nappe libre et une nappe semi-captive, séparées par la couche des alluvions de la Scarpe (d'épaisseur 3 à 6 mètres). La nappe superficielle (nappe libre) baigne les remblais sur 1 à 2 m sur toute la surface du site. Elle est contenue dans une dépression entre les digues argileuses du Canal de la Scarpe et du Décours. La nappe semi-captive est contenue dans les Sables d'Ostricourt, qui forment l'aquifère régional exploité pour l'alimentation en eau potable des localités voisines et se décharge dans l'Escaut en aval du site. C'est l'hydrochimie de la nappe superficielle qui sera discutée dans le cadre de cette note.

Le site a été équipé de 50 piézomètres : 20 ont été installés dans la nappe des scories, 5 atteignent la nappe profonde et 25 autres ont été placés sur les berges des drains fluviaux pour enregistrer les déversements de la nappe vers ces drains (fig. 2). L'hydrologie du site a été suivie quasi mensuellement pendant 4 ans. Ce suivi a notamment mon-

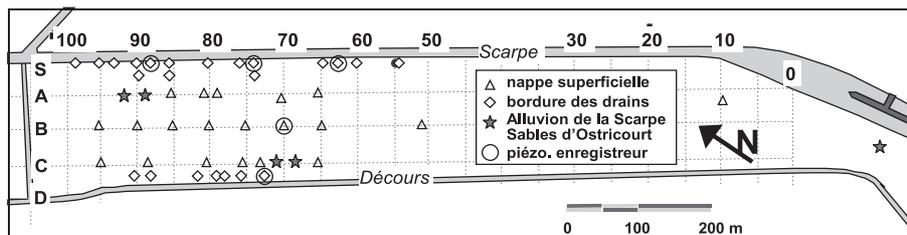


FIG. 2. – Emplacement des piézomètres sur le site de l’usine d’acide sulfurique et sur les berges des drains fluviaux.  
 FIG. 2. – Position of the piezometers on the site of the former sulfuric acid plant and on the fluvial banks.

tré que, d’une part, la nappe superficielle est alimentée presque exclusivement par les apports d’eau d’infiltration et que, d’autre part, elle se déverse dans les drains fluviaux [Malherbe, 1999]. Plusieurs piézomètres ont été équipés d’enregistreurs (type Orphimède de chez OTT France) pour corréler les fluctuations de la nappe avec les déversements dans les drains. Un premier enregistreur a été placé sur la partie centrale du site et permet de connaître les fluctuations du niveau piézométrique. Trois autres ont été installés sur les berges de la Scarpe pour détecter les déversements éventuels et un dernier a été mis en place sur les berges du Décours. Les eaux ont aussi été régulièrement prélevées et analysées (anions et cations majeurs, métaux).

**MÉTHODOLOGIE : PRÉLÈVEMENT ET ANALYSE DES EAUX**

Les prélèvements dans les piézomètres ont été effectués au moyen d’échantillonneurs jetables en polyéthylène. Sur site, ont été mesurés le pH, le Eh, la conductivité électrique et l’alcalinité (accès au dosage du HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Les échantillons ont été filtrés à 0,45 µm et partagés en 2 fractions : l’une est destinée à l’analyse des anions et de la silice, l’autre a été acidifiée pour le dosage des cations et des métaux. Les 2 fractions ont été conditionnées dans des flacons en polyéthylène à usage unique et ont été stockées au froid avant analyse.

Les anions, les cations et la silice ont été analysés par Chromatographie Ionique en phase liquide (appareil

DIONEX DX 500) et les métaux dosés par Spectroscopie d’Absorption Atomique flamme et/ou four (appareil PERKIN ELMER Aanalyst 300 flamme/four) selon les méthodes habituelles au laboratoire [Huet-Taillanter et Thiry, 1998a et 1998b].

Dès les premières analyses, des difficultés sont apparues : les eaux fortement chargées montrent un très fort déséquilibre négatif de la balance électrique conduisant à envisager un problème de dosage du sulfate qui constitue l’anion dominant. Des vérifications analytiques répétées et des tests croisés avec d’autres laboratoires ont néanmoins permis d’exclure une erreur systématique sur le dosage des sulfates. Ce problème sera discuté en détail dans la suite de la note.

**LA NAPPE SUPERFICIELLE ET LES REMBLAIS**

**Caractères chimiques des eaux**

Les remblais de la friche sont divers : scories, débris de creusets, éléments de maçonnerie, coke, charbon, briques réfractaires, etc. Leurs teneurs en sulfures et en métaux sont très variables [Thiry et van Oort, 1999], et la composition de ces scories influe sur la composition chimique des eaux de la nappe libre. Les eaux du site de l’ancienne usine d’acide sulfurique prélevées sur la partie centrale de la friche sont les plus acides avec des pH allant en moyenne de 2,9 à 6,8 et présentent une forte charge en métaux avec des teneurs en Zn 200 mg/L, Pb 0,5 mg/L et Cd 4 mg/L (tabl. I).

TABLE I. – Tableau récapitulatif des compositions chimiques des eaux de quelques piézomètres caractéristiques du site de l’ancienne usine d’acide. Composition des eaux s’écoulant vers les berges de la Scarpe et du Décours en avril 2000 et variabilité des compositions des eaux de la nappe superficielle du piézomètre 70B entre mai 97 et avril 2000.

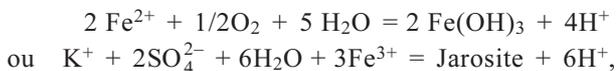
TABLE I. – Chemical composition of the waters of a few characteristic piezometers of the site of the former sulfuric acid plant. Composition of the waters flowing out to the Scarpe and Décours canals in April 2000 and composition variability of the surficial groundwater in piezometer 70B between May 1997 and April 2000.

	Friche			Friche - 70 B					Scarpe		Décours
	90 B	85 A	65 B	70 B	70 B	70 B	70 B	70 B	87 S	63.5 S	72 D
	12/04/00	12/04/00	12/04/00	28/05/97	03/03/98	27/05/98	01/09/98	12/04/00	12/04/00	12/04/00	12/04/00
pH	6,44	2,88	5,89	5,60	5,57	5,64	5,63	5,47	3,47	4,79	6,15
Eh	393	594	346					412	678	454	517
Cond	2420	4000	3520	4320	5020	4130	4360	3110	2950	2920	1070
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	244	0	138,5	80,4	49,4	48,8	53,1	40,26	0	8,54	29,3
F <sup>-</sup>	< 0,5	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 1	< 1	< 0,4
Cl <sup>-</sup>	13,37	10,61	12,68	85,29	108,5	24,31	26,79	17,48	15,18	19,46	4,82
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	< 0,6	< 2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 1	< 1	< 0,4
Br <sup>-</sup>	< 0,5	< 2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 1	< 1	< 0,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,76	< 2	< 2	< 1	< 1	< 1	< 1	115,9	8,24	3,56	5,25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1445	2900	2650	4006	4724	3648	4124	2535	2281	2277	587,5
Li <sup>+</sup>	< 0,2	< 0,5	< 0,5	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,5	< 0,4	< 0,4	< 0,2
Na <sup>+</sup>	39	7,95	33,94	46,38	31,78	26,84	30,23	22,01	37	33,78	6,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,8	0,58	1,4	7,25	1,19	1,39	1,37	0,8	1,57	2,23	< 0,2
K <sup>+</sup>	19,98	3,43	22,11	29,19	18,27	23,0	23,1	15,29	37,22	32,72	7,38
Mg <sup>++</sup>	52,15	50,17	68,09	64,75	52,69	47,32	48,07	41,89	25,49	40,41	6,2
Ca <sup>++</sup>	482,1	501,6	546,6	506,2	453,3	402,6	466,3	467,2	404,7	534,6	165,6
SiO <sub>2</sub>	14,5	28,38	7,42			18,38	17,94	21,36	9,79	25,17	27,52
Fe	0,63	52,43	32,33	52,05	5,07	6,02	12,14	11,52	2	10,15	0,19
Cu	< 0,0004	0,62	0,46		6,18	5,53	5,2	3,13	3,75	0,42	0,07
Pb	0,013	2,02	0,44		1,59	0,79	1,12	1,28	0,3	2,52	0,01
Cd	0,39	0,91	12,91	88,15	157,8	63,19	71,6	12,5	4,12	1,74	0,52
Zn	48,7	525	421,7	1089	1519	905,7	765,3	418	417,4	308,7	52,25
Co	0,005	0,11	0,5		1,7	1,06	1,17	0,4	0,25	0,17	0,003
Mn	0,48	3,79	22,46	134,9	100,6	61,98	62,69	18,75	5,58	4,74	0,2
Ni	0,07	0,2	0,83		3,46	1,85	2,21	0,75	0,24	0,2	0,056
Balance en még/L	-2,35	-12,89	-7,6	-17,32	-19,85	-20,05	-30,59	-13,37	-9,86	-5,47	-2,05

### Variations spatiales du chimisme des eaux

Les secteurs à eaux acides et fortement chargées en métaux correspondent directement aux zones où les scories contiennent des sulfures [Thiry et van Oort, 1999 ; Thiry *et al.*, 2002]. La partie nord-est de la friche (partie aval en bordure du déversoir du Décours), où les scories sont généralement oxydées, présente les eaux les moins acides et les moins minéralisées. En revanche, dans la partie sud-est, les sulfures sont abondants et les eaux sont acides et fortement chargées en métaux et sulfates (fig. 3).

Les eaux acides et chargées en métaux s'écoulent vers les drains fluviaux. Des suintements localisés sont visibles en différents points des berges de la Scarpe et s'accompagnent du dépôt d'hydroxydes de fer et exceptionnellement de jarosite pendant les périodes sèches estivales. Les pH relevés sur les berges des canaux sont souvent plus acides que ceux observés sur la friche elle-même. Ce phénomène peut résulter de la précipitation du fer suivant des réactions du type :



mais il peut aussi correspondre, au moins en partie, à un rééquilibrage des eaux de la nappe, comme nous le verrons ci-dessous.

### Variations temporelles du chimisme des eaux

Les relevés piézométriques réguliers et le suivi de la chimie de la nappe de mars 1997 à novembre 2000 ont aussi permis de mettre en évidence des variations importantes de la

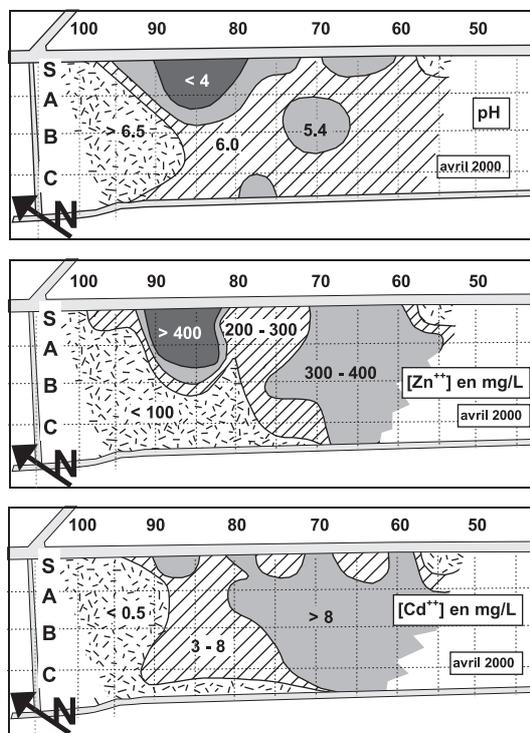


FIG. 3. – Valeurs de pH et concentrations en zinc et cadmium mesurées en avril 2000 dans les eaux de la nappe superficielle sur le site de l'ancienne usine d'acide sulfurique.

FIG. 3. – pH values and zinc and cadmium concentrations measured in April 2000 in the surficial groundwater of the site of the former sulfuric acid plant.

charge en métaux dissous au cours du temps. L'exemple des variations du piézomètre 70B, situé dans une des zones les plus acides, révèle une corrélation manifeste entre la variation du niveau piézométrique, sa position vis-à-vis des différents horizons de scories, et la charge minérale de la nappe superficielle (fig. 4).

Un assèchement quasi-complet de la nappe superficielle s'est produit au cours de l'été 1997. Il a été suivi d'une forte augmentation de l'acidité et de la charge minérale avec la remontée du niveau de la nappe à l'hiver suivant : les concentrations en sulfate et en zinc sont alors maximales (décembre 1997). Il semblerait donc soit que la remise en eau permette l'apport d'oxygène dissous dans les scories et active l'oxydation des sulfures, soit que le dénoyage des scories permette leur oxydation par l'entrée d'air dans les remblais. Le fait qu'aucune augmentation de la charge minérale de la nappe n'ait été constatée lors des remontées suivantes du niveau nous amène à penser qu'il n'y a de réactivation significative de l'altération que lorsque le niveau de la nappe s'abaisse suffisamment pour dénoyer des scories « fraîches » riches en sulfures. Ainsi, ce serait bien l'aération des scories qui permettrait la réalimentation du système en oxygène et la reprise de l'oxydation. De plus, sur les 3 ans de suivi hydrochimique, on observe une décroissance assez régulière de la minéralisation de la nappe. Les concentrations en sulfates et métaux semblent actuellement tendre vers un palier qu'un suivi dans les années à venir devra confirmer.

L'analyse minéralogique des matériaux de la friche et le suivi régulier de l'hydrologie et du chimisme des eaux ont mis en évidence une altération progressive des matériaux présents sur le site. Nous présentons ci-dessous les résultats de diverses modélisations géochimiques réalisées pour tenter de mieux comprendre les mécanismes de cette

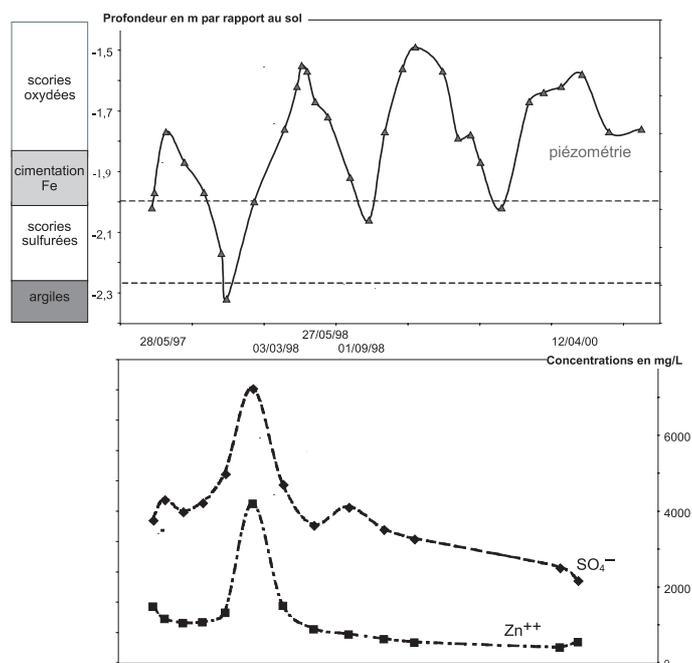


FIG. 4. – Piézométrie de la nappe superficielle et évolution concomitante de la chimie des eaux entre 1997 et 2000 (piézomètre 70B).

FIG. 4. – Water table level and concomitant chemistry of the surficial groundwater between 1997 and 2000 (piezometer 70B).

altération et le fonctionnement hydrochimique de la nappe superficielle.

## MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE

La modélisation géochimique permet d'aborder les mécanismes du fonctionnement hydrochimique de la friche, d'une part en précisant les minéraux en équilibre éventuel avec les eaux prélevées sur le site, et d'autre part, en comparant la composition de l'eau prélevée avec les résultats obtenus par la modélisation des interactions de l'eau d'infiltration avec la phase solide des remblais (i.e. l'assemblage minéralogique qui les constitue).

Les calculs de modélisation ont été conduits d'abord à l'aide du logiciel « REACT » [Bethke, 1994], et complétés, avec des résultats équivalents, à l'aide du logiciel « CHESS » [van der Lee, 1998 ; van der Lee et De Windt, 2000]. Dans tous les cas, la base de données thermodynamiques utilisée a été (au format près) la base EQ3/6 du Lawrence Livermore National Laboratory-LLNL (version 8 release 6).

### Déséquilibre géochimique apparent de l'eau de la nappe

Le piézomètre 70B est situé dans une zone où les scories à sulfures sont peu altérées. Les eaux qui y sont prélevées sont bien représentatives du chimisme de la nappe superficielle qui baigne les remblais du site de l'ancienne usine d'acide sulfurique, et vont être utilisées pour tenter d'en modéliser le fonctionnement.

Nous considérerons à titre d'exemple l'eau prélevée le 01/09/98 en période d'étiage. Cette eau est acide (pH = 5.65). L'analyse montre qu'elle est fortement chargée en métaux (tabl. I) et révèle de très fortes concentrations en ions sulfates. Le calcul montre toutefois, comme c'est souvent le cas pour les eaux de la friche, une balance des charges très fortement négative qui pourrait jeter des doutes sur la qualité des analyses. Différentes hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer un tel excès de charges négatives :

- un (ou plusieurs) cation(s) non dosé(s) serai(en)t à l'origine d'un défaut de charges positives
- une erreur systématique conduirait à un surdosage des sulfates qui constituent ici l'anion dominant
- les sulfates seraient dosés en excès du fait de la présence de colloïdes sulfatés dans la solution

Les deux premières hypothèses ont été écartées après vérifications analytiques. L'étude des eaux de la nappe du site de l'ancienne usine d'acide, après ultracentrifugation et analyse EDS au microscope électronique à transmission, n'a pas permis non plus de mettre en évidence la présence de colloïdes sulfatés. Seuls ont été détectés des colloïdes ferrugineux plus ou moins enrichis en métaux lourds [Huber, 1999]. On est donc amené à admettre que quoique apparemment déséquilibrées, les analyses sont globalement exactes.

Le problème du déséquilibre de charge observé peut alors se traduire ainsi : l'échantillon 70B prélevé en septembre 98 par exemple (tabl. I) contient 43 mmol/L de soufre qui doivent compenser en fait 51.1 meq/L de charges positives. On doit en conclure que l'équilibre redox n'était pas réalisé lors du prélèvement, et que le soufre ne pouvait être présent dans l'échantillon initial uniquement sous

forme de sulfates (ce qui représenterait 86 meq/L de charges négatives) mais nécessairement aussi sous formes d'espèces instables, moins négativement chargées et plus réduites, qui auraient été oxydées en sulfates dans l'intervalle séparant le prélèvement et l'analyse.

Outre les sulfates, les espèces de soufre potentiellement présentes dans les eaux naturelles et intervenant dans le cycle biogéochimique du soufre sont les sulfites ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), les thiosulfates ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), les pyrosulfites ou métabisulfites ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ), et les sulfures ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ,  $\text{HS}^-$ ). Toutes ces espèces sont instables en présence d'oxygène et se transforment rapidement en sulfate, mais certaines ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ) sont en outre très instables en conditions acides. Les principales espèces dissoutes, dont la présence pourrait donc raisonnablement expliquer l'essentiel des déséquilibres observés, sont ainsi le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ ), le thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), et le pyrosulfite ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) correspondant respectivement aux valences  $-2$ ,  $+2$  et  $+4$  du soufre.

Nous avons donc cherché à explorer et à évaluer ces différentes possibilités grâce à l'utilisation des codes géochimiques, et à préciser ainsi les mécanismes réactionnels contrôlant la chimie des eaux de la friche et la mise en solution des métaux.

### Origine probable du déséquilibre observé

Les résultats correspondant aux différentes hypothèses de déséquilibre exposées ci-dessus sont rassemblés dans le tableau II. La première colonne correspond au résultat brut de l'analyse de l'eau prélevée. Dans les trois colonnes suivantes, la balance électrique de la solution a été réalisée pour une même concentration totale en sulfate (aux approximations de calcul près), mais dans l'hypothèse d'un partage des espèces de soufre entre sulfates, et respectivement sulfures d'hydrogène, thiosulfates, et pyrosulfites.

Cette image ne correspond évidemment pas à une spéciation réelle des solutions (où bien d'autres espèces de soufre sont présentes) mais reflète la coexistence probable et la répartition possible dans celle-ci des différentes valences du soufre. Le calcul thermodynamique permet en outre dans chaque cas de prévoir l'état d'équilibre final de la solution. Dans tous les cas, le rééquilibrage des espèces du soufre conduit évidemment à une modification du potentiel redox et du pH initial de la solution, dont les valeurs d'équilibre sont aussi indiquées dans le tableau II.

- Dans l'hypothèse de la présence d'espèces sulfurées (qui devraient représenter 17,5 des 43 mmoles de soufre), le pH tombe à 4,5 environ et le Eh à  $-34$  mV.

- Dans le cas des thiosulfates, ce sont cette fois 36 des 43 mmoles de soufre qui doivent être converties, mais le pH et le Eh sont quasi identiques aux valeurs précédentes.

- Dans le cas des pyrosulfites la quantité de soufre convertie est aussi proche de 36 mmoles, le potentiel redox d'équilibre reste modérément oxydant, mais le pH correspondant est très fortement acide (proche de 2).

Ces résultats amènent aux conclusions suivantes : (1) une chute modérée du pH a été observée sur certains échantillons entre prélèvement et analyse, mais la très forte acidification qu'impliquerait la présence d'une proportion notable de pyrosulfites paraît exclure cette hypothèse (2) les deux autres hypothèses s'accordent mieux avec les observations, mais la recherche d'espèces sulfurées, y compris en boîte à gant sous azote (de façon à prévenir une

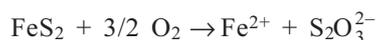
TABLE II. – Récapitulatif des divers ré-équilibrages des analyses et des simulations réalisées sur les eaux du piézomètre 70B. Trois modèles « balancés » électriquement et faisant respectivement appel à la présence de sulfures, de thiosulfates et de pyrosulfates sont fournis. Les valeurs de pH et de Eh à l'équilibre sont indiquées entre parenthèses. Les lignes en italique précisent dans chaque cas la répartition des espèces du soufre. Les résultats de simulation correspondent (1) à une altération en zone désaturée uniquement et (2) à une altération en zones désaturée et saturée avec partage sulfates/thiosulfates.

TABLE II. – Summary of the various re-equilibrium of the chemical analysis and the geochemical modelling carried out on the groundwater of piezometer 70B. Three electrically « balanced » models and calling respectively the presence of sulfurs, thiosulfates and pyrosulfates are shown. The pH and Eh values at the equilibrium are shown in brackets. The lines in italic specify for each case the distribution of the sulfur species. The modelling results correspond (1) to an alteration in an unsaturated environment only and (2) to an alteration in unsaturated and saturated zones with partition of sulfates/thiosulfates.

	70B analyse du (01/09/98)	modèles de solution « balancés »			simulation d'altération	
		avec sulfures H <sub>2</sub> S(aq)	avec thiosulfates (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	avec pyrosulfates (S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> )	zone désaturée seule	zone désaturée / saturée
pH	<i>5.65</i>					
Eh	<i>380</i>					
	mV					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> tot	<i>4124</i>	4115	<i>4107</i>	4111	4170	<i>4130</i>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		2451	<i>685</i>	778	-	<i>679</i>
H <sub>2</sub> S(aq)		595	-	-	-	-
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		-	<i>2005</i>	-	-	<i>2040</i>
S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>		-	-	<i>2513</i>	-	-
K <sup>+</sup>	mg/L	<i>23.05</i>	22.8	<i>22.8</i>	22.8	23
Ca <sup>2+</sup>		<i>466</i>	465	<i>464</i>	466	465
Mn <sup>2+</sup>		<i>63</i>	62.2	<i>62.2</i>	62.2	63
Zn <sup>2+</sup>		<i>765</i>	755	<i>755</i>	755	761
Cd <sup>2+</sup>		<i>72</i>	71.1	<i>71.1</i>	71.2	72
Fe <sup>2+</sup>		<i>12</i>	11.9	<i>11.9</i>	11.8	13.90
Balance	mg/L	<i>-30.6</i>	0	<i>0</i>	0	0

réoxydation), s'est révélée infructueuse [Huber, 1999] ; (3) en définitive, c'est la présence d'une proportion importante de thiosulfates dans le prélèvement initial qui pourrait donc expliquer au mieux le déséquilibre observé.

Les thiosulfates, ainsi que les autres oxyanions du soufre sont des espèces aqueuses métastables dont la mise en évidence fait encore l'objet de recherches méthodologiques [Xu *et al.*, 1996]. On sait qu'ils sont souvent présents dans certains fluides hydrothermaux [Cunningham *et al.*, 1996]. Ces espèces se rencontrent aussi couramment dans les systèmes soumis au drainage acide. On sait que le thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> y est produit lors de l'oxydation de la pyrite, et qu'il constitue en fait la première espèce de soufre libérée lors de ce processus [Descotes *et al.*, 2001] selon la réaction :



Le thiosulfate est également un produit intermédiaire de la réduction des sulfates en sulfures et sa présence paraît donc tout à fait plausible dans le type d'environnement que constitue la friche de Mortagne.

### Modélisation de l'altération des scories en zone désaturée

La percolation des eaux météoriques à travers les scories de la friche conduit à l'altération de celles-ci pour partie en zone désaturée (donc en présence d'oxygène), et pour partie en zone saturée. Comme aucune source notoire de minéraux sulfatés primaires n'est connue dans les remblais, les espèces sulfatées doivent provenir de la dissolution oxydative des phases sulfurées présentes, c'est-à-dire essentiellement ici la pyrite et la sphalérite, ou plus vraisemblablement des sphalérites fortement substituées en Fe [Thiry *et al.*, 2002]. Dans le cas de notre exemple (eau 70B du tableau II), on peut ainsi montrer que la mise en solution des sulfates et des métaux présents dans un litre de solution a consommé de l'ordre de 600 mg/L d'oxygène (indépendamment de l'hypothèse retenue pour rendre compte du déséquilibre ini-

tial). Sachant que la concentration d'une eau météorique saturée en oxygène est au maximum de 12 mg/L environ, ceci implique que l'oxygène de la solution a été renouvelé une cinquantaine de fois au cours de la réaction. On peut en déduire que l'essentiel de la charge de la solution est acquis dans la zone désaturée, seul milieu où une telle réoxygénation est pratiquement possible.

Une première tentative simple de modélisation consiste donc à simuler la réaction d'une eau de pluie en zone désaturée (les fugacités de O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> sont maintenues fixes, car imposées par l'atmosphère du sol), avec un assemblage minéral simplifié équivalent à la minéralogie primaire des remblais et composé de pyrite (FeS<sub>2</sub>) simulant la fraction de sphalérite substituée en Fe, sphalérite (ZnS), sulfure de cadmium (CdS), pyrolusite (MnO<sub>2</sub>), silicate calcique (Ca<sub>2</sub>-SiO<sub>4</sub>) et de muscovite (Si<sub>3</sub> Al<sub>3</sub> K O<sub>10</sub> (OH)<sub>2</sub>). Les réactions de dissolution en jeu sont :

- l'oxydation de la pyrite (avec libération de sulfate et acidification de la solution)
- la dissolution de la sphalérite et du sulfure de cadmium en milieu oxydant
- la dissolution de la pyrolusite par la solution acide
- une neutralisation partielle par réaction avec le silicate calcique et la muscovite.
- La solution d'altération ainsi simulée (tabl. II) peut reproduire de façon très fidèle l'eau de la nappe observée pour l'ensemble des espèces dissoutes. Au cours de cette réaction simulée, seul le fer libéré par la dissolution de la pyrite précipite de façon notable sous forme d'oxy-hydroxydes (hématite, ou plutôt goéthite qui rend mieux compte des concentrations en fer observées).

Si la composition de l'eau est ainsi bien reproduite, on remarque en revanche que la solution obtenue est extrêmement acide (pH = 1,81), et très oxydante (Eh = 1 120 mV), ce qui ne correspond pas à l'état de la solution observée. Ceci veut dire qu'une partie au moins de la réaction avec les scories s'est produite au sein de la nappe elle-même, et/ou que l'état de la solution d'altération s'y est modifié de façon sensible.

### Modélisation de l'altération en zone désaturée et saturée

Une approche plus conforme à la réalité du terrain consiste à simuler l'altération d'un assemblage de minéraux comparable à l'assemblage précédent (sulfures, pyrolusite, silicate calcique et muscovite) par percolation, pour partie en zone non saturée (l'eau est constamment réalimentée en O<sub>2</sub>), et pour partie en zone saturée (l'oxygène dissous est alors rapidement consommé par l'oxydation des sulfures et la poursuite de l'altération se fait en milieu anoxique).

Dans cette simulation, on considère de plus que l'oxydation des sulfures libère à la fois des sulfates et des thiosulfates qui restent stables en solution (on « découple » pour ce faire la paire redox thiosulfates/sulfates). Les résultats de cette simulation (tabl. II et fig. 5) montrent que :

- on est capable de rendre compte de façon satisfaisante dans ces conditions de la composition et de l'état apparent de l'eau prélevée ;
- en milieu non saturé, le potentiel redox est maintenu proche de 1 V du fait de l'échange avec l'atmosphère ; l'oxydation des phases sulfurées libère des sulfates, des thiosulfates et des ions H<sup>+</sup>, ce qui conduit à une chute du pH qui se stabilise vers la valeur 4 ;

- en milieu saturé et anoxique, le potentiel redox chute très rapidement, et se stabilise vers 250 mV ; l'altération des phases sulfurées cesse rapidement et l'acidité de la solution est neutralisée par la réaction avec le silicate de calcium et la muscovite ; le pH se stabilise vers 5,5 ;

- la solution acquiert l'essentiel de sa minéralisation dans la zone non saturée, là où les phases sulfurées s'altèrent en présence d'oxygène ; ceci s'accorde bien avec les observations faites lors du suivi des piézomètres (fig. 4) qui montrent que les minéralisations les plus fortes sont effectivement observées lorsque les scories sulfurées se trouvent dénoyées par la baisse du niveau de la nappe.

On peut enfin remarquer que comme l'eau du prélèvement initial, les eaux modélisées sont hors équilibre redox et donc dans un état métastable. Lors du retour à l'équilibre, les thiosulfates présents dans la solution sont détruits suivant la réaction bilan :



ce qui entraîne à la fois une chute du Eh et du pH. Les courbes de variation de ces deux paramètres dans le cas où la modélisation précédente est réalisée à l'équilibre sont également fournies figure 5. Le pH tombe dans ces conditions à 2 environ dans la zone désaturée, et se stabilise vers 4,5 dans la zone saturée, avec un Eh neutre à faiblement réducteur. La simulation prévoit dans ces conditions une précipitation potentielle d'oxyhydroxydes de fer et de jarosite dans la zone désaturée, et une reprécipitation limitée des sulfures (pyrite, sphalérite et CdS) dans la zone saturée.

La chute du pH à l'équilibre est conforme au calcul d'équilibre de l'eau du prélèvement initial. Elle s'accorde aussi avec les valeurs proches de 2 relevées de façon ponctuelle sur la friche, et peut aussi expliquer pour partie les faibles pH des écoulements observés sur les berges de la Scarpe. La présence de sulfures reprécipités est aussi forte-

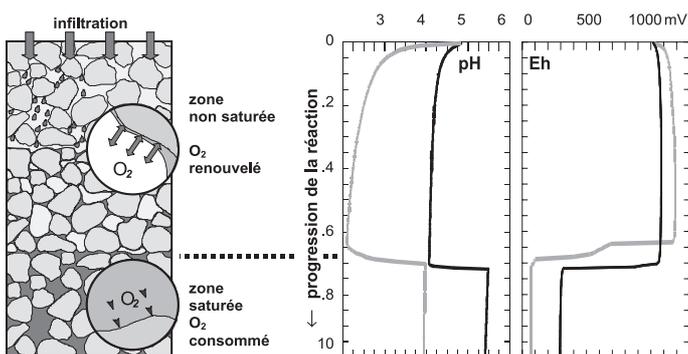


FIG. 5. – Schéma du profil d'infiltration de l'eau de pluie dans les remblais et simulation géochimique des interactions eau/scories par deux étapes successives, d'abord en présence d'oxygène (zone désaturée), puis sans réoxygénation (zone saturée). Les courbes pH et Eh en noir sont relatives à une simulation menée dans l'hypothèse de la formation de thiosulfates métastables ; les courbes en gris correspondent à la même simulation menée à l'équilibre thermodynamique et redox (rééquilibrage des thiosulfates).

FIG. 5. – Sketch of the rain water infiltration profile in the backfills and geochemical modeling of the water/slag interactions in two successive steps : first in presence of oxygen (unsaturated conditions), then without re-oxygenation (saturated conditions). The black pH and Eh curves correspond to a simulation allowing the formation of metastable thiosulfates ; the grey curves relate to the same simulation done at thermodynamic and redox equilibrium (re-equilibrium of the thiosulfates).

ment soupçonnée dans les scories et en fait, des cristallisations secondaires de sulfure de cadmium ont été observées sur différents supports organiques (débris de plantes, cordages et bois en putréfaction).

Les résultats obtenus par la simulation reproduisent donc de façon globalement satisfaisante le chimisme des eaux observées, et fournissent un modèle plausible de leur déséquilibre apparent et des grands traits du fonctionnement géochimique de la friche. Des essais de lixiviations de scories ont été conduits au laboratoire afin de conforter ces premiers résultats.

## LIXIVIATION DES SCORIES EN LABORATOIRE

Des tests de lixiviation en colonne ont été réalisés pour essayer d'appréhender indépendamment et de façon directe (1) les effets de la percolation des eaux météoriques au travers de scories non saturées et (2) les effets de l'écoulement de la nappe dans les scories en zone saturée. Pour cela, des scories prélevées sur le site de Mortagne ont été concassées et tamisées pour obtenir une fraction de granulométrie comprise entre 1 mm et 160  $\mu\text{m}$ . Les colonnes ont été lixiviées à l'eau distillée selon deux protocoles destinés à reproduire d'une part la percolation des scories en milieu non-saturé, au-dessus de la nappe superficielle, et d'autre part la circulation de l'eau au travers des scories saturées, au sein de la nappe superficielle.

### Protocole des essais

#### Protocole de percolation

L'eau distillée a été introduite au sommet de la colonne avec un débit très faible (fig. 6). Les scories restent en contact avec l'air et l'eau se limite à un fin film qui entoure les grains. La solution percolée est récupérée en sortie de colonne dans un sac plastique fermé et dont on a préalablement chassé l'air de façon à limiter au maximum les altérations de la solution pendant la durée des percolations. L'ensemble du dispositif a été placé à l'abri de la lumière. Après trois à quatre jours de lessivage, l'eau contenue dans le sac est analysée et l'expérience se poursuit.

#### Protocole de circulation

De l'eau distillée a été mise à circuler en circuit fermé et à l'abri de l'air dans une colonne remplie de scories broyées. De l'eau est prélevée périodiquement pour analyse et remplacée par un volume identique d'eau distillée.

### Résultats des essais de percolation

Au cours de ces essais, les solutions percolées ont été prélevées à intervalles réguliers et ont été analysées (suivi des paramètres physico-chimiques et détermination des teneurs en éléments majeurs et en métaux).

Le suivi des paramètres physico-chimiques et les analyses montrent une évolution rapide des lixiviats en début d'expérience (fig. 7 et tabl. III). On peut notamment observer une chute initiale du pH au dessous de 5, suivie d'une remontée du pH, qui, après quelques oscillations se stabilise autour de pH = 6 après 30 jours d'expérience. Parallèlement, la conductivité initialement très forte diminue (d'un facteur 6 en 30 jours). Les teneurs en métaux présentent

une évolution parallèle, par exemple, les concentrations en zinc sont divisées par 10 en un mois. Les fortes variations dans les premiers jours d'expérience sont probablement dues au lessivage des particules fines attachées aux scories broyées et/ou à la mise en solution des produits d'altération des sulfures au contact de l'air, puis il y a progressivement stabilisation des paramètres et des teneurs.

De plus, on constate une bonne convergence entre les lixiviations réalisées au laboratoire et l'eau de la nappe du piézomètre 70B (piézomètre pris en référence) du site de l'ancienne usine d'acide sulfurique à différentes dates (tabl. III). La mise en eau après une longue période d'assèchement conduit à une acidification du milieu et à une minéralisation des eaux, qui vont en s'atténuant dans le temps. Les lixivats présentent des teneurs en sulfates et métaux très proches de celles des eaux de la nappe lors de prélèvements successifs.

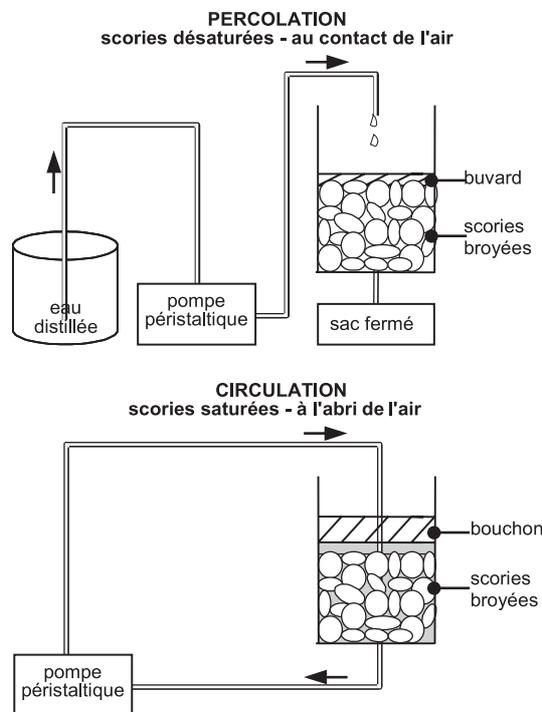


FIG. 6. – Schémas des dispositifs utilisés pour les essais de percolation et de circulation des scories. La percolation a été faite en milieu désaturé et au contact de l'air ; la circulation en milieu saturé, à l'abri de l'air.

FIG. 6. – Diagram of the device used for the leaching tests of the slags. The percolation experiment was done in unsaturated conditions in contact with air; the circulation experiment in saturated conditions, without contact with air.

Par ailleurs, on retrouve dans les lixivats des déséquilibres de la balance électrique comparables à ceux des eaux de la nappe. Ce déséquilibre et les valeurs relativement élevées de pH observées sont là aussi cohérentes avec l'apparition dans les lixivats d'une proportion notable de thiosulfates. La nette diminution du déséquilibre au cours de l'expérience (–40 à –8 méq/L) est directement corrélée à la diminution des teneurs totales en sulfates des lixivats.

### Essais de circulation

Pour ces essais, de l'eau distillée a été mise à circuler en circuit fermé et à l'abri de l'air dans une colonne remplie de scories pour simuler l'écoulement de la nappe en milieu saturé. Deux tests différents ont été conduits :

- circulation en continu, sans intervention, sur une longue période afin d'approcher l'équilibre de la solution avec les scories
- circulation avec prélèvement périodique d'eau et ré-injection d'eau distillée afin de simuler l'arrivée périodique d'eau oxygénée et diluée (eau de pluie) dans le milieu saturé.

### Circulation en continu

L'eau distillée a été mise à circuler en circuit fermé au travers d'une colonne pendant une période de 2 mois sans aucune intervention. La composition de l'eau circulée en circuit fermé pendant 2 mois a une composition similaire au lixiviat obtenu après seulement 5 jours de percolation (tabl. IV). Cette similitude de composition confirme que c'est probablement l'apport en oxygène qui est le facteur limitant dans le processus d'altération des scories.

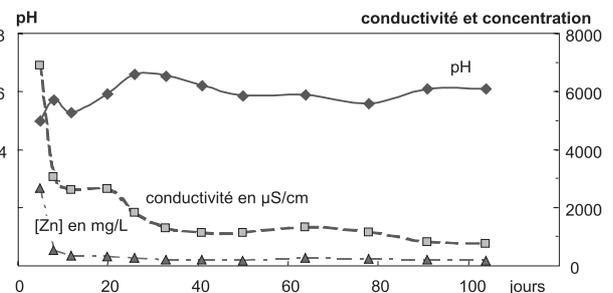


FIG. 7. – Variation du pH, de la conductivité et des concentrations en zinc lors des percolations sur colonne non saturée.

FIG. 7. – pH, conductivity and zinc concentration variations during the percolation experiments in unsaturated conditions.

TABLE III. – Comparaison des compositions des lixivats obtenus par percolation en milieu désaturé et celles des eaux de la nappe superficielle prélevées dans le piézomètre 70B.

TABLE III. – Comparison of the compositions of leachates from the percolation experiment in unsaturated conditions and the composition of the surficial groundwater sampled in piezometer 70B.

	percolation 1 (5 jours)	70 B (03/03/1998)	70 B (01/09/1998)	percolation 2 (8 jours)	70 B (08/12/1998)	percolation 3 (12 jours)	70 B (11/04/2000)
pH	4,99	5,57	5,63	5,73	5,52	5,29	5,47
Cond en µS/cm	6910	5020	4360	3060	3940	2600	3110
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en mg/L	8281	4724	4124	2713	3540	2256	2534
Pb en mg/L	2,09	1,59	1,12	1,66	1,43	1,56	1,28
Cd en mg/L	688	157,8	71,6	116	66,40	72,42	12,51
Zn en mg/L	2677	1519	765,3	541,5	641,3	329,7	418
Balance en méq/L	-40,9	-19,85	-30,6	-11,3	-22,4	-8,1	-13,4

**Circulation avec réinjection d'eau**

Dans un second temps, une partie (environ 90 %) de l'eau en circulation dans la colonne est prélevée à intervalles de quelques jours pour être analysée et le volume de solution est complété par de l'eau distillée. Ce protocole permet de simuler la recharge de la nappe par de l'eau de pluie. Les paramètres physico-chimiques (pH et conductivité) sont suivis à intervalles réguliers en cours de circulation (fig. 8).

A chaque apport d'eau, le pH décroît immédiatement très fortement, puis remonte rapidement avant de se stabiliser. L'acidification résulte de l'oxydation rapide des sulfures par l'oxygène apporté par l'ajout d'eau distillée. La remontée consécutive du pH correspond à la consommation des H<sup>+</sup> par l'altération des silicates présents. A chaque injection d'eau, l'acidité et la conductivité sont atténuées par rapport à l'apport précédent. Il y a baisse progressive de la « réactivité » des scories. L'analyse des lixiviats peut être comparée aux analyses du 70B à 3 dates différentes (tabl. V).

**MÉCANISMES DE L'OXYDATION/ALTÉRATION DES SCORIES**

L'évolution du chimisme de la nappe, les modélisations thermodynamiques et les différents essais de lixiviation permettent tour à tour d'appréhender les mécanismes de l'altération/oxydation des scories sur le site de l'ancienne usine d'acide.

Les corrélations entre la piézométrie et le chimisme de la nappe montrent que l'altération est activée ou ré-activée lorsque le niveau de la nappe s'abaisse dans les remblais de scories sulfurées. C'est en zone désaturée que l'oxydation est la plus active en raison de la diffusion quasi instantanée de l'oxygène dans la porosité des scories. C'est quand les scories sont désaturées et que seul un film d'eau (qui autorise une ré-oxygénation rapide) entoure les grains que l'oxydation est vraiment active, mais c'est au moment de la remise en eau, avec la remontée du niveau phréatique, que les films de solution très acide et minéralisée sont lessivés et rechargent la minéralisation de la nappe.

La modélisation géochimique fournit des renseignements complémentaires. Dans la zone désaturée, l'oxygène est renouvelé, l'oxydation des sulfures est très rapide. Elle libère des sulfates mais aussi des thiosulfates métastables à l'origine du déséquilibre de charge apparent des eaux, et les pH restent modérément acides, probablement voisins de 4.

TABLE IV. – Comparaison des concentrations obtenues lors de l'essai de circulation longue et de l'essai de percolation. Les deux essais aboutissent à des concentrations comparables.

TABLE IV. – Comparison of the concentrations in leachates from the long duration circulation experiment and the short term percolation experiments. Both experiments lead to very similar concentrations.

	circulation 2 mois	percolation 5 jours
pH	5,7	4,99
Cond en µS	8740	6910
Cl <sup>-</sup> mg/L	250,6	32,58
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L	9036	8281
Na <sup>+</sup> mg/L	9,3	15,97
K <sup>+</sup> mg/L	26,26	17,78
Mg <sup>2+</sup> mg/L	3,61	?
Ca <sup>2+</sup> mg/L	527,8	534,2
Pb mg/L	3,38	2,09
Cd mg/L	567,1	688,0
Zn mg/L	3204	2677
Balance méq/L	-41,5	-40,90

TABLE V. – Comparaison de la composition de la solution qui circule dans la colonne de scories avec les eaux de la nappe superficielle du piézomètre 70B prélevées à différentes dates.

TABLE V. – Comparison of the solutions obtained from the circulation experiments in saturated conditions with the surficial groundwater compositions of piezometer 70B at successive dates.

	circulation C 1	70 B (03/03/1998)	circulation C 2	70 B (01/09/1998)	circulation C 3	70 B (08/12/1998)
pH	5,39	5,57	5,87	5,63	5,82	5,52
Cond en µS/cm	5320	5020	4560	4360	3710	3940
Cl <sup>-</sup> mg/L	16,24	108,5	< 5	26,79	< 5	21,39
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/L	5140	4724	4635	4124	3953	3540
Na <sup>+</sup> mg/L	8,46	31,78	6,13	30,23	3,43	26,33
Ca <sup>2+</sup> mg/L	484,9	453,3	487,5	466,3	446,4	448,7
Pb mg/L	2,36	1,59	2,33	1,12	2,43	1,43
Cd mg/L	384	157,8	31,7	71,6	19,62	66,40
Zn mg/L	1541	1519	1202	765,3	780,1	641,3
Balance méq/L	-21,9	-19,8	-26,3	-30,6	-31,0	-22,4

Dans la nappe, la diffusion de l'oxygène est comparativement très faible car l'oxygène de l'eau d'alimentation est très rapidement consommé. L'acidité des eaux d'infiltration, provenant de l'oxydation des sulfures en milieu désaturé est neutralisée par l'altération des silicates et le pH remonte entre 5,5 et 6. Les thiosulfates, essentiellement produits dans la zone désaturée, sont toujours présents et les eaux sont donc toujours déséquilibrées. L'équilibre redox se rétablit progressivement lorsque l'apport de thiosulfate cesse du fait, par exemple, de la remontée de la nappe, ou de son écoulement vers des zones dépourvues de sulfures. Le rééquilibrage des eaux en zone saturée anoxique entraîne une chute modérée du Eh et du pH, et conduit à une sursaturation et potentiellement à une réprécipitation par-

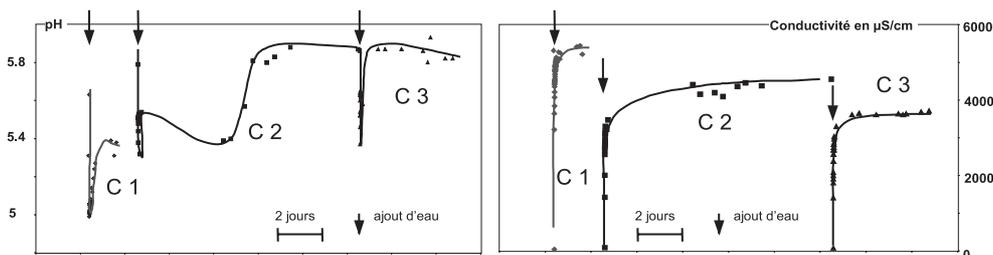


FIG. 8. – Variations du pH et la conductivité de la solution qui circule dans la colonne de scories lors d'ajouts successifs d'eau distillée.

FIG. 8. – pH and conductivity variations in the solution of the circulation test during successive additions of distilled water.

tielle des métaux sous forme sulfurée (pyrite, sphalérite, sulfure de cadmium).

Si le rééquilibrage des eaux se réalise en présence d'oxygène, comme ce peut être le cas dans la zone désaturée, ou à l'air libre sur le pourtour de la friche, les pH peuvent chuter au dessous de 2, et les eaux se sursaturent en oxy-hydroxydes de fer et en jarosite. La jarosite est effectivement le plus souvent observée au-dessus ou au sommet de la nappe, formant de petits amas millimétriques. Elle est aussi présente avec les oxy-hydroxydes de fer dans les précipités observés sur les zones d'écoulement le long des berges de la Scarpe.

Les essais de lixiviation confirment, s'il le fallait, que l'apport d'oxygène par l'eau d'infiltration est le moteur principal de l'oxydation des scories. L'altération en milieu saturé, sans apport d'oxygène, conduit assez rapidement à l'équilibre et les eaux perdent leur pouvoir d'altération. Il apparaît ainsi que le maintien des remblais en milieu saturé soit un frein à l'altération des scories. C'est ce que confirme la distribution des faciès sulfurés par rapport à l'évolution hydrologique du site.

## ÉVOLUTION HISTORIQUE DU SITE

La diminution régulière, sur les 4 ans de suivi, de la concentration des eaux de la nappe qui baigne les scories mérite d'être discutée et commentée au regard des résultats acquis par la modélisation géochimique et par les essais de lixiviation. La décroissance de la charge minérale peut être imputée :

- à l'altération progressive des scories depuis leur mise en place entre les deux guerres et dans les années 50 ;
- à l'atténuation progressive de l'altération après une réactivation consécutive à un dénoyage récent des remblais.

En effet, l'hydrologie du site a été profondément modifiée par les réaménagements du canal de la Scarpe en 1991 : l'écluse qui existait en aval du site de l'ancienne usine d'acide sulfurique a été déplacée à 1 km en amont (fig. 9). Le déplacement de l'écluse a entraîné un abaissement du niveau de base de la friche d'environ 2 m et par conséquent, le dénoyage des scories qui, avant les travaux, devaient être en grande partie noyées. Aussi, la décroissance des concentrations de la nappe observée sur les 4 années de suivi peut-elle être interprétée comme la suite d'une réactivation importante de l'altération des scories provoquée par ce dénoyage récent.

La distribution des scories sulfurées « actives » s'explique aussi par l'historique des aménagements de la Scarpe (fig. 9). Avant l'abaissement du niveau de la Scarpe, l'essentiel des remblais du site de l'ancienne usine d'acide sulfurique était noyé, le niveau de la Scarpe correspondant à peu près au sommet des scories. De ce fait les scories sulfurées ont été en grande partie préservées de l'oxydation. Seul l'extrémité NE du site, en bordure du déversoir du Décours et au voisinage de l'écluse était dénoyée (fig. 10), car drainée par le déversoir et le bief aval de la Scarpe. Dans cette partie drainée par le bief aval, les scories sont oxydées et « non actives », les métaux ont été partiellement lessivés et/ou fixés sous des formes minéralogiques relativement stables. De même, sur le site de l'usine à zinc, les scories sulfurées sont limitées aux abords de l'ancien tracé du Dé-

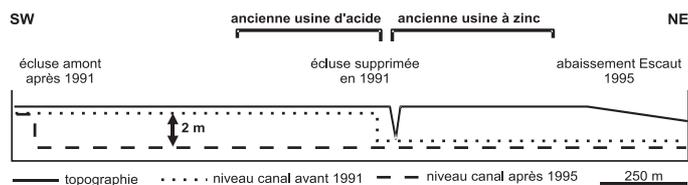


FIG. 9. – Schéma montrant les aménagements successifs du canal de la Scarpe et de l'Escaut. Ces aménagements se sont traduits par un abaissement d'environ 2 m du niveau de la Scarpe le long de la friche de l'ancienne usine d'acide sulfurique.

FIG. 9. – Sketch showing the successive profiles of the Scarpe Canal and Escaut River. These adjustments resulted in a lowering of about 2 m of the Scarpe Canal level along the waste land of the former sulfuric acid plant.

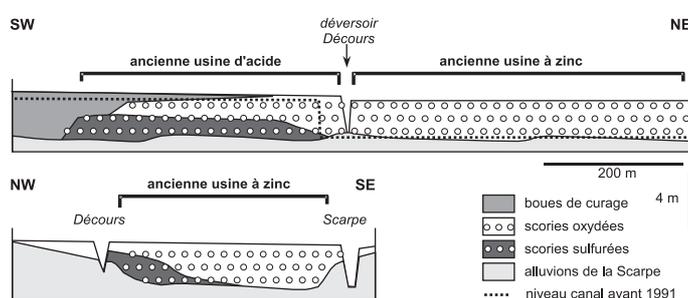


FIG. 10. – Distribution des scories sulfurées et oxydées par rapport au niveau de la Scarpe et du Décours sur les sites de l'usine d'acide sulfurique et de l'usine à zinc. Les scories sulfurées qui subsistent sont (1) sur le site de l'usine d'acide celles qui étaient envoyées par le bief amont de l'ancienne écluse du canal de la Scarpe et (2) sur le site de l'usine à zinc les scories en bordure de l'ancien tracé du Décours, c'est-à-dire aussi dans les zones anciennement envoyées.

FIG. 10. – Distribution of the sulfide bearing slags and the oxidized slags in relation with the water level of the Scarpe and Décours Canal along the waste land of the former zinc smelter and sulfuric acid plant. The sulfide bearing slags which remain are located (1) on the site of the former sulfuric acid plant which was until recently bathed by the former profile of the Scarpe Canal and (2) on the site of the former smelter along the ancient course of the Décours Canal, i.e. also in the previously saturated conditions.

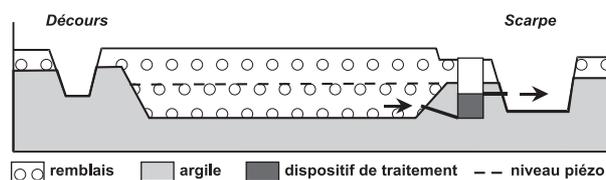


FIG. 11. – Schéma de principe du dispositif de traitement des eaux de la friche de Mortagne-du-Nord en rapport avec l'hydrologie du site.

FIG. 11. – Sketch of the proposed treatment system of the surficial groundwater from the waste land in Mortagne-du-Nord in relation with the hydrology of the site.

cours, c'est-à-dire à la zone mise en charge par le Décours et qui était donc elle aussi noyée ; ailleurs, les remblais de scories étaient drainés par le bief aval de la Scarpe, donc désaturés en majeure partie. Ils ont été oxydés et altérés, et dans ces matériaux résiduels, les métaux sont fixés dans des minéraux secondaires relativement stables.

## PERSPECTIVES DE REMÉDIATION

La réactivation des altérations il y a une dizaine d'années et la décroissance des concentrations en métaux et sulfates observées sur les 4 années de suivi permettent de penser que la pollution pourrait être fortement atténuée d'ici 10 à 20 ans. Cette atténuation à relativement court terme peut laisser penser que le problème est « quasi » résolu, et que si les scories se sont altérées ainsi « naturellement » depuis leur mise en place, il n'y a qu'à laisser faire ... Mais c'est oublier que le flux d'eaux très chargées en métaux vers les drains fluviaux reporte le problème plus loin. Ce flux de métaux va en effet « recharger » les boues de la Scarpe (qui a déjà été curée par deux fois) et contribuer à l'exportation de métaux vers l'Escaut et la mer du Nord.

Les volumes de remblais ( $\cong 350\,000\text{ m}^3$ ) ne permettent guère d'envisager une extraction ou un traitement *ex-situ*. La pollution étant relativement bien confinée (mur argileux et digues latérales argileuses) on peut envisager plutôt de

réduire le risque en abaissant la solubilité des métaux dans les eaux qui baignent le site par un traitement physico-chimique in situ [Thiry et Schmitt, 1998].

L'hydrologie du site permet de concevoir un traitement des eaux sans avoir recours à de coûteuses opérations de pompage (fig. 11). On peut envisager, soit les techniques classiques de traitement des eaux basées sur la neutralisation de l'acidité qui amène une précipitation/floculation des métaux, soit la mise en place de barrières actives développées récemment, soit la combinaison des deux types de traitement. Une étude de faisabilité devrait permettre de déterminer le meilleur procédé d'un point de vue technique et financier (BATNIEC : best available technology not inducing excessive costs) selon le concept d'écocompatibilité.

*Remerciements.* – Ce travail a bénéficié d'un soutien financier du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Service SRAE. Numéro de subvention : 98117. Les auteurs tiennent à remercier F. Meillez et un relecteur anonyme pour les commentaires du manuscrit.

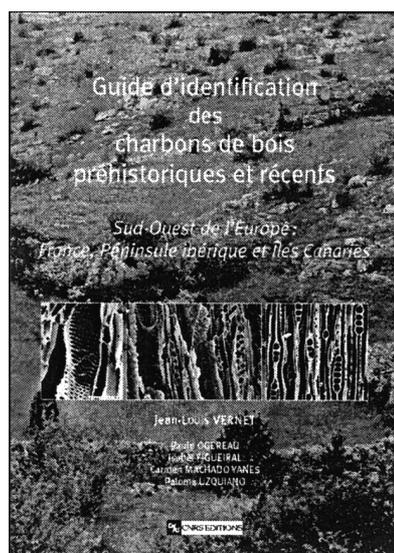
## Références

- BETHKE G.M. (1994). – The Geochemist's Workbench™, a Users Guide to Rxn, Act2, Tact, React and Gtplot, 174 p.
- CUNNINGHAM K.M., WRIGHT W.G., NORDSTROM D.K., BALL J.W., SCHOONEN M.A.A. & XU Y. (1996). – Water-quality data for Doughty Springs, Delta County, Colorado, 1903-1994, with emphasis on sulfur redox species. – U.S.G.S. WRD, Open File Report 96-619.
- DESCOSTES M., BEAUCAIRE C., MERCIER F., SAVOYE S. & ZUDDAS P. (2001). – Effect of carbonation on pyrite dissolution : from inhibition to catalysis. In : J.M. SCHMITT, M. THIRY & F. VAN OORT, Eds., *Industrie Minérale et Environnement: aspects géochimiques, hydrogéochimiques, biogéochimiques*. – Séance spécialisée SGF, résumés, 69-72.
- HUBER K. (1999). – Formes des métaux dans les eaux de sites pollués sous différents modes d'occupation des sols (friche industrielle, périmètre agricole et écosystème forestier). – Post-doc INRA Versailles, 72 p.
- HUET-TAILLANTER S. & THIRY M. (1998a). – Méthodes d'analyse des eaux : I – Chromatographie ionique en phase liquide. – Rapport Ecole des Mines LHM/RD/98/32, 45 p.
- HUET-TAILLANTER S. & THIRY M. (1998b). – Méthodes d'analyse des eaux : II – Spectrométrie d'absorption atomique flamme et four. – Rapport Ecole des Mines, LHM/RD/98/33, 40 p.
- MALHERBE L. (1999). – Diagnostic de la pollution de la friche industrielle de Mortagne-du-nord. III – Etude hydro-géochimique. – Rapport Ecole des Mines, LHM/RD/99/21, 41 p.
- THIRY M., HUET-TAILLANTER S., MAUREL B., RAULO A., FORETTE N. & VAN OORT F. (1997). – Diagnostic de la pollution de la friche industrielle de Mortagne-du-nord. I – Travaux de reconnaissance et résultats préliminaires. – Rapport Ecole des Mines, LHM/RD/97/27, 89 p.
- THIRY M. & SCHMITT J.-M. (1998). – Essais de traitement de sols acides à sulfures : mise au point d'un scénario de réhabilitation de la friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59). – Rapport Ecole des Mines, LHM/RD/98/29, 22 p.
- THIRY M. & VAN OORT F. (1999). – Les phases minérales majeures et mineures d'une friche industrielle de métallurgie des métaux non-ferreux : état d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord. Spécialisation des métaux dans les sols. – Club CRIN Environnement et Ministère de l'Environnement, p. 108-156.
- THIRY M., HUET-TAILLANTER S. & SCHMITT J.M. (2002). – La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) – I – Prospection du site, composition des scories, hydrochimie, hydrologie et estimation des flux. – *Bull. Soc. géol. Fr.*, 173, 4, .
- VAN DER LEE J. (1998). – Thermodynamic and mathematical concepts of CHES. – CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 99 p..
- VAN DER LEE J. & DE WINDT L. (2000). – CHES Tutorial and Cookbook. Updated for version 2.5, Ecole des Mines de Paris, 96 p.
- XU Y., SCHOONEN M.A.A., NORDSTROM D.K., CUNNINGHAM K.M. & BALL J.W. (1996). – Formation, reactivity, stability, and analysis of thiosulfate and polythionates in hydrothermal waters. – *Crater lakes, terrestrial degassing and hyper-acid fluids in the environment*, 25.

## **Guide d'identification des charbons de bois préhistoriques et récents**

Sud-ouest de l'Europe : France, Péninsule ibérique et Iles Canaries

**Jean-Louis Vernet**



Jean-Louis Vernet contribue depuis une trentaine d'années au développement de l'Anthracologie au carrefour de la Préhistoire-Archéologie et de l'Écologie. Ses travaux et ceux de l'école montpelliéraine, portent essentiellement sur l'environnement des sociétés anciennes, préhistoriques et historiques. Ils concernent surtout les dynamiques de végétations, sociétés-environnement à différents pas de temps. Le groupe de Jean-Louis Vernet occupe une place originale dans l'interdisciplinarité, au carrefour des Sciences de la vie, des Sciences de l'Homme et des Sciences de la Terre. Des avancées nouvelles nombreuses sont à porter au crédit de ce groupe, principalement en région méditerranéenne, mais aussi dans les domaines tempéré et tropical (France, Espagne, Italie, Afrique du Nord, Proche Orient,

Amérique du Sud...)

Le manuel d'identification qui est présenté s'appuie naturellement sur l'expérience accumulée des années durant, dans l'identification des charbons de bois. Il est l'aboutissement d'un travail collectif qui doit beaucoup à la rigueur de Paule Ogereau et aux apports décisifs d'Isabel Figeuiral, de Carmen Machado Yanes et de Paloma Uzquiano. Michel Jamet, aidé par Marcel Barbry, a assuré la conception et la numérisation de la maquette.

**21 x 29,7 - 396 pages - 519 photos - 40 €**

Pour trouver et commander nos ouvrages :

**LA LIBRAIRIE de CNRS ÉDITIONS**, 151 bis, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS

Tél. : 01 53 10 05 05 - Télécopie : 01 53 10 05 07 - Mél : [librairie@cnrseditions.fr](mailto:librairie@cnrseditions.fr)

**Site Internet : [www.cnrseditions.fr](http://www.cnrseditions.fr)**

Frais de port par ouvrage : France : 5 € - Etranger : 5,5 €

Pour plus de renseignements, n'hésitez pas à contacter

**le Service clientèle de CNRS ÉDITIONS**, 15, rue Malebranche - 75005 Paris

Tél : 01 53 10 27 07/09 - Télécopie : 01 53 10 27 27

Mél : [cnrseditions@cnrseditions.fr](mailto:cnrseditions@cnrseditions.fr)



