

Université du Sud Toulon Var

THESE

pour obtenir le grade de:

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU SUD TOULON VAR

Discipline: Chimie de l'Environnement

**Dynamique des contaminants inorganiques dans les
sédiments de dragage; Rôle spécifique de la matière
organique**

Présentée et soutenue publiquement le 24 mai 2013 par

Romain ACHARD

Membres du jury:

P.Prudent	Maître de Conférences (HDR), Université Aix-Marseille	Rapporteur
R.Comans	Professeur, University of Wageningen	Rapporteur
N.Marmier	Professeur, Université de Sophia-Antipolis	Examineur
R.Revalor	Directeur Régional INERIS et Chef d'unité	Examineur
P.Bataillard	Chargé de Recherche, BRGM	Examineur
P.Merdy	Maître de Conférences (HDR), Université Sud Toulon VAR	Co-directrice
Y.Lucas	Professeur, Université Sud Toulon Var	Directeur
P.Hennebert	Chargé de Recherche, INERIS	Invité

Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage : Rôle spécifique de la matière organique naturelle.

La gestion au long terme des sédiments de dragage contaminés soulève le problème du devenir des éléments potentiellement toxiques contenus dans ces matrices. Les paramètres physico-chimiques influencent la spéciation et la distribution des contaminants sur les différentes phases porteuses organiques ou minérales, ainsi lors de la gestion à terre des sédiments la modification de facteurs tels que l'aération, les cycles d'humectation/séchage et l'activité bactérienne va influencer les paramètres physico-chimiques et donc la spéciation des contaminants. Afin de préciser les mécanismes responsables de la mobilité des éléments potentiellement toxiques et d'estimer l'acceptabilité environnementale des sédiments de dragage en scénario de valorisation (p. ex. butte paysagère, remblai ou sous couche routière), l'étude a été axée sur trois principales étapes : (i) établir la caractérisation totale des sédiments (granulométrie, minéralogie, teneur en eau, composition de la phase solide, composition de l'eau interstitielle) et évaluer selon des procédures normalisées l'influence de facteurs (pH, L/S, température...) sur la lixiviation des éléments et sur les mécanismes géochimiques impliqués ; (ii) développer un jeu de paramètres d'entrée pour le code géochimique ORCHESTRA selon des procédures normalisées (quantification des phases porteuses les plus réactives : argiles, carbonates, oxy-hydroxydes de fer ou d'aluminium et matière organique - acide fulviques et humiques) ; (iii) modéliser et prédire les courbes de solubilité des éléments décrites lors des tests normalisés issus de l'étape (i) par l'intermédiaire du jeu de paramètres d'entrée défini dans l'étape (ii). Les tests de lixiviation et la réalisation de modèles sont des approches complémentaires, indispensables pour appréhender et préciser les mécanismes contrôlant la mobilité et la rétention des éléments. Les modélisations des tests de lixiviation dynamique en colonne sont très sensibles aux variations des paramètres d'entrée, c'est pourquoi les modèles pour les éléments majeurs doivent être le plus adéquats possible. En général, les prédictions pour Al, Ca, Cl, Fe, H_2CO_3 , Mg, Si, SO_4 , Cu, Cr, MoO_4^{2-} , Pb et Zn ont été proches des données expérimentales, ce qui a indiqué que les processus majoritaires contrôlant la solubilité des éléments ont été pris en compte. Par contre, les prédictions pour Ni et As n'ont pas été satisfaisantes, montrant que certains processus de rétention restent encore inconnus et qu'ils ne sont pas pris en compte par la base de données MINETEQA. Pour mieux décrire le comportement d'As, il semblerait intéressant d'intégrer, dans le module NiCA-Donan, la complexation potentielle d'As par la MON.

Mots-clés : Sédiment de dragage contaminés, éléments potentiellement toxiques, mobilité et lixiviation, évaluation environnementale, modélisations, ORCHESTRA

Abstract

The long-term management of contaminated dredged sediments raises the problem of the fate of the potentially toxic element contained in these matrixes. The physico-chemical parameters influence the speciation and distribution of contaminants between organic or inorganic bearing phases, and the terrestrial management of sediment induces the modification of factors such as oxydation, wetting / drying cycles or bacterial activity that will influence the physico-chemical parameters and thus the contaminant speciation. In order to identify the main mechanisms responsible for the mobility of potentially toxic elements and to estimate the environmental acceptability of dredged sediment in valuation scenario (as hill landscape, road fill or undercoat), the study was organized following three main steps (i) characterizing the sediment (particle size, mineralogy, moisture content, solid phase and pore water composition) and evaluating factors (pH, L / S, temperature ...) that control the leaching of elements, according to standardized procedures, (ii) developing a set of input parameters for the geochemical code ORCHESTRA according to standardized procedures (quantification of the most reactive carrier phases : clays, carbonates, oxyhydroxides of iron or aluminum and organic matter - fulvic and humic acid) (iii) modeling and predicting the solubility curves of the elements described in the standardized tests from step (i) using the set of input parameters defined in step (ii). Leaching tests and implementation models are complementary approaches that are necessary to understand the mechanisms controlling the mobility and retention of elements. Modeling of column dynamic leaching tests is very sensitive to changes in input parameters, so the model for the major elements should be as adequate as possible. The obtained predictions for Al, Ca, Cl, Fe, H₂CO₃, Mg, Si, SO₄²⁻, Cu, Cr, MoO₄²⁻, Pb and Zn were close to the experimental data, which indicates that the main processes controlling the solubility of elements were taken into account. The predictions for Ni and As, however, were not satisfactory, showing that some retention processes are still unknown or were not taken into account by the database MINETEQ2A. A better description of As behavior would require to include in As complexation by the MON in the module Nica-Donan.

Key words: Contaminated dredged sediments, potentially toxic elements, mobility and leaching, environmental assessment, modeling, ORCHESTRA

A ma famille, à mes amis, à Amélie,

À ceux qui me sont chers

Merci,

Remerciements :

En cette fin de thèse, je repense et retrace le parcours effectué ces trois dernières années, aux bons moments et aux autres plus délicats. Me viens en tête l'ensemble des acteurs de cette thèse ainsi que les personnes qui m'ont accompagné, supporté, encouragé et initié avec lesquelles j'ai pu échanger au cours de ces années pleines.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse le Professeur Yves Lucas, mon encadrante Dr. Patricia Merdy ainsi que l'ensemble des universitaires du laboratoire PROTEE (Processus de Transfert et d'Echanges dans l'environnement) qui suivent ma formation depuis le Master Recherche CHARME : Dr.Nathalie Patel (responsable mater 1 Chimie Analytique, Réactionnelle et Modélisation en Environnement), Dr. Véronique Lenoble, Dr. Cédric Garnier (Chef d'équipe de recherche Chimie Analytique et Processus de Tranferts dans l'Environnement), Dr.Stéphane Mounier (directeur adjoint du laboratoire PROTEE) ainsi que les ingénieurs d'étude Gaël Durrieu et Christophe Le Poupon grâce à qui tout roule dans les labos. Un merci aussi pour la bonne ambiance de travail et l'aide apporté par les néodocteurs Chistopher, Erwan, Nicolas; les doctorants, Benjamin, Cheikh, Huy et les stagiaires Arnaud, Ismahen, Laura, Mohamed, Nicolas et Adrien.

Je remercie également les personnes Anne Bénard co-encadrante de thèse et Roger Revalor (responsable d'unité et délégué régional) pour m'avoir accordé leur confiance et accueilli dans l'unité COSM (Comportement des contaminants dans les Sols et les Matériaux) de l'INERIS. Merci à toute l'équipe du laboratoire ARDEVIE : Pauline Molina (technicienne en charge du laboratoire), Fabrice Quiot et Pierre Hennebert (ingénieurs), Benoît Charrasse et Nathan Bossa (Doctorants).

Un grand merci à Jean-Marie Courret (ancien enseignant de l'université de Nice-Sophia Antipolis), au Pr.Nicolas Marmier (du Laboratoire Ecomers de l'université de Nice-Sophia Antipolis) et Brice Campredon (Doctorant du Laboratoire Ecomers) qui m'ont ouvert l'accès à leur laboratoire pour me permettre d'effectuer les analyses ICP. Une pensée spéciale aussi pour l'équipe de plongeurs de la DDTM 83 qui ont permis et réalisé l'échantillonnage des sédiments de la baie du Lazaret et à Philippe Bataillard (du BRGM d'Orléans) pour m'avoir accompagné lors de la première collecte des sédiments du canal de Lens déposé à Courrières.

Enfin pour tous ceux que j'oublie et qui ont collaboré à la réussite de cette étude : Merci.

Je tiens à signaler les efforts financiers consentis par le Conseil Régional de Provence-Alpes Côtes d'Azur (PACA) et l'INERIS qui ont pu pérenniser ce poste de doctorant.

Sommaire

Introduction générale.....	11
1 Etude bibliographique	15
1.1 La problématique des sédiments de dragage	15
1.1.1 Quantités de sédiments et qualité des sédiments	15
1.1.2 Réglementation nationale et internationale	17
1.1.3 Prétraitements, traitements et principales filières de gestion à terre	19
1.2 Caractéristiques générales des sédiments	22
1.2.1 Granulométrie.....	23
1.2.2 Les principaux composants des sédiments	23
1.3 Généralités sur les métaux.....	29
1.3.1 Cycle des ETM: Origines, transport, devenir, piégeage et remobilisation.....	29
1.3.2 Diagenèse Précoce.....	31
1.3.3 Conséquence de la diagenèse précoce sur la mobilité des ETM	33
1.4 Comportement environnemental à long terme des sédiments gérés à terre.....	33
1.4.1 Mécanismes d'interactions des métaux avec les constituants de la matrice sédimentaire	33
1.4.2 Approche empirique de l'adsorption	35
1.4.3 Facteurs influençant la spéciation, la libération des métaux et les interactions à	
l'interface solide-liquide.....	36
1.4.4 Méthodes d'étude du comportement environnemental à long terme des sédiments	39
1.5 Modélisation hydrogéochimique	41
1.5.1 Objectifs et principes.....	41
2 Matériels et méthodes.....	46
2.1 Echantillonnage des sédiments.....	46
2.1.1 Sédiments marins de la Baie du Lazaret.....	46
2.1.2 Sédiments continentaux du canal de Lens mis en dépôt sur le site de Courrières-les-	
Lens	48
2.2 Caractérisation des sédiments	50
2.2.1 Mesures des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, EC)	50
2.2.2 Teneur en eau	50
2.2.3 Porosité Ø.....	50
2.2.4 Granulométrie.....	50
2.2.5 Analyse du Carbone Organique Total (COT) et du Carbone Inorganique (CI)	51
2.2.6 Teneurs des éléments dans les sédiments	51
2.2.7 Capacité d'Echange Cationique (CEC).....	53
2.2.8 Extractions Sélectives.....	53
2.2.9 Caractérisation physique du sédiment	55
2.3 Caractérisation des eaux surnageantes, interstitielles, des lixiviats et des percolats	56
2.3.1 Analyse du Carbone Total (CT), Inorganique Dissous (CID) et Organique Dissous	
(COD)	56
2.3.2 Analyse des cations et anions majeurs par chromatographie ionique	56
2.3.3 Analyses des ETM et des Majeurs par ICP-AES et ICP-MS	57
2.3.4 Caractérisation de la matière organique dissoute (MOD)	57
2.4 Comportement à la lixiviation en conditions spécifiques: caractérisation de la mobilité des	
polluants inorganiques.....	59
2.4.1 Principes de la méthodologie.....	59
2.4.2 Essais de lixiviation en laboratoire.....	62
2.4.3 Essai de lixiviation en lysimètre extérieur.....	66

2.2	Modélisation : Présentation du Code ORCHESTRA.....	70
2.2.1	Approche de la modélisation géochimique sous ORCHESTRA.....	70
2.4.4	Détermination des paramètres pour les modélisations géochimiques: extractions sélectives et caractérisations.....	74
3	Les sédiments de la rade de Toulon	80
3.1	Introduction	80
3.2	Etude de l'influence des paramètres sur la mobilité des EPT	80
3.2.1	Influence du ratio L/S.....	80
3.2.2	Influence du temps de contact	83
3.2.3	Influence de la température	83
3.3	Caractérisation en laboratoire et lixiviation expérimentale des métaux – Article "Waste and Biomass Valorization"	84
3.4	Résultats complémentaires	107
3.4.1	Analyses minéralogiques.....	107
3.4.2	Test de lixiviation dynamique en colonne : cycle de séchage et de ressuyage.....	108
3.5	Evaluation environnementale : suivi de la lixiviation en lysimètre.....	110
3.6	Caractérisation de la MOND par MEEF	114
3.6.1	MOND lixiviée au cours du processus de désalinisation du sédiment Brut.....	115
3.6.2	MOND lixiviée au cours de l'essai de lixiviation en colonne.....	116
3.6.3	MOND lixiviée en fonction d'une gamme de pH	118
3.6.4	MOND lixiviée en sortie de lysimètre.....	119
3.7	Modélisation des résultats d'expériences de lixiviation – Article "Applied Geochemistry".....	121
3.7.1	Introduction	122
3.7.2	Material and methods	124
3.7.3	Geochemical calculations and transport modeling.....	125
3.7.4	Results and discussion.....	126
3.7.5	Conclusion.....	136
3.7.6	References	137
3.8	Résumé des résultats obtenus / Recommandations pour la gestion des sédiments de la rade de Toulon.....	139
4	Les sédiments de Courrières.....	145
4.1	Introduction	145
4.2	Procédure expérimentale d'extraction des hydrocarbures avec conservation structurelle de la MON: article-Analytical Chemistry	147
	ABSTRACT	147
4.2.1	Introduction	147
4.2.2	Material and Methods.....	148
4.2.3	Results and Discussion.....	150
4.2.4	Conclusion.....	154
	BIBLIOGRAPHY	155
4.3	Caractérisation des sédiments, Tests de lixiviation et modélisation: article-"Hazardous Materials"	156
4.3.1	Introduction	156
4.3.2	Materials and Methods	157
4.3.3	Results and Discussions	160
4.3.4	Conclusion.....	169
4.4	Conclusion.....	172
5	Conclusion générale et perspectives.....	173
6	Références	175

LISTE DES FIGURES:

Figure 1 Schémas et photographies d'une installation de lagunage actif pour la déshydratation de sédiments non immergeables issus des dragages du Grand Port Maritime de Dunkerque (Source: ENVISAN)	21
Figure 2 Bassin de décantation, STEP et filtres presses de l'usine AMORA d'Anvers (Belgique) qui assure la déshydratation, par décantation, filtres-presses, et chaulage des sédiments de type B pour la valorisation en butte paysagère, paysagère, avec gestion des eaux de traitement et de stockage.	21
Figure 3 Schémas de structures d'oxydes [23](Sposito, 1989)	24
Figure 4 Réaction de réduction des sulfates en sulfures induit par l'activité de Desulfovibrio.....	25
Figure 5 Modèle de Kleinhempel pour une matière organique pédogénique, en rouge argile adsorbée à la MON	27
Figure 6 Caractéristiques des substances humiques de sols, la masse molaire et l'acidité sont en g mol^{-1} (Dalton) [46]	28
Figure 7 Cycle simplifié des ETM dans les milieux aquatiques côtiers. Distinction entre le compartiment physique solide (matières en suspension, particules sédimentaires), dissous (colonne d'eau et eau interstitielle) et le compartiment biologique (benthos, necton, avifaune et humain). Les cercles rouges indiquent la concentration des ETM dans les différents compartiments en $\mu\text{g/Kg}^{-1}$ de matière sèche ou de phase dissoute. M représente un ETM; Ms; M-Min et M-org représentent les ETM sous forme solide, minérale ou organique en phase particulaire, respectivement; M^{n+} , $M_j(\text{Lor})_i^{(n+i)+}$ et $M_j(\text{Linorg})_i^{(n+i)+}$ représentent les ETM libres ou complexés à un ligand organique et inorganique en solution respectivement [65].	30
Figure 8 Réactions d'oxydo-réduction primaires et profils diagénétiques rencontrés dans les eaux interstitielles et les sédiments. CH_2O représente la matière organique et les flèches montrent les flux diffusifs à l'interface eau-sédiment [65]	32
Figure 9 Principaux mécanismes responsables du devenir et de la mobilité des ETM à l'interface solide-liquide. M^{n+} , $M_j(\text{Lor})_i^{(n+i)+}$ et $M_j(\text{Linorg})_i^{(n+i)+}$ représente les ETM libres ou complexés à un ligand organique et inorganique en solution respectivement. M représente les ETM retenus à la surface par adsorption, complexation, précipitation ou encore les ETM internalisés dans la phase particulaire, solide ou dans les organismes vivants.....	34
Figure 10 Zone d'échantillonnage des sédiments de la baie du lazaret en petite rade de Toulon (point 15 noir).....	47
Figure 11 Outils nécessaires au tamisage et à l'homogénéisation des sédiments prélevés	48
Figure 12 Refus au tamisage à 4 mm, A:coquillages, B: vers fouisseur, C: mat de posidonies.....	48
Figure 13 Site de dépôt de Courrières-lès-Lens et prélèvement à la tarière d'un profil vertical de sédiments en avril 2010	49
Figure 14 Protocole d'Extraction Sélective Séquentielle [136]	54
Figure 15 Diagramme de Jablonski.....	59
Figure 16 Schéma du mode opératoire de la norme NF EN 12457.....	63
Figure 17 La plateforme extérieure d'ARDEVIE, située à Aix-en-Provence	68
Figure 18 Instrumentation du lysimètre, de gauche à droite: humidimètres, tensiomètre, cellule de prélèvement d'eau.....	69
Figure 19 Vue d'ensemble des instruments équipant la cuve et de la centrale d'acquisition des données.	69
Figure 20 Relation entre les données expérimentales des tests de lixiviation et d'extraction avec la modélisation géochimique de la spéciation des ETM. Flèches bleues: inputs, flèches rouges: output. (modified after M. Gfeller and R. Schulin, ETH, Zürich) [165].	71

Figure 21 Protocole de séparation des substances humiques [167,165]	77
Figure 22 Evolution des paramètres physico-chimiques en fonction du ratio L/S pour les sédiments brut et lavé à pH naturel pour un temps de contact de 24 heures.....	81
Figure 23 Quantités lixiviées en mg.kg^{-1} de masse sèche de sédiment brut ou lavé en fonction du ratio L/S à pH naturel pour un temps de contact de 24 heures.....	82
Figure 24 Quantités lixiviées en mg.kg^{-1} de masse sèche de sédiment lavé en fonction du pH pour un L/S de 5 et de 10	82
Figure 25 Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh et Ec) des sédiments brut et lavé en fonction du temps de contact pour un ratio L/S de 10	83
Figure 26 Evolution des paramètres physico-chimiques du sédiment lavé en fonction de la température pour un ratio L/S de 10 pour un temps de contact de 24H.....	84
Figure 27 Quantité lixiviée en mg.kg^{-1} de masse sèche de sédiment lavé en fonction de la température	84
Figure 28 Quantités cumulées lixiviées (en mg.kg^{-1} de matière sèche) depuis les colonnes de lixiviation normée (NF 14405) du sédiment lavé jusqu'à L/S ≈ 10 (courbes Ds) suivi d'une période de séchage de 45 jours à 12°C avant une seconde lixiviation à 10°C jusqu'à L/S ≈ 20 (courbes Ds hiver).	109
Figure 29 Données des humidimètres : Teneur en eau (en %) à différentes profondeurs dans le lysimètre : Profondeur 5, 15 et 20 cm notés respectivement P 5, P15 et P20. Les étiquettes de donnée autour des valeurs Eh (carré bleu) correspondent à l'évolution du ratio L/S en fonction du temps.....	112
Figure 30 Paramètres physico-chimiques (pH et Eh) et quantités cumulées (en mg.kg^{-1}) lixiviées en fonction du ratio L/S en sortie du lysimètre comparées à la lixiviation des colonne Ds et Dsdry.....	113
Figure 31 Quantités cumulées (en mg.kg^{-1}) lixiviées en SO_4^{2-} en fonction du ratio L/S en sortie du lysimètre comparées à la lixiviation des colonnes Ds et Dsdry	113
Figure 32 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) de la MOND lixiviée au cours du lavage du sédiment brut	116
Figure 33 Evolution du rapport Ra,c en fonction du nombre de lavage	116
Figure 34 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) de la MOND lixiviée au cours du test de lixiviation dynamique en colonne (NF CEN/TS 14429) pour Rw et Ds.	117
Figure 35 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) de la MOND lixiviée au cours des tests de lixiviation ANC (XP CEN/TS 14429) en fonction du pH pour Rw et Ds.	119
Figure 36 Evolution du rapport Ra,c et du rapport Ra,c (corrigé) en fonction du pH	119
Figure 37 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) de la MOND lixiviée en sortie de lysimètre.	120
Figure 38 Rapport d'intensité et intensité de fluorescence des fluorophores, et position des pics de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) de la MOND des eaux interstitielle du lysimètre. Avec Es : échantillons de surface; I : échantillons intermédiaire; Ep échantillons profond.	121

LISTE DES TABLEAUX:

Tableau 1 Valeurs des niveaux N1 et N2 relatifs aux concentrations en métaux/métalloïdes, polychlorobiphényles PCB, Tributylétain TBT dans les sédiments marins (concentration en mg.kg^{-1} de sédiment sec sur la fraction inférieure à 2 mm), arrêtés du 14 juin 2000 du 9 août 2006 et du 23 décembre 2009. Les valeurs pour les HAP ne sont pour l'instant que des propositions.....	16
Tableau 2 Valeurs du niveau S1 relatif à la concentration en métaux, PCB totaux (7 congénères) et HAP totaux (16 de l'USEPA) dans les sédiments continentaux définies par l'arrêté du 9 août 2006 (concentration en mg.kg^{-1} de sédiment sec de la fraction inférieure à 2 mm)	16
Tableau 3 Critères de dangerosité des déchets (Décret 2002-540).....	17
Tableau 4 Concentrations minimales et maximales en As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans les sédiments marins et continentaux recensées par Padox et Hennebert [12].....	17
Tableau 5 Concentrations certifiées et concentrations mesurées par ICP-MS sur le sédiment marin de référence PACS 2.....	52
Tableau 6 Quantité cumulée lixiviée en % en sortie de lysimètre pour L/S 0,7.....	114
Tableau 7 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixiviée lors du lavage du sédiment brut.....	115
Tableau 8 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixiviée lors des tests de lixiviation dynamique en colonne (NF CEN/TS 14405)	117
Tableau 9 Contribution de fluorescence des composants et rapport R a,c des contributions des composants de type fulviques (a) sur les composants de type humiques (c).....	117
Tableau 10 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixiviée lors des tests de lixiviation ANC (XP CEN/TS 14429)	118
Tableau 11 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixiviée du lysimètre extérieur	120
Tableau 12 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND contenue dans les eaux interstitielle du lysimètre.....	120

Introduction générale

De nombreux cours d'eaux, canaux, estuaires et ports sont sujets à des accumulations importantes de sédiments qui sont parfois des freins à la navigabilité. Des campagnes de dragages ou de curages des cours d'eaux et des ports doivent être régulièrement réalisées afin de développer et de maintenir leurs activités de navigation et d'aménagement des berges. Les sédiments sont cependant reconnus comme capables de piéger des teneurs importantes en contaminants métalliques, organiques d'origines naturelles ou anthropiques, et ainsi ils sont susceptibles d'impacter la qualité des écosystèmes. Avant l'arrêté du 14 juin 2000¹, les sédiments marins, contaminés ou non, étaient clapés au large des côtes dans des fosses dédiées à l'immersion sans précaution particulière ni étude préalable pour connaître l'impact de ces rejets sur les écosystèmes. Ceci représentait la solution la plus simple et surtout la moins coûteuse. De même, les sédiments continentaux étaient davantage déposés sur les berges par régilage ou encore mis en dépôt sur des sites aménagés sans précautions particulières. S'agissant des sédiments dragués actuellement, il convient de mettre au point des filières de traitement les moins onéreuses possibles tout en assurant une gestion à long terme respectueuse de l'environnement.

Depuis l'arrêté de 2000, des analyses sont requises pour contrôler la qualité chimique des sédiments et le clapage des sédiments en mer a été fortement limité (il n'est pas interdit mais il doit faire l'objet d'autorisation). Maintenant, la majorité des sédiments de dragages sont gérés à terre et lorsqu'ils présentent de trop fortes contaminations, ils sont considérés comme des déchets et sont encadrés par le code de l'environnement². Pour que la gestion à terre des sédiments, marins et continentaux puisse devenir une solution robuste et durable, il est indispensable d'acquérir les connaissances les plus larges possibles sur la nature des sédiments à draguer, les caractéristiques physico-chimiques des sédiments, les différents modes de traitement à terre, les filières de valorisations possibles et le comportement à long terme des sédiments valorisés (notamment la lixiviation des contaminants en conditions spécifiques). C'est pourquoi, depuis une dizaine d'année, des projets se sont intéressés au comportement à long terme des sédiments contaminés et à l'impact de la réutilisation de ces

¹ Arrêté relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire du 14/06/00

² Article L 541-1 et suivants du Code de l'environnement relatifs à la prévention et à la gestion des déchets

matériaux contaminés, on peut citer les projets français SEDIMARD83, PROPSÉD, SEDIGEST, SEDIMATERIAUX, SEDIMED, AXELERA, GEDSET, SETARMS,...

S'agissant de l'origine de la contamination des sédiments, il est largement reconnu que les activités industrielles et socio-économiques, accompagnées de rejets de divers polluants (métaux, hydrocarbures, HAP, PCB, organo-étains, substances pharmaceutiques, pesticides, ...), sont à l'origine des dégradations des écosystèmes. Il est généralement observé une accumulation de ces polluants dans les sédiments côtiers et fluviaux, en particulier les métalloïdes et les métaux qui se retrouvent piégés [1-3]. Lors d'un dragage de sédiment de port ou d'un curage de canal/lac, la spéciation chimique des métaux distribués entre la phase solide du sédiment, l'eau interstitielle et la phase colloïdale, sera conditionnée par la variation des paramètres physico-chimiques et biologiques [4]. Par exemple, lors d'un dragage et dépôt de sédiments marins, exposés aux conditions climatiques et atmosphériques, (i) des variations de pH peuvent être observées pouvant entraîner la dissolution ou la précipitation de phases minérales; (ii) les espèces chlorées peuvent facilement être mobilisés et formés des complexes métalliques. Les associations entre les métaux, les métalloïdes, les composés inorganiques, la matière organique naturelle et les minéraux ont fait l'objet de nombreuses études [3,5] et des constantes thermodynamiques ont été définies. Cependant, les associations entre les métaux et la matière organique naturelle ne sont pas totalement établies car l'organisation structurale de la MON est très variable dans le temps, selon les milieux et son origine. En effet, de nombreuses difficultés se posent car la matière organique (MO) contenue dans les sédiments comme dans les sols, possède une structure complexe héritée des processus autochtones de transformation et de dégradation des molécules organiques dans le temps, d'apports allochtones, terrigènes et anthropiques. De plus, on la retrouve sous forme solide, dissoute et colloïdale ne simplifiant pas son étude. Les constantes publiées dans la littérature pour représenter le rôle de la matière organique sont associées le plus souvent aux acides humiques extraits pour lesquels quelques jeux de données thermodynamiques sont disponibles [6,7], bien qu'il s'agisse le plus souvent de constantes conditionnelles.

L'étude entreprise dans cette thèse a porté sur le comportement des contaminants inorganiques (métaux/métalloïdes) dans les sédiments dragués, sur la base de deux exemples: d'une part, des sédiments marins fraîchement dragués provenant de la baie du Lazaret en petite rade de Toulon, rade semi-fermée, soumise à un fort impact anthropique, d'autre part, des sédiments de dragage fluviaux du canal de Lens déposés à terre à Courrières sans précaution depuis dix ans. L'étude cherche à déterminer et à mieux comprendre les paramètres et des mécanismes responsables de la mobilité des ETM par la réalisation de

différentes caractérisations physico-chimiques, de tests de lixiviation en laboratoire et en lysimètre couplés à des modélisations géochimiques qui simulent les données expérimentales. La modélisation géochimique mécanistique, basée sur le plus grand nombre possible de mécanismes pouvant intervenir dans un système donné, aura pour objectif l'identification des mécanismes à l'œuvre dans les exemples étudiés.

Cette étude entre dans le cadre du projet interne de l'INERIS 'TRANSSSED' dont les actions cherchent à apporter des éléments de réponse sur le comportement environnemental à court et long terme, pour une meilleure gestion à terre, des sédiments de dragage et des eaux associées (eau interstitielle, eau de lavage des sels des sédiments, solutions de percolation...) qui pourraient impacter le milieu. Le projet TRANSSSED est complémentaire d'autres projets (SEDIMARD 83, GEDSET, SEDIGEST, AXELERA, PROPSSED, SEDIMED, SETARMS, SMOCS) qui contribuent à l'étude des traitements, des filières de valorisation, du comportement environnemental et géotechnique à plus ou moins long terme des sédiments de dragage. Les résultats obtenus sur la qualité des sédiments et sur les mécanismes régissant la libération des contaminants doivent permettre d'aider les gestionnaires à mieux définir les conditions optimales de gestion à terre des filières de valorisation des sédiments dragués, tout en garantissant l'acceptabilité environnementale.

Ce manuscrit est organisé selon le plan suivant:

Le chapitre 1 présente la littérature concernant: i) la problématique des sédiments de dragage, ii) la composition d'un sédiment, iii) la réglementation en vigueur et les principales filières de valorisations actuelles à terre, iv) les principaux mécanismes réactionnels contrôlant la mobilité, la distribution des ETM dans le sédiment et à l'interface avec l'eau interstitielle (diagénèse précoce). Les principales caractéristiques et le rôle de la matière organique naturelle sur la mobilité des éléments sont également soulignés. Ensuite, ce chapitre décrit le principe de fonctionnement général des codes géochimiques et de modèle de transport couplé.

Le chapitre 2 présente la partie expérimentale. Il décrit l'échantillonnage des sédiments étudiés, l'ensemble des protocoles de caractérisation physico-chimique ainsi que les différents essais de lixiviation contrôlés en laboratoire et en lysimètre extérieur soumis aux conditions atmosphériques. Il aborde également la modélisation géochimique avec le code ORCHESTRA qui intègre un module NICA-Donnan permettant l'évaluation des interactions entre les éléments et la matière organique naturelle.

Les chapitres 3 et 4 reprennent les résultats de la caractérisation physico-chimique, des essais de lixiviations et les modélisations des sédiments de la baie du lazaret et de Courrières. La réalisation des modélisations inverses des données expérimentales est effectuée avec un seul jeu de paramètres, permettant de calculer la spéciation des ETM dans les lixiviats des batchs et des colonnes à partir du code géochimique ORCHESTRA contraint par les paramètres issus de la caractérisation physico-chimique, dans l'objectif d'identifier et de reproduire les mécanismes responsables de la libération des contaminants.

1 Etude bibliographique

1.1 La problématique des sédiments de dragage

1.1.1 Quantités de sédiments et qualité des sédiments

Chaque année en France, les volumes de dragage des sédiments atteignent quelques 40 à 50 millions de m³ et le montant des opérations s'élève à 100M€, dont 60M€ financés par l'état dans le cadre de la réforme portuaire de juillet 2008 [2,8,9]. Environ 90% des volumes concernent les dragages maritimes des ports [9,8]. La contamination de ces sédiments, majoritairement d'origine tellurique, peut provenir d'activités "amont" dont les flux sont transportés par les cours d'eau, et, de manière plus locale, d'activités situées à proximité des zones sédimentaires [8].

Le CETMEF [8] relate que 91% des volumes de sédiments maritimes dragués sont immergés en mer (38,3 10⁶ m³). Ce sont généralement des sédiments non contaminés, mais certains sédiments contaminés sont encore clapés. Le volume restant de sédiments est géré à terre. En 2008, les sédiments clapés en mer pour 6 sites (pour un volume de 5,2 10⁶ m³) ont dépassé le seuil N1 et pour 2 sites (pour un volume de 0,037 10⁶ m³) étaient supérieurs au seuil N2 (les tableaux 1-3 reprennent les valeurs des seuils en N1 et N2 en vigueur [10,11]). Ces dépassements de seuil étaient constatés notamment pour le cuivre, le mercure, le zinc et le chrome. Concernant les sédiments continentaux (fleuves, canal, lac,...), quelques 7 10⁶ m³ de sédiments sont gérés à terre. Ils proviennent pour la grande majorité des Voies Navigables de France (VNF) et de la Compagnie Nationale du Rhône (CNR). Contrairement à l'immersion en mer des produits de dragages, il n'existe pas de réglementation relative aux dépôts à terre des sédiments, notamment sur leur qualité physico-chimique. Les seuils référentiels relatifs à la problématique des sédiments de dragage sont les seuils de contamination N1, N2 et S1 proposés par le groupe GEODE, sur la base de calculs statistiques portant sur la composition chimique de sédiments portuaires, estuariens et fluviaux français. Ils ont ensuite été repris dans les arrêtés du 14 juin 2000, du 9 août 2006 et du 23 décembre 2009. D'autres critères de classification des sédiments existent (Tableau 3), notamment le paramètre H14 concernant l'écotoxicité, mais ils ne sont pas encore clairement définis et un groupe de travail a été organisé pour fixer les paramètres de dangerosité et proposer une démarche méthodologique de caractérisation. Les teneurs minimales et maximales observées en contaminants inorganiques sont reprises dans le Tableau 4 pour les sédiments marins et continentaux. Ces

résultats sont issus de travaux menés pour l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA)[12].

Tableau 1 Valeurs des niveaux N1 et N2 relatifs aux concentrations en métaux/métalloïdes, polychlorobiphényles PCB, Tributylétain TBT dans les sédiments marins (concentration en mg.kg⁻¹ de sédiment sec sur la fraction inférieure à 2 mm), arrêtés du 14 juin 2000 du 9 août 2006 et du 23 décembre 2009. Les valeurs pour les HAP ne sont pour l'instant que des propositions.

Milieux salés, estuariens ou marins		Concentration en mg.kg ⁻¹	
		Niveau N1	Niveau N2
Métaux	Arsenic (As)	25	50
	Cadmium (Cd)	1,2	2,4
	Chrome (Cr)	90	180
	Cuivre (Cu)	45	90
	Mercure (Hg)	0,4	0,8
	Nickel (Ni)	37	74
	Plomb (Pb)	100	200
	Zinc (Zn)	276	552
PCB	PCB totaux	0,5	1
	PCB congénère 28	0,025	0,05
	PCB congénère 52	0,025	0,05
	PCB congénère 101	0,05	0,1
	PCB congénère 118	0,025	0,05
	PCB congénère 138	0,05	0,1
	PCB congénère 153	0,05	0,1
	PCB congénère 180	0,025	0,05
HAP	Fluoranthène	0,4	5
	Benzo(b)fluoranthène	0,3	3
	Benzo(k)fluoranthène	0,2	2
	Benzo(a)pyrène	0,2	1
	Benzo(ghi)pyrène	0,2	1
	Indénol(1,2,3cd)pyrène	0,2	1
Organostannique	Tributylétain	0,1	0,4

Tableau 2 Valeurs du niveau S1 relatif à la concentration en métaux, PCB totaux (7 congénères) et HAP totaux (16 de l'USEPA) dans les sédiments continentaux définies par l'arrêté du 9 août 2006 (concentration en mg.kg⁻¹ de sédiment sec de la fraction inférieure à 2 mm)

Milieu d'eau douce	
Paramètres	Niveau S1
Arsenic (As)	30
Cadmium (Cd)	2
Chrome (Cr)	150
Cuivre (Cu)	100
Mercure (Hg)	1
Nickel (Ni)	50
Plomb (Pb)	100
Zinc (Zn)	300
PCB totaux	0,68
HAP totaux	22,8

Tableau 3 Critères de dangerosité des déchets (Décret 2002-540)

Critères	Libellé	Critères	Libellé
H1	Explosif	H8	Corrosif
H2	Comburant	H9	Infectieux
H3-A	Facilement inflammable	H10	Toxique pour la reproduction
H3-B	Inflammable	H11	Mutagène
H4	Irritant	H12	Toxique
H5	Nocif	H13	Toxique par élimination
H6	toxique	H14	Ecotoxique
H7	Cancérogène		

Tableau 4 Concentrations minimales et maximales en As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans les sédiments marins et continentaux recensées par Padox et Hennebert [12].

		Concentrations mg.kg ⁻¹ de sédiment sec							
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Sédiments marins	Minimum	0,09	3 10 ⁻³	1,00	2,00	0,01	1,00	5,00	1,54
	maximum	196	8,6	636	2 651	112	214	1 340	3 493
Sédiments continentaux	Minimum	0,01	2 10 ⁻³	0,05	0,11	0,002	0,02	0,02	0,01
	maximum	1 005	7 285	5 300	4 330	200	2 380	50 420	142 500

1.1.2 Réglementation nationale et internationale

Un régime d'autorisation/déclaration doit être entrepris pour les opérations de dragage et d'immersion (articles L.214-1 repris en juillet 2005). L'arrêté interministériel du 14/06/2000 encadre le prélèvement des échantillons, les paramètres à rechercher et les niveaux de contamination N1, N2 et S1 relatifs à la caractérisation de la qualité géochimique des sédiments. Il est complété par l'arrêté du 9 août 2006. La caractérisation reste limitée aux ETM (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) et aux PCB. Plus récemment l'arrêté du 23/12/2009 a défini des valeurs seuils pour les TBT tandis que les HAP ne disposent pas à l'heure actuelle de seuils mais seulement de valeurs de références (Tableaux 1-3):

- Pour des valeurs < N1 pour l'ensemble des paramètres de l'arrêté du 14/06/2000, l'opération de dragage et l'immersion des déblais est jugée neutre ou négligeable, bien que dans certains cas des investigations sur l'évaluation des risques pourront être menées;
- Entre N1 et N2: il est nécessaire de mener des investigations complémentaires;
- Pour des valeurs > N2, des investigations seront entreprises afin de connaître l'impact de l'opération de dragage. Il faut mener une étude spécifique portant sur la sensibilité du milieu aux substances concernées, avec au moins un test d'écotoxicité globale, une évaluation des impacts prévisibles sur le milieu et, le cas échéant, affiner le maillage des prélèvements.

La problématique du dragage et de gestion des sédiments contaminés se positionne sur la protection des milieux naturels, la volonté de privilégier les transports fluviaux, maritimes et la volonté de valoriser les déchets. Elle dépasse la problématique maritime, puisqu'il s'agit aussi de la gestion terrestre des sédiments et des filières de valorisation. La réglementation actuelle permet de prendre en compte la protection de la santé humaine et de l'environnement, en évitant l'immersion de sédiments contaminés. Cette dernière n'est cependant pas soumise à interdiction formelle: il est possible de claper en mer des sédiments dont certaines valeurs guides peuvent être dépassées selon les autorisations s'il s'agit de la solution la moins contraignante pour l'environnement (principe de la convention de Londres). De plus, la France est partie prenante dans de nombreuses conventions internationales pour la protection du milieu marin. L'observation systématique de contamination des écosystèmes aquatiques et des risques sanitaires encourus a permis l'émergence, depuis les années 1970, de réglementations et de lois qui ont considérablement limité les rejets anthropiques et favorisé la préservation des milieux :

- La convention MARPOL 1973/1978 sur la prévention des pollutions batelières (notamment les rejets en mer, dégazage des hydrocarbures);
- La convention d'Oslo et de Paris (1974 et 1978) sur la protection de l'Atlantique Nord-Est
- La convention de Barcelone (1976) pour la préservation de la méditerranéen.
- La convention OSPAR sur la coopération internationale pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, 1992;
- La convention de Barcelone (1976) pour la protection et l'amélioration du milieu marin méditerranéen en vue d'un développement durable;
- La Directive Européenne 76/464/CEE cadre des actions prioritaires pour 132 substances (suite à leur toxicité, leur teneur dans les effluents et des quantités produites en Europe);
- La Directive Cadre sur l'Eau DCE (Directive 2000/60/CE) fixe d'ici 2015, l'atteinte d'un bon état des eaux de surfaces et souterraines sur base de critères écologiques et chimiques (annexe IX); Elle vise à donner une cohérence à l'ensemble de la législation pour une politique communautaire globale dans le domaine de l'eau. Elle définit un cadre pour la gestion et la protection des eaux par grand bassin hydrographique au plan européen avec une perspective de développement durable. Elle fixe des objectifs pour la préservation et la restauration des milieux ainsi que le retour au bon état écologique des milieux aquatiques d'ici 2015. Elle encadre la gestion de substances prioritaires (Hg, Cd, Pb et Ni) dont les rejets vers l'environnement doivent être stoppés.
- La Directive Cadre Stratégie Milieu Marin (DCSMM) du 17 juin 2008, cadre pour la protection et la restauration des écosystèmes marins européens (atteinte du bon état écologique des milieux aquatiques marins d'ici 2020).

Bien que ces lois aient permis l'élaboration de techniques moins polluantes, de systèmes de traitements et d'épuration des eaux ou encore l'interdiction de certaines substances, certains milieux aquatiques sont toujours fortement impactés par les activités et les rejets

anthropiques. C'est le cas de nombreux ports qui subissent depuis plusieurs décennies des rejets de divers contaminants qui ont pu s'accumuler dans les sédiments qui jouent alors le rôle de piège. Comme au cours du temps les conditions physico-chimiques sont susceptibles d'être modifiées, ces mêmes sédiments pourront constituer une source de contaminants pour la colonne d'eau et les organismes [13].

Liens utiles :

1. [Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement;](#)
2. [Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement ;](#)
3. [Office International de l'Eau / Directive Cadre sur l'Eau; Union européenne / Commission / DG Environnement;](#)
4. [Union européenne / Directive cadre dans le domaine de l'eau; Union européenne / WISE](#)

1.1.3 Prétraitements, traitements et principales filières de gestion à terre

Dans le cadre d'une meilleure gestion des sédiments, les filières de valorisation à terre nécessitent généralement des prétraitements afin de diminuer les volumes par déshydratation, séparation granulométrique ou séchage, rendant le matériau manipulable et simplifiant le transport [14,9,8]. Les principaux traitements et prétraitements réalisés sur les sédiments contaminés sont décrits dans le guide pour la gestion durable des déblais de dragage portuaires contaminés en France (Annexe XIV [9]). Ils peuvent être groupés par thèmes [2]:

- Les prétraitements, peu coûteux, préparent les sédiments pour le stockage, la valorisation ou le traitement. Ils conduisent généralement à la déshydratation des sédiments, par lagunage ou filtre-presses, ou à la séparation des fractions fines et sableuses par hydrocyclonnage.
- Les traitements biologiques adaptés à la dégradation des hydrocarbures sont écologiques et peu coûteux mais nécessitent des délais de plusieurs mois à plusieurs années.
- Les traitements physico-chimiques rassemblent les techniques basées sur des principes physico-chimiques [2], l'objectif étant de détruire, transformer ou inérer les contaminants; ils ont cependant des coûts élevés pouvant freiner les opérations de dragages, exemple :
 - Le traitement acide aux agents chélatants pour l'extraction des métaux lourds;
 - Le lessivage par action mécanique de l'eau pour lixivier les substances toxiques;
 - La flottation basée sur les différences de densité, le caractère hydrophobe ou hydrophile des solides et l'ajout d'additifs chimiques, permet de concentrer les contaminants;
 - La précipitation de certains contaminants par oxydation, après un ajustement du pH.
- Les techniques d'inertage consistent à empêcher l'action d'un contaminant sur l'environnement en évitant leur interaction avec le milieu extérieur.
 - L'inertage par désorption thermique (600°C) consiste à évaporer l'eau et oxyder la MON.

- L'incinération (800 à 1200°C) permet d'évaporer l'eau, de détruire la MO et d'oxyder les ETM. On obtient des graviers pouvant être vitrifiés et dans lesquels les ETM sont immobilisés. Cette technique est cependant très énergivore [2].
- L'immobilisation (partielle pour le Cr, Pb, Cd et Zn) désigne les techniques fixatrices de polluants à l'aide de liants, généralement utilisés pour les ciments et pouzzolanes.

Les filières envisagées de stockage ou de valorisation à terre des sédiments de dragage sont :

- La mise en installation de stockage de déchets dangereux (ISDD) et plus rarement en installation de stockage pour déchets non dangereux (ISDND);
- L'utilisation en couverture d'installation de stockage de déchets;
- Le remblaiement de carrière ou la valorisation pour la réalisation de travaux d'aménagement sous réserve de démontrer un impact environnemental acceptable;
- Le régalage sur terrain riverain, l'épandage sur parcelles agricoles (décret N°97-1133, 08/12/1997 et arrêté du 08/01/1998) pour les sédiments continentaux ou le dépôt à terre.
- La valorisation des sables non contaminés³ par commercialisation ou l'intégration dans des ouvrages (création de béton);
- La recharge de plage (avec des sédiments marins) associée d'une étude d'impact et d'une enquête publique en fonction de l'emprise des travaux (nécessité d'une déclaration d'intérêt général);
- La valorisation en milieu portuaire pour les sédiments marins (terre-pleins, quai), aménagement paysager pour les sédiments marins ou continentaux (butte paysagère);
- L'incorporation de sédiments dans la formulation de matériau de construction ou encore la valorisation en technique routière sous couvert d'une étude d'impact.

Dans les paragraphes suivants sont décrits quelques exemples de valorisation des sédiments dans le monde avec les avantages et les inconvénients ou points bloquants:

- En Norvège, depuis 1987, les sédiments du port de Trondheim ont été traités avec un mélange de liants hydrauliques, de cendres volantes, de silice et de ciment dans un dépôt confiné dont le suivi environnemental s'élève au total incluant le dragage et les ouvrages à plus de 41 M€ pour 10⁵ m³ [9].
- En Allemagne, la gestion des dragages du port d'Hambourg met en place un prétraitement par dessablage/hydrocyclonage. La fraction sableuse est valorisée en matériau de remblai ou de construction. La fraction fine polluée, déshydratée par lagunage, peut être valorisée de diverses manières selon les taux de contamination comme l'épandage en parc pour un coût de 15 à 20€ la tonne, l'utilisation en couche de recouvrement et remblai portuaires ou la formulation de briques [9]. L'acceptabilité par les citoyens n'est pour autant pas clairement établie pour ce type de matériau.
- En Belgique, des réductions des teneurs en TBT sur sédiments déposés ont été menés par un lavage chimique qui désorbe les TBT par augmentation du pH. En pilote, ce traitement n'assure la lixiviation que de 30% des TBT; l'emploi d'oxydants améliore le rendement mais génère des composés toxiques.
- En Wallonie, le procédé NOVOSOL® [2,15] consiste à inerte les métaux lourds par phosphatation et à oxyder les composés organiques par calcination, pour un coût

³ En général, la fraction sableuse est peu ou n'est pas contaminée (faible surface spécifique) et elle est facilement extractible par hydrocyclonage.

d'environ 75€ par tonne de sédiment sec [2]. La stabilisation des métaux [16] (Cd, Hg, Ni, Pb et Zn) a été évaluée par lixiviation en batch dans une solution de CH₃COOH 0,3 mol l⁻¹, L/S = 20 l/kg. L'Arsenic serait cependant plus facilement mobilisé après traitement [2,16].

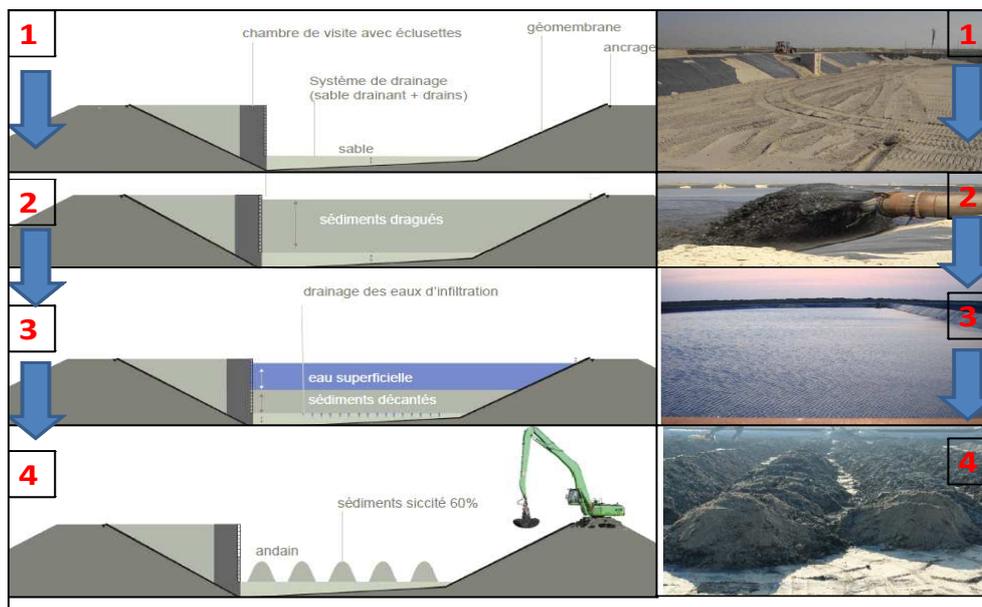


Figure 1 Schémas et photographies d'une installation de lagunage actif pour la déshydratation de sédiments non immergeables issus des dragages du Grand Port Maritime de Dunkerque (Source: ENVISAN)



Figure 2 Bassin de décantation, STEP et filtres presses de l'usine AMORA d'Anvers (Belgique) qui assure la déshydratation, par décantation, filtres-presses, et chaulage des sédiments de type B4 pour la valorisation en butte paysagère, paysagère, avec gestion des eaux de traitement et de stockage.

- Aux USA, le procédé CEMENT-LOCK convertit des matrices contaminées en matériau de construction. Les sédiments sont malaxés à 1400°C avec des additifs minéraux, 99% de la MO est oxydée en CO₂ et les métaux lourds sont retenus par interactions ioniques avec la matrice. Les gaz de combustion sont filtrés sur charbon actif pour récupération des métaux volatils type Hg. Le traitement diminue la lixiviation des métaux selon les protocoles américains (batch à l'acide acétique).
- En France, l'étude Sédimatériaux a suggéré que la séparation granulaire par hydrocyclonage ne permet pas toujours l'obtention de sables propres, que la bioremédiation effectuée lors du compostage atténue naturellement les concentrations en

⁴Selon la législation belge - type B ~ seuil N2 de l'arrêté du 9 août 2006

polluants organiques et que le ressuyage passif des sédiments permet la lixiviation des chlorures. L'utilisation de chaux et de liants permettrait de stabiliser partiellement le matériau, les tests de lixiviations normés soulignant des libérations importantes mais la combinaison 'bio-remédiation-chaux-liant' semblait ne libérer que de très faibles quantités de métaux et une fraction soluble minimale. Les filières envisageables pour les produits finaux sont le remblai de carrière, la création d'installation de stockage mono-spécifique, les produits de construction (incorporation dans des bétons), ou l'utilisation en sous-couche routière; aucun coût à la tonne n'ayant été défini pour ces filières.

- Le projet ANR SEDiGEST (GESTion durable des SEDiments de dragage des ports) a pour but de fournir les éléments méthodologiques nécessaires à la conduite d'une Evaluation des Risques Ecologiques (ERE) en lien avec la restauration de cavités terrestres proches du littoral à l'aide de sédiments portuaires. Cette filière s'adresse aux sédiments de niveau de contamination <N2 mais non immergeables en mer et dont la nature saline et réductrice impose la réalisation d'une ERE afin de vérifier l'absence d'impact sur la qualité des eaux souterraines et sur les écosystèmes limitrophes (cours d'eau, zones humides).
- Le projet SEDIMARD 83 avait pour objectif d'améliorer, dans une logique opérationnelle, la connaissance nécessaire à la gestion à terre de sédiments non immergeables (caractérisation, dangerosité, essais de traitements). Il produit une série de caractérisations et d'essais de traitements [17] sur une plate-forme pilote préindustrielle (8000 m²) anciennement installée au port de commerce de la Seyne sur Mer [9]. Le compostage a permis l'abattement des substances organiques et organo-staniques. Par contre, aucun traitement n'a limité la lixiviation de Cu. Seule la phosphatation a été en mesure d'inertiser Cu mais ce traitement a limité la dégradation des TBT.

1.2 Caractéristiques générales des sédiments

Les sédiments sont des matrices complexes et variables qui proviennent de l'érosion de particules en amont du bassin versant, d'apports atmosphériques et de divers rejets anthropiques. Caractérisés par de fortes teneurs en eau (jusqu'à 80%) [18], ils sont constitués d'un ensemble de particules minérales de nature et de tailles variées, de composés organiques mais aussi d'organismes vivants. Ils se composent d'éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, etc...) et d'ETM (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, etc...) dont la teneur est contrôlée par la nature géologique et géochimique du bassin versant et d'éventuels apports anthropiques. Ils peuvent contenir des contaminants organiques anthropiques (HAP, PCB, organostaniques..). L'activité des micro-organismes y contrôle de nombreux processus de la diagenèse précoce. La fraction grossière, de la taille des sables et des limons, est héritée des minéraux des roches les moins altérables à température et pression ordinaires comme le quartz ou, dans une moindre mesure, les feldspaths ou les micas. Les constituants les plus réactifs vis-à-vis des métaux sont les

argiles, les oxydes-hydroxydes, les carbonates, les sulfures/sulfates, les phosphates et la matière organique.

1.2.1 Granulométrie

Les analyses granulométriques réalisées sur les sédiments d'origine marine montrent de grandes variabilités pour les teneurs d'argile, de limon et de sable [12], les sédiments pouvant être très sableux comme très argileux. Ces proportions variables proviennent de différences entre les caractéristiques des bassins versants et des conditions hydrodynamiques, les particules les plus fines étant plus facilement transportées que les particules sableuses. Il est d'usage de séparer la fraction fine des sables car ces derniers sont la plupart du temps peu, voire pas contaminé en raison de leur faible surface spécifique et sont facilement valorisables.

1.2.2 Les principaux composants des sédiments

1.2.2.1 Les oxydes et les hydroxydes

Dans les sols ou les sédiments oxydés, les (hydr)oxydes d'Al, de Fe et de Mn précipitent et recouvrent les minéraux, remplissent les vides ou forment des nodules [19]. Du fait de leur grande surface spécifique et de leur surface à charge variable (Fig. 3), ils jouent un rôle important dans le comportement des ETM qui peuvent s'y adsorber ou co-précipiter. Les (hydr)oxydes amorphes présentent de plus grandes surfaces spécifiques que les minéraux bien cristallisés [20,5] impliquant un rôle important dans l'adsorption. La forme la plus abondante des (hydr)oxydes d'Al est la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Les (hydr)oxydes de Fe précipitent en général sous forme de ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{O}_7 \cdot \text{OH}(\text{H}_2\text{O})$) qui par déshydratation se retrouve sous des formes plus stables comme la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) ou l'hématite (Fe_2O_3). Les oxydes majoritaires de Mn sont la hollandite, la birnessite et la lithiophorite [21].

Les oxyhydroxydes étant amphotères, leur réactivité dépend fortement du pH [22]. A pH acide, les groupements OH se protonent en $-\text{OH}_2^+$, attirant les anions. A pH alcalins, les groupements OH se déprotonent en $-\text{O}^-$, attirant les cations. Le pH auquel la surface est neutre est le pH de point de charge nulle (pH_{PCN}). Par ailleurs, les réactions d'oxydo-réduction induites par la surface des oxydes influencent la spéciation de certains métaux, on peut citer par exemple la réduction du $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ par $\text{Mn}^{(\text{II})}$ à la surface des oxydes ou encore la réduction des sulfates [3].

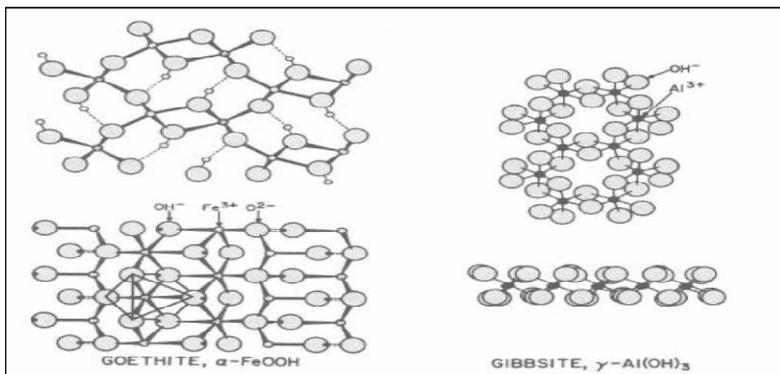


Figure 3 Schémas de structures d'oxydes [23](Sposito, 1989)

1.2.2.2 Les argiles

Il convient de distinguer les argiles granulométriques, appellation de la fraction fine ($\emptyset < 2 \mu\text{m}$), et les argiles minéralogiques faisant partie des phyllosilicates. Les deux sont souvent confondues car la fraction fine est en majorité constituée de minéraux argileux. Les teneurs en argile dans les sédiments peuvent parfois atteindre plus de 30% de la masse totale, c'est le cas des sédiments des canaux du nord de la France [12]. Les argiles possèdent un fort pouvoir d'immobilisation des ETM par leur grande surface spécifique et, en ce qui concerne les argiles de type 2:1, de leur forte capacité d'échange cationique (CEC). Ces dernières possèdent une charge négative de surface permanente provenant de substitutions isomorphiques au sein des feuillets, favorisant l'adsorption des ETM [24] quand la compétition avec les protons n'est pas trop forte. En bordure de feuillets, la discontinuité du réseau cristallin laisse place à des sites aluminols ($-\text{AlOH}$) et silanols ($-\text{SiOH}$) amphotères. Lorsque ces sites sont chargés négativement des complexes de sphère interne ou externe peuvent se former [25]. La réactivité des argiles, mesurée par leur CEC, varie dans l'ordre suivant: kaolinites < chlorites < illites < smectites < vermiculites (Source pour les sols).

1.2.2.3 Les carbonates

Dans les sédiments, les carbonates peuvent être exogènes (produits avant dépôt), ou endogènes (formés dans le dépôt). Il s'agit principalement de calcite et plus en profondeur on peut trouver de la rhodochrosite (MnCO_3) et de la sidérite (FeCO_3). Ces minéraux influencent fortement la mobilisation des ETM car étant généralement abondants, en particulier dans les sédiments marins, ils sont responsables de la capacité tampon des sédiments. Ils favorisent la fixation des ETM par plusieurs mécanismes comme la précipitation (exemple de la cérusite, PbCO_3 [3]), la co-précipitation, l'ad- et absorption ainsi que par substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (ex: Ca remplacé par Cd ou Cu) [26-28].

1.2.2.4 Les Sulfures

En conditions drainantes, les espèces de S inorganiques dominantes sont les sulfates bien qu'il puisse subsister des phases sulfures réfractaires à l'oxydation après plusieurs années d'aération dans les sédiments de dragage déposés à terre [1,29]. Plus en profondeur, en milieu anoxique, l'activité des bactéries sulfato-réductrices favorise la formation de sulfures [30] tels que la pyrite (Fig.4). Ces phases minérales réduites ont un rôle prépondérant dans la fixation des métaux tels que Cd, Cu, Ni, Pb, Zn [31-33]. Malgré l'abondance des sulfures de fer, Alloway (1995) indiquait que le fer présente moins d'affinité que certains métaux traces pour ce type de ligands. Il a décrit un ordre croissant d'affinité pour les sulfures: Ni > Zn > Cd > Pb > Cu et Hg [21].

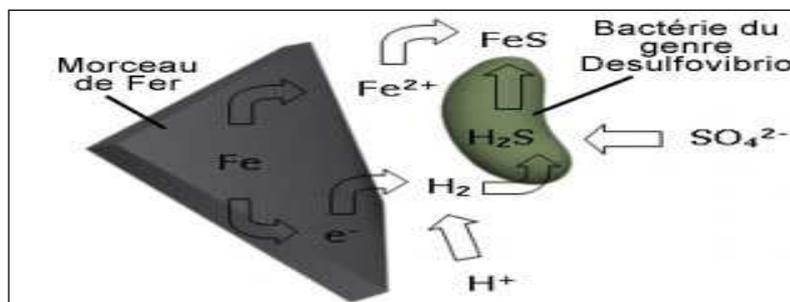


Figure 4 Réaction de réduction des sulfates en sulfures induit par l'activité de Desulfovibrio

1.2.2.5 Les phosphates

Dans les sédiments, les minéraux phosphatés sont généralement des fluoroapatites carbonatées ($Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$) et des hydroxyapatites ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Les minéraux phosphatés participent à l'immobilisation des métaux par co-précipitation ou adsorption. Pb par exemple peut rapidement précipiter sous forme de minéraux phosphatés [34,35] tels que la plumbogummite et la chloro-pyromorphite [3]. Les mécanismes régissant les réactions d'immobilisation des métaux (Cd, Cu et Zn) à la surface des phosphates ne sont pas totalement définis, quelques mécanismes ont été proposés comme l'échange ionique (en surface des hydroxyapatites), la complexation de surface ou la précipitation de phases amorphes ou cristallisées avec substitution du Ca par un métal [35].

1.2.2.6 La matière organique naturelle

En 1988, Buffle définit la MON pour désigner l'ensemble des matières organiques d'un écosystème autres que les organismes vivants et les composés organiques anthropiques [4]. La MON est le siège de réactions de dégradation et d'assimilation par le biota, elle constitue la matière première qui va subir de nombreuses réactions métaboliques pour élaborer de nouveaux composés organiques qui serviront à leur tour de substrat. De par ses propriétés, la MON possède généralement de nombreuses affinités avec les ETM [4,36] [37-39] qu'elle complexe selon les conditions, réduisant leur disponibilité. Ils peuvent cependant être libérés suite à la dégradation de la MON ou à un changement de pH. Le terme MOND désigne la MON Dissoute qui est la fraction de MON qui passe au travers de set de filtrations à 0,45µm. Majoritairement produite in situ par accumulation et dégradation, elle constitue la fraction la plus réactive du cycle du carbone [40] si bien qu'elle contrôle la spéciation et la biodisponibilité des ETM ainsi que leur toxicité. Ainsi plusieurs études ont décrit la complexation ou la fixation du Cu, Pb et Cd par la MON [41,42].

1.2.2.6.1 Composition et Propriétés de la MON

La MON observable dans l'environnement est un mélange complexe de composés aux propriétés diverses [43] dont plus de 70% ne sont pas identifiés. Du fait de nombreuses voies métaboliques et synthétiques, le nombre de composés constituant la MON peut être considéré comme infini [44]. La MON terrestre, essentiellement produite par les végétaux supérieurs, comporte une grande partie réfractaire à la dégradation (lignine et cellulose). La MON aquatique est, elle, produite majoritairement par les micro-organismes et le plancton, la contribution des plantes aquatiques et du macro-biota étant minoritaires [45]; elle est plus facilement biodégradée. Du fait des origines et des processus de production variés, la composition de la MON est très hétérogène, c'est un compartiment complexe et mal connu [46]. Il est possible de différencier les biopolymères, composés identifiables de structures simples, de faible poids moléculaire, dégradables facilement (acide aminés, lipides, polysaccharides, protéines [47]). Les biopolymères participent à des réactions de polymérisation et de condensation (formation de cycle aromatique) pour former les géopolymères, difficilement identifiables (humines, acides fulviques et humiques), très réactifs et riches en groupements fonctionnels. Les géopolymères constituent 70 à 90% de la MON selon les protocoles de caractérisation et de séparation. Ils peuvent être séparés en trois sous-groupes [48]:

1. Les acides humiques, solubles à pH alcalins;

2. les acides fulviques, solubles à tout pH;
3. Les humines, insolubles à tout pH.

La Fig.5 représente le modèle de Kleinhempel pour un géopolymère réfractaire [42]. Ce modèle représente théoriquement la complexité de la MON tant aux niveaux fonctionnels que structurels. La Fig.6 montre quelques caractéristiques générales des substances humiques (SH) [49]. Les groupements fonctionnels présents dans les SH sont des groupements carboxyle, alcool, phénol, amine, quinone, carbonyle, méthoxyle, thiol [46,50]. Les carboxyles représentent une proportion de plus de 50% des sites actifs [51] avec un pKa autour de 4,5; les phénoliques ont un pKa proche de 10. Ces groupements possèdent de fortes affinités pour les ETM et les protons [52] et il est primordial de les prendre en compte pour la spéciation des ETM.

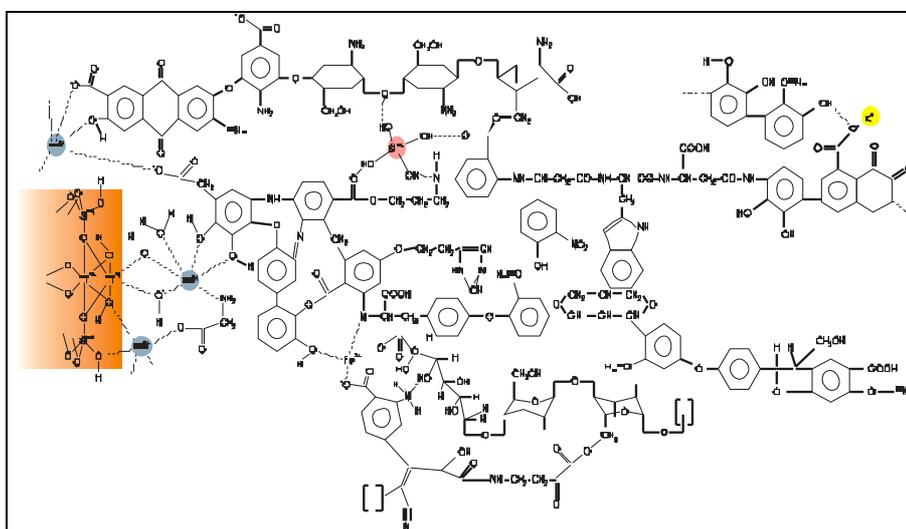


Figure 5 Modèle de Kleinhempel pour une matière organique pédogénique, en rouge argile adsorbée à la MON

Dans les sédiments ou les sols, la MON est en majeure partie associée à la fraction solide alors qu'une faible proportion se retrouve sous forme dissoute plus réactive et plus facilement mobilisable. La teneur en MON est variable selon les milieux, on peut retrouver des concentrations allant de 0,5% dans les sédiments sableux à plus de 90% dans les tourbières [48], la dégradation⁵ de la MON étant très lente en conditions anoxiques et hydromorphes [19]. Dans les sédiments fluviaux de la région Nord-Pas de Calais et en Belgique, plusieurs études ont constaté des teneurs massiques de l'ordre de 5 à 60%

⁵ Les temps de vie de la MON sont très variables, ils peuvent s'étendre d'une année à plus un siècle dans les sols (podzols, tourbières), les eaux souterraines et les sédiments.

[31,53,54,12]. Dans les sédiments marins méditerranéens français et espagnols, il a été enregistré des concentrations massiques allant de 0,5 à 20 % [55] et 2 à 40 % [56] respectivement.

Acide Fulvique		Acide Humique	
Acide Crénique	Acides apocréniques	Acides humiques bruns	Acides humiques gris
Jaune clair	Marron jaune	Marron foncé	Noir-gris
Augmentation du degré de polymérisation		→	
2 000	Augmentation de la masse molaire	→ 300 000	
45 %	Augmentation du taux de carbone	→ 62 %	
48 %	Diminution du taux d'oxygène	→ 30 %	
1400	Diminution de l'acidité	→ 500	
Diminution du degré de solubilité		→	

Figure 6 Caractéristiques des substances humiques de sols, la masse molaire et l'acidité sont en g mol^{-1} (Dalton) [46]

La MON est impliquée dans la structure, la texture des sols et des sédiments dragués. En effet, elle présente des associations étroites avec les oxydes et les argiles [57,58,3], formant en phase solide (i) des complexes macromoléculaires insolubles, des coagulats ou floculats, liés par des pontages opérés par des cations di- ou trivalents, (ii) des enrobages (coating) maintenus par adsorption autour des oxydes et argiles, (iii) des molécules piégées dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux. Ces processus sont contrôlés par la composition ionique de la solution, indépendamment du pH. Enfin, elle contribue de manière importante à la CEC du fait de ses groupes fonctionnels et de ses propriétés de surface [59]. La CEC de la MON augmente avec le degré d'humification, le pH [59] et le degré d'oxydation. Il est à noter que la CEC varie selon les méthodes d'isolement et de dosage de la MON.

1.2.2.6.2 Principales techniques de caractérisation de la MON

Plusieurs approches sont possibles pour caractériser la MON. Les techniques spectroscopiques seules ou couplées telles que l'IRTF, l'UV, la RMN, la fluorescence 3D et l'ESI-FTICR-MS (ElectroSpray Ionization - Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [60]) permettent la détection et la quantification de groupements fonctionnels ou la caractérisation d'une composition moléculaire. L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition atomique (CHNS), les extractions méthodologiques permettent de séparer les fractions humiques /fulviques, hydrophobes/ hydrophiles. Enfin, une approche par détermination des propriétés spécifiques, comme le dosage du nombre de sites

acides et complexants, peut apporter des informations sur le comportement de la MOND avec les ETM.

Dans cette étude seront utilisées les quantités de COD, de Carbone Organique Total (COT), d'acides humiques et fulviques, ainsi que les propriétés d'absorption dans le domaine de l'UV-visible observées par spectroscopie UV et matrices d'émission et d'excitation de fluorescence 3D (MEEF). La MOND a été séparée de la MON particulaire par l'utilisation d'un seuil de coupure à 0,45 μ m permettant d'éliminer toutes les particules d'une solution à l'exception de certains colloïdes [61]. Afin d'évaluer la contribution des colloïdes sur la mobilité des ETM, un autre seuil de coupure à 3Kda en filtration tangentielle (filtration sur tube centrifuge Vivaspin) a été utilisé sur quelques éluats.

1.3 Généralités sur les métaux

Dans l'environnement, les éléments traces métalliques sont ubiquistes, persistants et non biodégradables. Ils se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement, issus d'altérations physiques, chimiques des bassins versants mais aussi d'apports anthropiques divers. Les ETM regroupent les métaux (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb et Zn) ainsi que les métalloïdes (ex: As et Sb). Une partie des ETM sont des oligo-éléments indispensables au développement des organismes (ex: Cu, Cr, Fe, Mn, Se, Sn, Zn...) [62,63,45], mais lorsque leur concentration est trop élevée des phénomènes de toxicité peuvent être observés. D'autres métaux (Cd, Hg et Pb), non nécessaires au développement des organismes vivants, présentent des toxicités même à très faibles doses [45].

1.3.1 Cycle des ETM: Origines, transport, devenir, piégeage et remobilisation

La Fig.7 reprend l'ensemble des mécanismes contrôlant le cycle des ETM dans les milieux aquatiques côtiers. Les apports naturels d'ETM dans les écosystèmes aquatiques proviennent de l'altération des roches spécifiques à un bassin versant donné mais aussi de dépôts non spécifiques d'aérosols. Les apports anthropiques d'ETM sont nombreux et variés, on peut citer l'agriculture, les STEP, l'industrie minière et métallurgique, la combustion de

carburants riches en métaux, l'incinération des déchets ménagers et industriels... Ces ETM se retrouvent distribués sous formes particulières, dissoutes ou colloïdales où leur spéciation, dépendante de réactions bio-physico-chimiques⁶, va contrôler leur comportement [64]. En phase dissoute, la spéciation chimique d'un élément va être conditionnée par la présence de ligands organiques comme les substances humiques (AF et AH), par les métallothionéines, les acides carboxyliques simples, les exo-polysaccharides, ainsi que par des ligands inorganiques variés (Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ...).

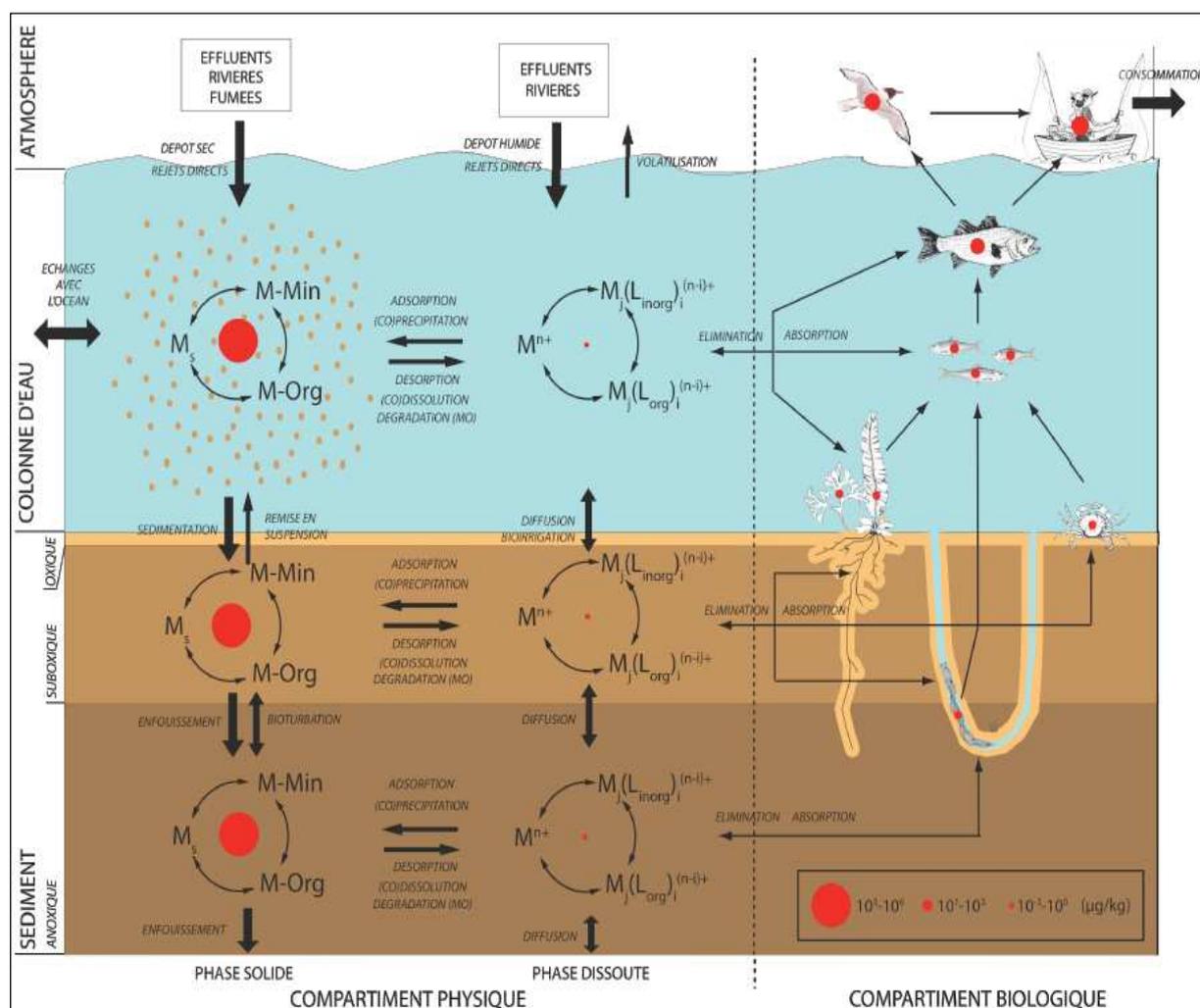


Figure 7 Cycle simplifié des ETM dans les milieux aquatiques côtiers. Distinction entre le compartiment physique solide (matières en suspension, particules sédimentaires), dissous (colonne d'eau et eau interstitielle) et le compartiment biologique (benthos, necton, avifaune et humain). Les cercles rouges indiquent la concentration des ETM dans les différents compartiments en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matière sèche ou de phase dissoute. M représente un ETM; M_s ; M-Min et M-org représentent les ETM sous forme solide, minérale ou organique en phase particulaire, respectivement; M^{n+} , $M_j(L_{\text{or}})_i^{(n-i)+}$ et $M_j(L_{\text{inorg}})_i^{(n-i)+}$ représentent les ETM libres ou complexés à un ligand organique et inorganique en solution respectivement [65].

⁶ Réactions contrôlées par les micro-organismes, le pH et l'Eh, la salinité, la composition géochimique de la phase dissoute

Les particules en suspensions, les colloïdes et les micro-organismes (phyto- et zooplancton) constituent la phase particulaire responsable d'une séquestration réversible des ETM. Les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, teneur en oxygène, salinité, teneur en carbone organique et inorganique, nature des ligands, la tailles des particules, etc...) ainsi que les constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles contrôlent fortement la spéciation des ETM [66-69]. De plus, il a été montré que la toxicité d'un métal dépend de sa spéciation et que la forme ionique libre (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) est une des formes les plus disponibles pour les organismes [70,18,71]. Une acidification de l'eau augmentera la biodisponibilité des ETM par compétition avec les protons et une baisse de la concentration en matière organique particulaire (MOP) et dissoute (MOD) favorisera les espèces libres des ETM par absence de complexation.

L'affinité des ETM pour la phase particulaire est forte, avec des concentrations supérieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles observées dans la phase dissoute [72,65]. Les particules en suspension sont transportées par les courants en fonction de leur taille pour se déposer par décantation à la surface des sédiments qui joueront le rôle de puits pour les contaminants, constituant le plus gros réservoir d'ETM des écosystèmes aquatiques.

1.3.2 Diagenèse Précoce

Le sédiment est après son dépôt le siège de nombreuses réactions et transformations biogéochimiques, principalement contrôlée par le benthos et l'activité microbienne, regroupées sous le terme de diagenèse précoce. Dès leur dépôt, les constituants du sédiment sont soumis à des réactions biogéochimiques et physiques qui conduisent le sédiment meuble vers une roche sédimentaire plus cohérente et compacte [73,18], c'est la diagenèse. La formation d'une roche sédimentaire solide se déroule sur une échelle de temps géologique, sous l'effet notamment de la compaction qui nécessite des pressions considérables, atteintes pour des profondeurs importantes, qui favorise le tassement des particules et l'expulsion de l'eau interstitielle.

La diagenèse précoce désigne les transformations des sédiments qui ont lieu à faible profondeur, donc à pression et températures peu élevées. Elle résulte de processus variés, notamment la compaction, la déshydratation, la dissolution, la cimentation, l'épigénisation et la métasomatose. Elle est conditionnée par des mécanismes physiques (diffusion, advection, mélange par bioturbation, remise en suspension, sédimentation, bio-irrigation (Fig.7), des

mécanismes chimiques (dissolution, complexation, sorption/désorption, précipitation) et bien sûr par les processus biotiques. Son moteur principal est en effet la dégradation de la matière organique du sédiment déposé, qui induit de forts gradients redox dans la colonne sédimentaire avec les modifications concomitantes de la spéciation des contaminants chimiques.

La minéralisation de la MON permet aux organismes d'assimiler les nutriments et l'énergie nécessaires à leur développement [73-75]. Le carbone organique joue le rôle de donneur d'électrons (ou réducteur), l'accepteur final (l'oxydant) est préférentiellement utilisé en fonction de sa biodisponibilité et sa capacité à libérer la plus grande quantité d'énergie libre. Le biota utilisera donc successivement les oxydants, au fur et à mesure de leur épuisement, par ordre de production d'énergie libre décroissante (Fig. 8). Cette succession en fonction de la profondeur est statistique. Les réactions peuvent ne pas suivre cet ordre, en raison de l'existence d'un ensemble de microenvironnements aux conditions redox contrôlées par les différentes populations bactériennes [76,77]. Par ailleurs, des réactions d'oxydo-réduction dites 'secondaires' peuvent se produire entre les produits des réactions primaires, par exemple l'oxydation de H_2S par $Fe(OH)_3$. L'augmentation des espèces dissoutes (ex: HCO_3^- et de H_2S) résultante de ces réactions peut induire la précipitation d'espèces carbonatées (ex: calcite, dolomite, carbonate de fer et de plomb) ou sulfurées (ex: pyrite) dans la phase solide du sédiment.

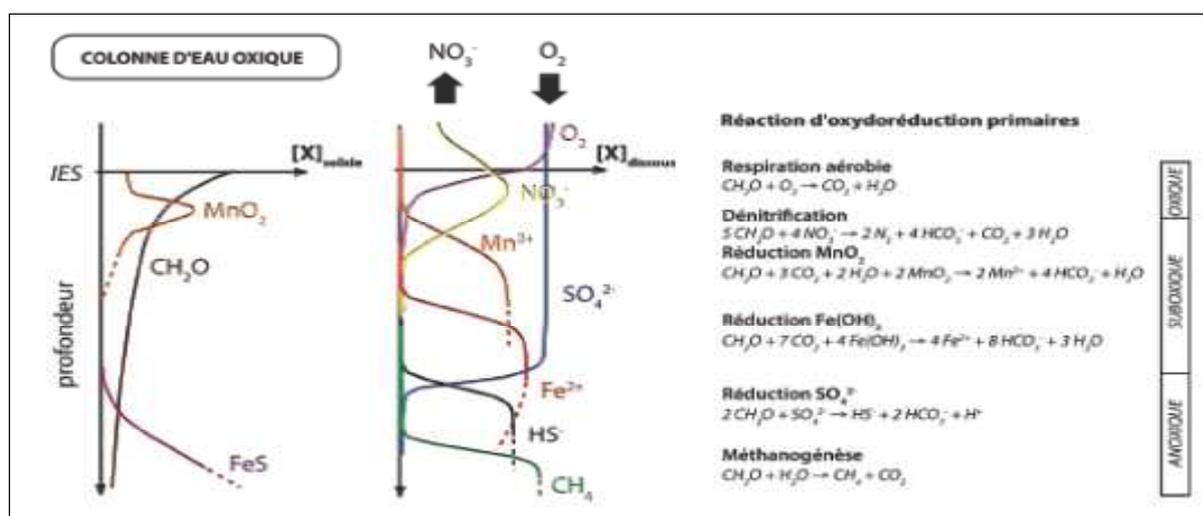


Figure 8 Réactions d'oxydo-réduction primaires et profils diagenétiques rencontrés dans les eaux interstitielles et les sédiments. CH_2O représente la matière organique et les flèches montrent les flux diffusifs à l'interface eau-sédiment [65]

1.3.3 Conséquence de la diagenèse précoce sur la mobilité des ETM

La distribution des ETM, entre phase solide et phase liquide, influence directement leur mobilité. Cette distribution est liée à la fois aux conditions physico-chimiques du milieu, à la composition de la phase dissoute et solide, modifiées par l'activité du biota lors de la diagenèse précoce, et aux propriétés intrinsèques des ETM: degré d'oxydation, solubilité, affinité pour les autres éléments et les différentes phases porteuses. Dans la couche oxygène des sédiments, la plupart des ETM sont associés à la phase solide par adsorption et co-précipitation avec les (hydr)oxydes de Mn et Fe [78,65]. Dans les horizons suboxygènes, plus profonds, la réduction des oxydes libère dans l'eau interstitielle Mn, Fe et les ETM initialement associés dont la mobilité est ainsi accrue. Dans des conditions anoxiques et réductrices, la production de minéraux sulfurés [30] va cependant rendre les ETM peu solubles [79-83,68] car la plupart présentent de fortes affinités pour ces phases [65,84,85,32,54,33], par adsorption de surface, inclusion ou co-précipitation sous forme de sels métalliques sulfurés [86]. Le Cr est par contre un élément qui ne possède pas d'affinité particulière pour ces minéraux [85]. Au contraire de la pyrite stable et réfractaire [87], certains sulfures néoformés sont mal cristallisés, instables et facilement réoxydables; ils sont regroupés sous le terme "acid volatile sulphides" (AVS) [88,89] et peuvent induire une acidification rapide lorsqu'ils sont oxydés. Sur l'ensemble de la colonne sédimentaire, les ETM initialement immobilisés par complexation à la MOP sont également libérés dans l'eau interstitielle quand celle-ci est minéralisée.

1.4 Comportement environnemental à long terme des sédiments gérés à terre

1.4.1 Mécanismes d'interactions des métaux avec les constituants de la matrice sédimentaire

Les principaux processus responsables du devenir et de la mobilité des ETM dans les sols et les sédiments sont représentés dans la Fig.9. Il s'agit de l'échange ionique, l'adsorption sur les phases minérales porteuses, la complexation avec la matière organique particulaire ou dissoute ainsi que les réactions de précipitation/copréciptation et de dissolution de minéraux.

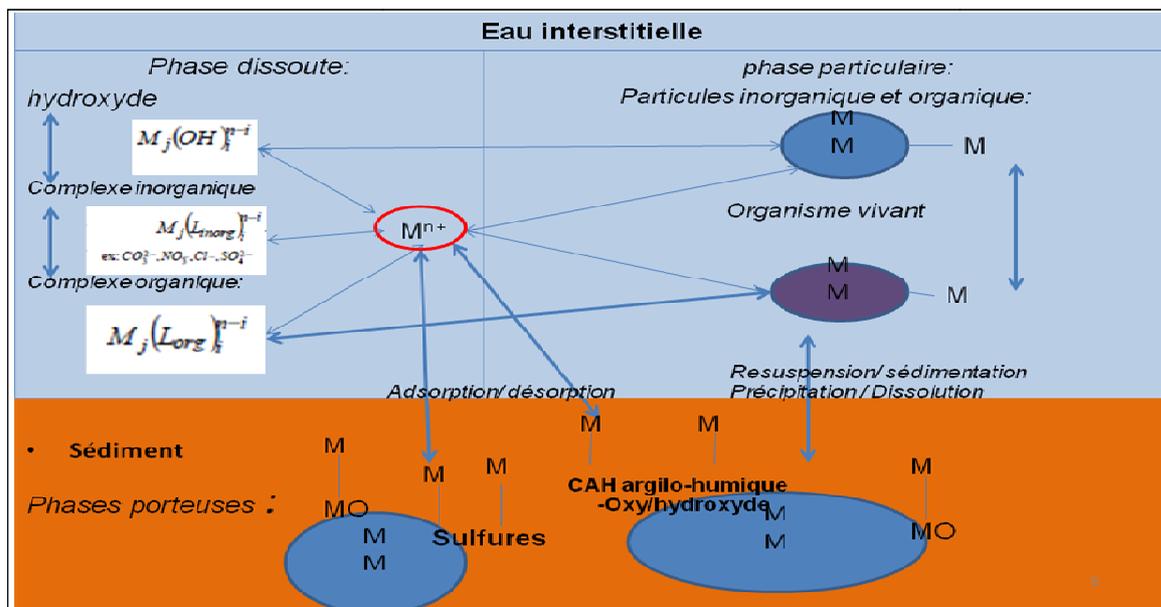


Figure 9 Principaux mécanismes responsables du devenir et de la mobilité des ETM à l'interface solide-liquide. M^{n+} , $M_j(\text{Lor})_i^{(n+i)+}$ et $M_j(\text{Linorg})_i^{(n+i)+}$ représente les ETM libres ou complexés à un ligand organique et inorganique en solution respectivement. M représente les ETM retenus à la surface par adsorption, complexation, précipitation ou encore les ETM internalisés dans la phase particulaire, solide ou dans les organismes vivants.

1.4.1.1 Adsorption non-spécifique et adsorption spécifique

L'adsorption non spécifique intervient en surface des sites acides de la matière organique ainsi qu'en surface de la charge négative permanente des argiles. Les forces de Van der Waals et coulombiennes attirent les cations présents en solution vers les charges négatives du solide qui sont alors compensées par une quantité équivalente de contre-cations [25]. Si le contre-cation ne forme pas de liaison covalente avec la surface, il forme un complexe de sphère externe [25,90]. Cette adsorption réversible connue sur le terme d'échange cationique est essentiellement contrôlée par la diffusion, la stœchiométrie et l'affinité des ions pour la surface solide. Malgré le caractère non spécifique de l'échange ionique, il existe une certaine sélectivité en fonction de la valence des éléments ainsi que du degré d'hydratation du complexe de sphère externe. La théorie de la double couche [91] montre que la surface présente une affinité d'autant plus grande pour des ions que ceux-ci sont plus fortement chargés et de faible rayon d'hydratation [92,25]. La faculté d'un solide à retenir des cations par adsorption est déterminée par la mesure de la CEC, elle résulte de l'ensemble des charges négatives de surfaces du solide. L'échange ionique est souvent présenté comme le processus d'adsorption principal pour les argiles [93]. Les argiles et la MON contribue fortement à la CEC du sédiment, les argiles étant peu influencées par une augmentation de pH contrairement aux charges variables de la MON.

L'adsorption spécifique correspond à la formation de liaisons partiellement covalentes avec des ligands de surface, constituant un complexe de sphère interne. Il est considéré comme une adsorption spécifique [23,94] puisque la formation des liaisons covalentes dépend des configurations électroniques de l'ion complexé et des groupements de surface [25]. Cette adsorption, aussi dénommée complexation, dépend également du pH et de l'hydrolyse des métaux [95]. Elle se produit à la surface des (hydr)oxydes [96,97], à la surface et sur les sites de bord de feuillets des argiles, sur les substances humiques. La capacité de sorption des oxydes de fer est variable et dépend de leur degré de cristallinité, des impuretés associées, de la présence d'éléments co-précipités et de leur degré d'altération [98].

Les groupements fonctionnels des substances humiques se comportant comme des ligands complexant [41] sont principalement les groupements acide carboxylique (-COOH), hydroxyle (-OH), thiol (-SH) et les groupements basique de type amine (-NH₂), carbonyle (C=O), alcool (-OH) et thioéther (S-OR).

1.4.1.2 Précipitation et co-précipitation

Il est souvent décrit que les réactions de coprécipitation/précipitation font partie des principaux processus de rétention des ETM dans la phase solide [23]. Ces réactions peuvent se dérouler soit à la surface des phases solides, soit dans la phase aqueuse du milieu, se traduisant respectivement par un accroissement de la surface du solide ou par la formation d'un nouveau solide. Dans les milieux naturels, les métaux sont susceptibles de précipiter sous forme de carbonates, d'oxydes, d'hydroxydes, de phosphates ou en encore de sulfures. Cd, par exemple, peut précipiter en otavite (CdCO₃) à pH élevé et en CdS en conditions réductrices [21]. Dans les sols, Pb peut être contrôlé à pH élevé par des phosphates peu solubles (pyromorphite). Zn, à l'exception de la franklinite (ZnFe₂O₄), est moins soluble quand il est adsorbé que sous forme minérale. Mn est contrôlé par la pyrolusite (MnO₂) en conditions oxydantes et la manganite (MnO(OH)) en conditions plus réductrices [3]. S'agissant de coprécipitation, lorsque des alumino-silicates précipitent il peut y avoir incorporation de Zn dans les structures à la place d'Al. De même, Pb peut précipiter dans les oxydes de Mn, les illites, les smectites et la MON [23].

1.4.2 Approche empirique de l'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permettent de formuler une description mathématique qui relie la concentration d'un élément donné en solution à sa concentration dans la phase solide par un coefficient de partage solide-liquide K_d , sans référence aux mécanismes impliqués [21]. Le coefficient de partage obtenu dépend des paramètres physico-chimiques, de la nature de la phase solide sol ou sédiment, de sa texture ainsi que de la teneur en MON. Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont couramment utilisés pour décrire l'adsorption des ions sur les matrices solides [99], bien qu'ils aient été initialement conçus pour décrire l'adsorption des gaz à la surface des solides et qu'il existe d'autres modèles pour décrire la sorption des métaux selon l'interaction mis en jeu [20,100]. Si les K_d sont des paramètres très utiles et faciles à obtenir, l'utilisation d'isothermes ne peut donner des résultats entièrement satisfaisants à cause des différents processus de sorption spécifiques selon les métaux impliqués [21,101]: les réactions de précipitation sont par exemple intégrées en tant qu'adsorption. Bien que les modèles produits par les isothermes puissent décrire les données expérimentales, ils sont insuffisants pour comparer entre elles différents types de matrices de sols ou de sédiments car aucune approche mécanistique n'est prise en compte.

D'un point de vue cinétique, la plupart des réactions de sorption se déroulent en quelques heures, bien que certaines réactions ioniques soient instantanées et que d'autres puissent s'étendre sur plus d'une année. La désorption peut présenter des cinétiques plus lentes qui confèrent une irréversibilité apparente ou une hystérésis [102,103]. Cependant, pour des temps de contact suffisamment long, la désorption peut correspondre à la réversibilité de l'adsorption [104]. Concernant la MON, on observe des désorptions rapides associées aux éléments labiles ainsi que des réactions lentes rendant les éléments considérés moins disponibles [105].

1.4.3 Facteurs influençant la spéciation, la libération des métaux et les interactions à l'interface solide-liquide

1.4.3.1 Influence du pH et Eh

De nombreuses études se sont intéressées à la relation entre le pH et la lixiviation des métaux dans les sédiments, sols et eaux naturelles [45,106,3,1,5,107]. Le pH est contrôlé par la capacité tampon du milieu et par l'activité biologique. En général, une augmentation du pH favorise l'adsorption des métaux et une augmentation de la CEC alors qu'une diminution entraîne la solubilisation des métaux par effet de compétition avec les protons et la dissolution

de phases porteuses. Pour les sédiments de dragage, Serpaud et al. (1994) montrent que l'augmentation du pH de 5 à 8 induit une augmentation de l'adsorption de Cu, Cd et Zn [20]. Lors et al.(2004) [30] montrent qu'une acidification peut augmenter d'un facteur 10 la lixiviation de Zn et Cd.

Le Eh est en partie contrôlé par le degré d'aération et la capacité de drainage du matériau. La minéralisation de la MON par le biota associée à la production de CO₂ développe des conditions réductrices. Les conditions redox influencent significativement la solubilité de certains métaux (ex: Fe, Mn et Cr) qui sont plus mobiles sous leur forme réduite. De plus, les conditions redox influencent la précipitation ou la dissolution de phases minérales, et donc la remise en solution des ions adsorbés ou coprécipités [108]. Avec l'augmentation du Eh, les sulfures vont progressivement s'oxyder libérant des éléments potentiellement toxiques (As, Zn, Cd, Pb) qui étaient associés à ces phases. Ces conditions oxydantes favorisent également la néoformation de phases secondaires, avec lesquelles des contaminants peuvent coprécipiter ou s'adsorber [109,29,33,110,31]. Certaines de ces phases secondaires comme les (hydr)oxydes amorphes de fer et d'aluminium peuvent présenter de grandes surfaces spécifiques et jouer un rôle important dans les processus de rétention des métaux (ex: Pb) [5,111] et métalloïdes (ex: As). Cependant ces néoformations sont moins stables que les phases initiales (sulfures), impliquant une plus forte solubilité [112].

1.4.3.2 Influence des cycles oxydation/réduction et variations saisonnières

Les dépôts de sédiments ou la valorisation en butte paysagère entraînent une mise en contact avec l'atmosphère et donc une oxydation de certaines phases minérales [109] initialement réduites [3,109], ainsi que la percolation des eaux de pluies susceptibles d'entraîner les éléments solubles ou particulaires. Ces lixiviations sont des vecteurs potentiels de contamination des aquifères en profondeur. Des études soulignent le rôle prépondérant des variations climatiques sur la mobilisation des métaux [54]. En période estivale, la nappe phréatique et le taux d'humidité dans le matériau baisse, il y a donc désaturation et oxydation. L'été est suivi de périodes plus fraîches, accompagnées de pluies plus abondantes qui peuvent entraîner la mobilisation des métaux (Zn et Cd) vers l'aquifère [3]. L'effet de la variation de température sur l'adsorption n'est pas très significatif [20], mais celle-ci joue un rôle indirect sur l'adsorption par l'intermédiaire de l'activité biologique qui produit des substances acides et complexantes. Par exemple, la température influence l'activité d'organismes capables de réguler les conditions redox, tels que *Thiobacillus* qui a un optimum d'activité à 32°C et une inhibition de son activité vers 5°C [113,114].

1.4.3.3 Influence du calcium

Le Ca entre en jeu dans la force ionique qui stabilise les fractions colloïdales, et joue un rôle prépondérant dans les réactions d'échanges ioniques, favorisant la remobilisation des ETM par effet de compétition pour les sites de surface [115,116]. Par ailleurs, Ca^{2+} en solution déplace les équilibres thermodynamiques de la calcite: une eau riche en Ca^{2+} en contact avec l'atmosphère va favoriser la précipitation de carbonates, et donc la rétention des métaux.

1.4.3.4 Influence de l'activité bactérienne

Lorsqu'un sédiment anoxique devient progressivement oxique, l'activité bactérienne est modifiée. Des études récentes montrent le rôle des bactéries indigènes dans les sédiments de dragage [30,117] sur la lixiviation des métaux en se plaçant en conditions biotiques et abiotiques à différent pH. Leurs résultats suggèrent que la lixiviation de Zn et Cd est plus importante en conditions biotiques qu'en conditions abiotiques et que seule une faible fraction de ces métaux serait lixiviée par oxydation chimique seule. L'implication de bactéries acidophiles oxydant les sulfures telles qu'*Acidiferrobacter Thiooxidans* dans ces processus a été clairement mise en évidence [30]. En effet, la population de ces bactéries croît rapidement après quelques temps lors des expériences de remise en suspension, au détriment des populations sulfato-réductrices. De plus, en conditions biotiques Cu est moins lixivié qu'en abiotique car il est complexé à la MON [30]. En conditions abiotiques, une forte lixiviation de Cu et de COD est observable [30], mettant en évidence la forte association entre la MON et le Cu. Certaines études montrent que la bio-lixiviation par les bactéries oxydant les sulfures semble être une technique prometteuse pour remobiliser les ETM des sédiments contaminés [118].

1.4.3.5 Influence du transport colloïdal

Les espèces métalliques dissoutes et le transfert en solution constituent le principal vecteur de transport de la plupart des contaminants vers les horizons plus profonds et les eaux souterraines. Cependant des polluants jugés peu solubles sont parfois détectés dans les eaux souterraines à des concentrations bien supérieures à celles calculées par leur solubilité. Le mécanisme qui expliquerait ces trop fortes solubilités apparentes fait appel à la notion de transport colloïdal [3,51]. Les colloïdes sont caractérisés par de petites tailles allant généralement du nanomètre à 1 μm , par des vitesses de sédimentation très faibles ($<10^{-2}$ m/s) ainsi que par une charge de surface globalement négative et une grande surface spécifique, d'où la forte réactivité de ces particules. Ils peuvent se former par précipitation lorsque la

solution est sursaturée vis-à-vis des phases minérales considérées, mais ils peuvent aussi provenir de dissolution partielle, de défloculation ou de détachement de la matrice solide. Ils sont de nature minérale (oxyhydroxydes, argiles...) ou organique (acides fulviques et humiques). Le pH, la composition de la solution et la charge des colloïdes vont influencer l'état de dispersion des colloïdes. Lorsque le pH augmente, les charges négatives à la surface des particules entraînent des répulsions électrostatiques et provoquent un départ colloïdal [57], favorisé par une faible force ionique et la présence d'ions monovalents. A l'inverse, les ions di- ou trivalents participent à la coagulation des colloïdes par pontage ainsi qu'à la réduction de leur charge [119]. Le transfert s'effectue dans des pores saturés en eau, et le régime hydrique est un facteur majeur du transfert puisqu'il a été observé une augmentation de remobilisation colloïdale après des périodes sèches. D'autres facteurs comme la capacité drainante du sol et le taux d'oxygénation influencent le transport colloïdal [120]. Les oxydes de fer en revêtement autour de quartz ont la capacité de retenir des colloïdes argileux en milieu oxydant. La matière organique particulaire de type acide humique [121] chargée négativement limiterait aussi le transfert de composants chargés positivement, bien que sa minéralisation soit susceptible d'abaisser le potentiel redox et donc d'entraîner la dissolution des oxydes.

1.4.4 Méthodes d'étude du comportement environnemental à long terme des sédiments

Ce qui précède montre que l'évaluation du comportement environnemental à long terme selon l'usage et les *scénarii* envisagés est devenue indispensable afin de préserver les écosystèmes et indirectement l'homme. L'évaluation environnementale repose sur:

1. la caractérisation physico-chimique des sédiments (pH, teneur en eau, granulométrie, minéralogie, composition élémentaire);
2. la caractérisation en laboratoire des facteurs et des mécanismes influençant la lixiviation des contaminants présents dans les sédiments (extractions sélectives, test de lixiviation statique batch ou dynamique en colonne de percolation);
3. l'étude des cinétiques de relargage des contaminants à une échelle temporelle plus grande, comme le suivi de sédiments placés en lysimètre reproduisant ou non un scénario de valorisation ou l'étude de cinétiques de relargage des contaminants et la caractérisation des matériaux à l'échelle de sites réels (sites de dépôt, pilotes expérimentaux de valorisation des sédiments);

4. la modélisation des données expérimentales afin de mieux préciser les mécanismes entraînant la lixiviation des polluants;
5. l'apport d'éléments de réponses pour d'aide à la décision dans le cadre de la gestion à terre des sédiments pollués.

Les sédiments étudiés en laboratoire, en lysimètre ou sur site sont qualifiés de '*source*' puisqu'ils peuvent libérer des substances polluantes, les voies de transport (ruissellement, infiltration, dispersion aérienne...) sont appelées '*vecteur*'. Le '*terme source*' est la conjonction de la source et des vecteurs qui s'appréhendent par différents tests en laboratoire (essais de lixiviation en batch ou en colonnes, des extractions sélectives, des analyses spectroscopiques....).

Les dépôts ou les valorisations de sédiments sont soumis aux intempéries qui vont progressivement lixivier les ETM qui risquent de migrer vers les nappes phréatiques. Ce risque de contamination des eaux est complexe à estimer car la quantité lixiviable est généralement estimée à partir de calculs théoriques basés sur les teneurs totales en polluants ou par la réalisation de tests de lixiviation en laboratoire, approches qui ne prennent en compte ni l'ensemble des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la mobilité des polluants, comme la mobilisation ou l'immobilisation colloïdale, ni la spéciation des contaminants qui détermine les vitesses de désorption et le degré de toxicité pour les organismes vivants. Un des objectifs principaux dans la gestion au long terme est donc de connaître les mécanismes responsables de la mobilité des polluants (abordés par modélisation) afin d'évaluer les quantités qui seront lixiviées dans le temps et l'espace.

La complexité de la matrice et les faibles concentrations en contaminants nécessitent la combinaison de plusieurs types de tests et des modélisations pour décrire l'ensemble des propriétés du matériau soumis à lixiviation [122]. Les tests de lixiviation en laboratoire permettent d'estimer le potentiel de remobilisation des polluants en testant un paramètre après l'autre, ou plusieurs paramètres à la fois. Ainsi des essais statiques en batch permettront d'évaluer l'influence du pH (XP CEN/TS 14429), du rapport liquide/solide (L/S), du temps de contact et de la diffusion. Les essais dynamiques en colonne apportent des informations sur les cinétiques de transfert. Ces essais ne représenteront pas forcément de façon exacte l'évolution au cours du temps des paramètres physico-chimiques dans un scénario de valorisation ou un dépôt, mais ils permettent de mieux évaluer le comportement du matériau. Les analyses de type DRX ou μ -FRX, qui permettent la détermination des phases minérales bien cristallisées et de leur environnement chimique, couplées à des extractions sélectives apportent de nombreuses informations sur la réactivité du matériau et sur la distribution des

contaminants entre les phases solides après divers traitements (séchage, dessalage du matériau, dépôt soumis aux conditions atmosphériques...) et différentes lixiviations.

Pour valider les hypothèses émises sur les processus de relargage des éléments et réaliser des prédictions, des modèles couplés chimie-transport (CHESS-HYTEC [93,114], PHREEQ-C [123,124] ou LEACHXS-ORCHESTRA [125,5]) sont généralement utilisés.

1.5 Modélisation hydrogéochimique

1.5.1 Objectifs et principes

La modélisation répond à deux objectifs:

1. la **prédiction du comportement** à la lixiviation : la modélisation simule et extrapole les résultats des essais de laboratoire aux conditions du stockage ou de valorisation, un calage du modèle doit être effectuée pour s'assurer de la fiabilité de la prédiction,
2. la **validation d'hypothèses**: la simulation adéquate des résultats expérimentaux permet de valider les hypothèses sur lesquelles se base le modèle.

La mobilisation des ETM et leur répartition dans les différents compartiments de l'environnement mettant en jeu à la fois des phénomènes de transport (convection, diffusion, dispersion) et des réactions chimiques (précipitation/dissolution, adsorption/désorption...), la modélisation du terme Source ne peut s'effectuer qu'avec un couplage entre un modèle géochimique et un modèle de transport.

1.5.1.1 Modèle géochimique

Il calcule la spéciation des différents éléments d'un état initial vers un état de quasi-équilibre thermodynamique. Les calculs se réfèrent aux bilans de masse (conservation de la matière) et de charge (électroneutralité), aux lois d'action de masse (modèle à l'équilibre) et à des lois de cinétiques réactionnelles.

1.5.1.1.1 Conservation de la matière et lois d'action de masse

Dans un système fermé, selon la loi de Lavoisier, la masse totale des produits est égale à la masse totale des réactifs consommés. Les modèles "à l'équilibre" considèrent le système à l'équilibre thermodynamique en répartissant les éléments entre les espèces solides, liquides ou gazeuses. Les lois d'actions de masse représentent la relation entre les quantités de réactifs et les produits issue des réactions:

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_{es}} [C_i]^{\alpha_{ji}}$$

Avec K_j , constante thermodynamique de la relation j ; N_{es} , nombre d'espèces chimiques dans la réaction; $[C_i]$, activité de l'espèce C_i ; α_{ji} , coefficient stœchiométrique de l'espèce C_i . Les lixiviats ou les solutions provenant des déchets étant généralement concentrés en solutés, il est nécessaire de considérer les activités des espèces ioniques plutôt que leurs concentrations [126].

1.5.1.1.2 L'électroneutralité

Elle est nécessaire à la validité d'une solution, que ce soit pour des résultats d'analyses chimiques d'échantillons liquides ou pour des résultats de modélisation.

1.5.1.1.3 Cinétique de dissolution et de précipitation et indice de saturation

Les codes géochimiques intègrent des cinétiques de précipitation et de dissolution selon le sens défini par l'indice de saturation SI:

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

Avec IAP, produit d'activité ionique; K_i , produit de solubilité du minéral i ou constante de dissociation de la molécule i ; le produit d'activité ionique étant lui-même défini par:

$$IAP = \left(a_i \prod_m a_m^{C_{m,i}} \right)$$

Avec a_i et a_m , activités des espèces i et m ; $C_{m,i}$: coefficients stœchiométriques de l'espèce m en réaction (positif pour les réactifs et négatif pour les produits) pour une molécule de l'espèce i ; M : nombre d'espèces en réaction.

1.5.1.2 Modèle de transport

Les sédiments stockés ou valorisés (en butte paysagère, sous couche routière...) sont des milieux poreux où les transferts de matière se font principalement en solution aqueuse, par diffusion (mouvement brownien), convection et dispersion (transport par flux de la solution).

1.5.1.2.1 Transport par diffusion

La diffusion est décrite par la première loi de Fick reliant le flux d'une espèce à son gradient de concentration:

$$F = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

Avec D, coefficient de diffusion dans l'eau; F, flux de l'espèce en solution; C, concentration de l'espèce en solution. Lorsque l'équation est reliée au bilan de masse sur un volume élémentaire en considérant D indépendant des concentrations, c'est la seconde loi de Fick décrit par:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

Il est nécessaire de prendre en compte le fait que tout élément en solution doit contourner les particules ou grains qui composent le milieu poreux, ce qui allonge le transport. Un coefficient de diffusion effectif (D_e) est donc utilisé, il est établi par le comportement de traceurs conservatifs comme les chlorures [127], peu réactifs dans les tests de percolation dynamique.

1.5.1.2.2 Transport par convection

Les solutés sont entraînés par le flux d'eau, c'est le transport par convection. En milieu poreux, le trajet de la solution se fait suivants différents chemins préférentiels pour contourner les particules solides. Il en résulte un étalement dans le temps du transport des solutés car différents temps de séjour dans le milieu sont observés, c'est la dispersion cinématique ou longitudinale. Dans les modèles, le transport par convection-dispersion est généralement décrit par l'équation suivante:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{-v \cdot \Delta C_i}_{\text{terme_convectif}} + \underbrace{D_L \cdot \nabla^2 C_i}_{\text{terme_dispersif}} \quad (A)$$

Avec v , vitesse d'advection; D_L , coefficient de dispersion longitudinale; Δ , gradient; ∇^2 , opérateur de Laplace. On peut généralement regrouper la dispersion et la diffusion sous un terme de dispersion globale, car les équations ont des descriptions similaires:

$$D_g = D_e + D_L$$

Avec D_g , coefficient de dispersion global. Contrairement à la diffusion moléculaire, le coefficient de dispersion varie avec les conditions hydrodynamiques, il est proportionnel à la vitesse d'écoulement [126]:

$$D_L = \alpha \cdot |v| \quad (B)$$

Avec α , dispersivité du milieu poreux.

L'écoulement en milieu poreux est décrit par la loi de Darcy généralisée aux milieux non saturés:

$$\mathbf{q} = -K(\theta) \cdot \mathbf{grad}(H)$$

Avec \mathbf{q} , vitesse de Darcy (flux surfacique); $K(\theta)$, conductivité hydraulique à la teneur en eau θ ; H , potentiel total.

1.5.1.3 Couplage chimie/transport:

Il est effectué suivant la relation:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{-v \cdot \mathbf{grad} C_i}_{\text{terme_convectif}} + \underbrace{D_d \cdot \nabla^2 C_i}_{\text{terme_dispersif}} + \underbrace{\sum R_i}_{\text{terme_source}}$$

Avec R_i , vitesse de réaction de l'espèce i

Des problèmes de convergence peuvent se poser lors de la résolution des systèmes d'équation chimie et transport, c'est pourquoi les deux systèmes sont résolus séparément et le couplage se fait par intégration de chaque système selon un calcul par itération: (1) calcul de la chimie, produisant une composition en solutés, (2) calcul du transport, déplaçant les solutés dans un nouveau milieu, (3) calcul du transport à partir de la chimie (réitération des calculs de la chimie, etc...) Dans certains modèles, l'hypothèse de l'équilibre local considère que les réactions chimiques sont instantanées et donc la cinétique réactionnelle devient négligeable face aux transferts de masse.

2 Matériels et méthodes

Dans ce chapitre sont décrits les sédiments étudiés, les protocoles mis en place pour l'obtention des échantillons dédiés aux analyses en laboratoire ainsi que les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour la caractérisation du comportement à long terme du sédiment et la modélisation géochimique des données expérimentales.

2.1 Echantillonnage des sédiments

2.1.1 Sédiments marins de la Baie du Lazaret

Le sédiment échantillonné est un sédiment marin de la baie du Lazaret située en petite rade de Toulon (France) par 43°05.3644 N; 05°54.6679 S (Fig.10). La zone de dragage a été déterminée à partir de données disponibles sur la distribution spatiale de la contamination inorganique dans les sédiments de la rade de Toulon [68,18]. Le site de prélèvement a été sélectionné pour ne présenter qu'une contamination intermédiaire en éléments métalliques entre les seuils N1 et N2 de l'arrêté du 9 août 2006 mais aussi parce qu'il ne présentait qu'une faible contamination en composés organiques anthropiques susceptibles de complexifier notre étude de la matière organique naturelle des sédiments. Les données de Tessier [68,18] ont montré que seuls les 25 premiers centimètres étaient historiquement contaminés en métaux / métalloïdes. C'est pourquoi il a été décidé d'effectuer le prélèvement avec des plongeurs qui se sont efforcés de prélever seulement les 15 à 20 premiers centimètres des sédiments de surface. Près de 900 Kg de sédiments humides ont été prélevés lors de quatre campagnes d'échantillonnage entre février 2011 et mai 2011.

Les sédiments ont été tamisés à 4 mm par voie humide avec l'eau surnageante des sédiments, ensuite ils ont été homogénéisés pendant une heure à l'aide d'un malaxeur (Fig.11). Une partie a ensuite été tamisée à 2 mm pour la réalisation de certains tests en laboratoire. Les fractions tamisées à 2 et 4 mm ont été stockées à 4°C en chambre froide (à l'abri de la lumière) en conservant une couche d'eau saline initiale sus-jacente d'environ 20 cm (provenant de l'échantillonnage) dans le but de préserver au mieux les propriétés physico-chimiques des sédiments jusqu'à réalisation de toutes les analyses. Une dizaine de kilos a été lyophilisée pour éviter l'erreur causée par la variation de la teneur en eau sur certaines tests en laboratoire [128].

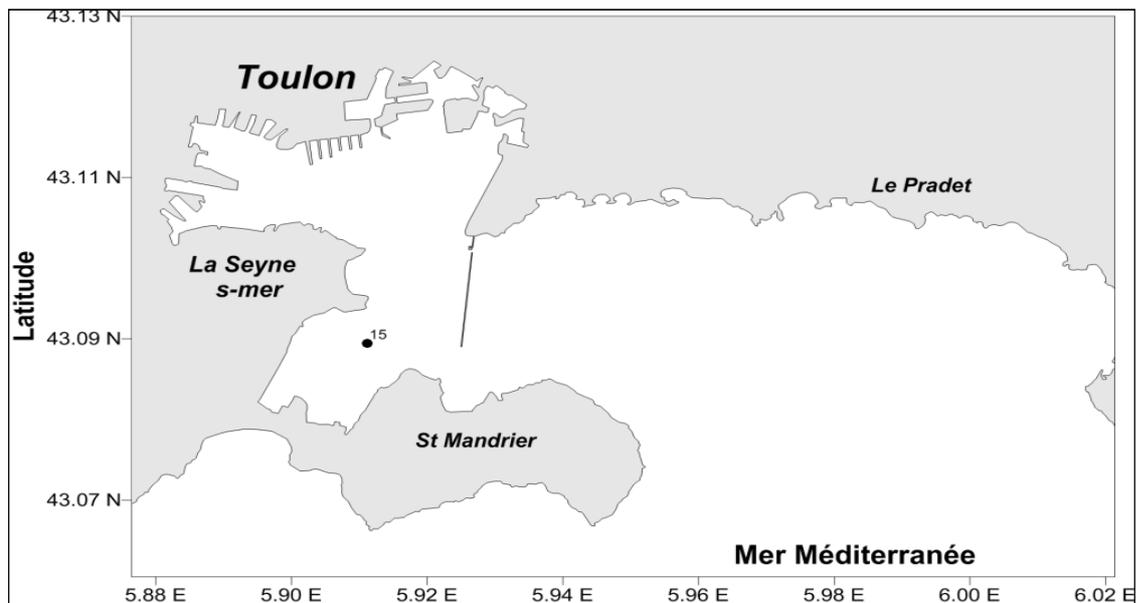


Figure 10 Zone d'échantillonnage des sédiments de la baie du lazaret en petite rade de Toulon (point 15 noir)

Lors du tamisage à 4 mm, des macro-déchets anthropiques et biologiques ont été écartés dans le refus (Fig.12), ce dernier pesant environ 350 kg, soit un peu plus du tiers de la masse totale du sédiment humide. Le sédiment tamisé à 2 et 4 mm et homogénéisé est dénommé sédiment '**Brut**' (ou Rw pour Raw sediment). Une partie du sédiment '**Brut**' (tamisé à 4 mm) a été soumis à un processus de désalinisation avec l'eau du réseau d'alimentation jusqu'à ce que les eaux de lavage aient présenté une électro-conductivité (EC) inférieure à $4,5 \text{ mS cm}^{-1}$. Le sédiment dessalé ainsi obtenu a été dénommé sédiment '**Lavé**' (ou Ds pour "Desalinated sediment" dans les publications) et une partie de ce sédiment a aussi été tamisée à 2 mm. A chaque étape du processus de désalinisation, les eaux de lavages surnageantes ont été collectées et les paramètres physico-chimiques mesurés avant filtration au travers de membranes en acétate de cellulose (Sartorius) de seuils de coupure $0,45\mu\text{m}$ (préalablement rincées avec 100 mL d'eau déionisée MilliQ et 5 mL d'échantillon). Finalement, les analyses des ETM, des éléments majeurs, du carbone inorganique dissous (CID) et du carbone organique dissous (COD) ont été menées comme décrit ci-après dans chaque filtrat.



Figure 11 Outils nécessaires au tamisage et à l'homogénéisation des sédiments prélevés



Figure 12 Refus au tamisage à 4 mm, A:coquillages, B: vers fousseur, C: mat de posidonies

2.1.2 Sédiments continentaux du canal de Lens mis en dépôt sur le site de Courrières-les-Lens

Les échantillons prélevés sur le site de dépôt de Courrières (site TD76 des Voies Navigables de France (Fig.13) correspondent à des sédiments dragués il y a une dizaine d'années dans le canal de Lens et mis en dépôt à Courrières-les-Lens sur le bord de rive du canal de la Haute-Deûle, au nord de la France. L'étude de ce dépôt est particulièrement

intéressante puisque la matrice présente une forte contamination (en métaux et hydrocarbures) et une végétalisation naturelle importante sans qu'aucune précaution particulière n'ait été prise pour empêcher un transfert potentiel des contaminants vers les milieux environnants. Pour ces échantillons, trois campagnes de prélèvement ont eu lieu afin de tenir compte d'un facteur vieillissement éventuel:

- Avril 2010
- Septembre 2010
- Avril 2011

Les sédiments ont été prélevés tous les 20 cm jusqu'à atteindre le sol initial à 3,2 m de profondeur à l'aide d'une tarière (Fig.13).



Figure 13 Site de dépôt de Courrières-lès-Lens et prélèvement à la tarière d'un profil vertical de sédiments en avril 2010

Nos travaux ont été focalisés sur les échantillons de surface (0-20 cm) et de profondeur (190-210 cm), afin d'extraire des informations sur la migration des métaux soumis à des conditions physico-chimiques différentes (milieu anoxique en profondeur et oxygène en surface). Les échantillons ont été séchés à l'air ambiant ($20 \pm 5^\circ\text{C}$), tamisés à 2mm puis légèrement concassés au mortier. Ensuite, ils ont été conservés à 4°C dans des flacons en HDPE (polyéthylène haute densité). Les échantillons prélevés à la profondeur 0-20 cm étaient friables et secs, de couleur gris foncé sur les 5 premiers cm puis gris clair jusqu'à 20 cm avec la présence de grains blanc/orange/jaune et de racines. Les échantillons issus de la profondeur 190-210 cm présentaient des morceaux de bois, ressemblant à de l'écorce, non dégradés. Ces échantillons étaient de couleur noire, de texture pâteuse avec une forte odeur d'hydrocarbure. L'observation de ces différences traduit les fortes variations de composition de ces sédiments et nous pouvons en conséquence nous attendre à des comportements variables en particulier sur les processus d'adsorption de métaux.

2.2 Caractérisation des sédiments

2.2.1 Mesures des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, EC)

Les mesures des paramètres physico-chimiques des sédiments ont été réalisées selon le protocole normalisé NF ISO 10390⁷ prévu pour la mesure du pH [129] sur des matrices solides, en utilisant une électrode pH de ‘pénétration’ (Bioblock Scientific 93136).

Toutes les mesures du potentiel d’oxydo-réduction ont été effectuées à l’aide d’une électrode combinée (Bioblock Scientific 83902). Elles ont été normalisées par rapport à l’Electrode Normale à Hydrogène par un multimètre Consort. L’électro-conductivité a été mesurée à l’aide d’un conductimètre (WTW 320-i).

2.2.2 Teneur en eau

La teneur en eau a été évaluée selon le protocole NF EN 14346 [130] ou par différence entre la masse de sédiment humide et la masse de sédiment sec après lyophilisation.

2.2.3 Porosité ϕ

La porosité du sédiment a été calculée à partir de la teneur en eau du sédiment selon la formule suivante [131,18] dans laquelle ρ est la densité du sédiment fixée à $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ [132].

$$\phi = \frac{\%H_2O}{\%H_2O + \left(\frac{1 - \%H_2O}{\rho_{sed}} \right)}$$

2.2.4 Granulométrie

La distribution granulométrique a été déterminée par utilisation d’un granulomètre laser (LS 200 Beckman Coulter) sur la fraction de sédiment inférieure à 2 mm. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire EUROFINs et les fractions ont été regroupées afin de déterminer la proportion d’argile (< 2 mm), des limons fins (2-20 μm) et grossiers (20-50 μm), des sables fins (50 -200 μm) et grossiers (200-2000 μm).

⁷ NF ISO 10390 : Qualité du sol. Détermination du pH (2005)

2.2.5 Analyse du Carbone Organique Total (COT) et du Carbone Inorganique (CI)

Les analyses ont été réalisées en triplicats au laboratoire PROTEE à l'aide d'un analyseur de carbone TOC-VCSH (Shimadzu) couplé à un module SSM-5000A pour l'analyse d'échantillons solides; seuls les échantillons présentant une déviation standard moyenne inférieure à 5% ont été comptabilisés.

Avant toute mesure, les échantillons solides ont été finement broyés au mortier d'agate puis homogénéisés par quartage. Pour chaque analyse, une prise d'essai d'environ 65 mg de sédiment est placée dans un sabot en céramique (préalablement calciné à 900°C pendant 4 heures). La concentration de Carbone Total (CT) est déterminée en premier par oxydation catalytique à 900°C sous flux de O₂; le CO₂ produit étant détecté par Infra-Rouge (IR) [133] et la concentration TC déterminée à l'aide d'une droite de calibration réalisée avec du glucose (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade). Le carbone inorganique est déterminé par ajout d'acide phosphorique à 85% (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade) à 200°C. La courbe de calibration pour la détermination de la concentration en Carbone Inorganique est réalisée avec NaHCO₃/Na₂CO₃ (Shimadzu, Analytical Reagent Grade). La différence entre le CT et le CI permet l'obtention de la concentration en Carbone Organique Total (COT) ou Particulaire (COP) qui est une autre dénomination.

2.2.6 Teneurs des éléments dans les sédiments

Le dosage des ETM dans les sédiments a été réalisé sur des échantillons liquides après minéralisation consistant en une attaque d'acides forts sur un sédiment lyophilisé pour solubiliser l'ensemble des phases porteuses (sulfures, oxydes, carbonates, MON, argiles) et les ETM associés. Dans notre étude, nous avons utilisé le protocole décrit par Tessier et al, 2011 [68]. Une masse de 100 mg de sédiments lyophilisés et broyés sont placés dans des réacteurs en Téflon® (PTFE de contenance 50 ml). Ensuite, les échantillons sont soumis à une attaque acide semi-totale par ajout de 10 mL d'eau régale (HNO₃: HCl de ratio 1:3, v:v; Fisher Scientific, Trace Analysis Grade, HNO₃ 70% et HCl 37%). Les échantillons sont ensuite introduits dans un minéralisateur micro-onde (ANTON PAAR Multiwave 3000) avec contrôle de la température (montée à 200°C) et de la pression (20 bars maximum) maintenu pendant 35 minutes. Lorsque l'attaque est terminée, les échantillons sont filtrés avec des filtres seringues en acétate de cellulose de seuil de coupure 0,2 µm (Sartorius), préalablement rincés avec 15 mL d'acide nitrique 10% (Fisher Scientific, Trace Analysis Grade) et avec 100 mL l'eau déionisée (MilliQ). Le volume filtré est ensuite dilué dans une fiole jaugée de 100

mL avec de l'eau déionisée, les échantillons liquides sont alors prêts pour l'analyse ICP-MS et ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry et Atomic Emission Spectroscopy). Les analyses des blancs de la méthode décrite ci-dessus sont restés inférieurs aux détections limites pour le As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. Les écarts-types (RSD: Relative Standard Deviation) pour l'ensemble des éléments dosés, As, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn Mo, Na, Ni, Pb, Si et Zn sont restés majoritairement inférieurs à 10%. Toutefois, des RSD plus élevées ont été tolérées pour des éléments (comme Cd et Hg) présents en très faibles concentrations.

Tableau 5 Concentrations certifiées et concentrations mesurées par ICP-MS sur le sédiment marin de référence PACS 2

PACS 2 (n = 20)			
	Valeurs certifiées mg.Kg ⁻¹	Valeurs mesurées mg.Kg ⁻¹	%
Cu	312 ±12	316 ±0,89	98.7
Pb	183 ±8	136 ±0,82	74.3
Zn	364 ±23	368 ±1,35	98.9
Ni	39,5 ±2,3	38,4 ±0,11	97.2
Cd	2,11 ± 0,15	2,6 ±0,03	81.2
Cr	90,7 ±4,6	73,9 ±0,84	81.5
As	26,2 ±1,5	29,8 ± 0,17	87.9

Dans le but de valider la procédure de minéralisation des échantillons solides et de vérifier la précision des mesures ICP-MS, un sédiment marin certifié PACS-2 (produit par le National Research Council Canada) a été soumis au même protocole. Les résultats obtenus (Tableau 5) sont proches des valeurs certifiées, ce qui suggère une bonne efficacité du protocole de minéralisation bien que le Pb présente le taux d'extraction le plus faible (74,3%). Ceci est probablement lié au fait que la minéralisation utilisée n'est pas une digestion totale car l'eau régale n'altère pas les silicates. Une minéralisation à l'acide fluorhydrique aurait pu augmenter le rendement d'extraction du Pb mais cette technique présente l'inconvénient d'une forte dangerosité et une perte potentielle de Pb dans les conditions de l'extraction.

Les analyses des ETM et des éléments majeurs ont été réalisées par ICP au sein du laboratoire ECOMERS (Ecosystèmes Côtiers Marins Et Réponses aux Stress) de l'Université de Nice Sophia-Antipolis. Certaines valeurs ont pu être comparées aux résultats certifiés COFRAC produits par le laboratoire EUROFINs de Saverne. L'ICP- AES (Perkin Elmer-Optima 7200-DV) a été utilisé pour l'analyse de Al, B, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Na, Si et l'ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRC II) a servi pour la détermination de As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo,

Ni, Pb et Zn. Les méthodes d'ICP consistent à ioniser l'échantillon en l'injectant sous forme d'aérosol dans un plasma d'argon. Dans le cas de l'ICP-AES (Atomic Emission Spectrometry), l'élément ionisé dans le plasma se désexcite en émettant des photons de longueurs d'onde caractéristiques de l'élément, qui sont détectés et mesurés. Dans le cas de l'ICP-MS (Mass Spectrometry), les ions produits dans le plasma sont injectés dans un spectromètre de masse quadripolaire qui les sépare selon leur masse.

2.2.7 Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La CEC d'un sol est la quantité de cations échangeables que celui-ci peut retenir sur son complexe adsorbant [94,134]. La méthode utilisée consiste en un échange au chlorure de cobaltihexamine (Norme AFNOR 31-130⁸). Les cations échangeables du sol sont déplacés par une solution de chlorure de cobaltihexamine en excès. L'excès de cobaltihexamine dans le surnageant est dosé par UV à 472nm. Cette méthode permet de doser la CEC effective au pH naturel du sol. La CEC est exprimée en meq pour 100 g de matière sèche (MS) ce qui correspond à 1 cmol⁺/kg. Faute de protocole normalisé spécifique au sédiment, cette méthode de détermination de CEC dans les sols a été utilisée pour les sédiments.

2.2.8 Extractions Sélectives

L'étude de la répartition des métaux sur les différentes phases porteuses est complexe à établir en raison des nombreux mécanismes mis en jeu. Les extractions sélectives séquentielles et les extractions simples sont couramment employées pour caractériser l'association entre les ETM et les grandes classes de minéraux/composés (ex. : carbonates, oxydes, matière organique/sulfures et silicates). Elles sont basées sur l'attaque de l'échantillon solide par un ou par une succession de réactifs chimiques.

2.2.8.1 Extractions séquentielles sélectives

Les extractions séquentielles sélectives ont été réalisées au laboratoire ARDEVIE, à Aix-en-Provence. Le protocole le plus utilisé est celui de Tessier [135] qui distingue 5 fractions successives de répartition des métaux: (1) la fraction échangeable, (2) la fraction liée aux carbonates, (3) la fraction liée aux oxydes et hydroxydes de Fer, (4) la fraction liée à la MO et (5) la fraction résiduelle. Mais le Bureau Communautaire de Recherches (BCR)

⁸ NF-X31-130 : Qualité des sols- Méthodes chimiques- Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles, 1999

recommande l'utilisation du protocole de Quevauvillier normalisé [136] (Fig.14) qui a été préféré pour notre étude. Ce protocole permet de distinguer quatre fractions:

(i) La fraction acido-soluble: elle est libérée par dissolution des carbonates par une solution d'acide acétique 0,11 mol L⁻¹; il est à noter que certains silicates et oxydes sensibles à ce traitement peuvent être attaqués [137],

(ii) La fraction réductible: elle est libérée par réduction des oxydes par une solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine 0,5 mol L⁻¹; il est à noter que certains silicates peuvent être attaqués,

(iii) La fraction oxydable: elle est libérée par attaque par H₂O₂ de la MO et des sulfures à pH acide pour éviter la précipitation. Le formation d'oxalates susceptibles d'attaquer les oxydes et les argiles peut causer un problème de sélectivité [137,3]. Fe et Mn peuvent donc être mobilisés par H₂O₂, puis reprécipiter sous forme d'oxydes et entraîner l'adsorption de Cu/ Pb [3],

(iv) La fraction résiduelle: une attaque à l'eau régale solubilise les éléments non ou peu mobilisables, inclus dans le réseau cristallin et généralement associés aux silicates.

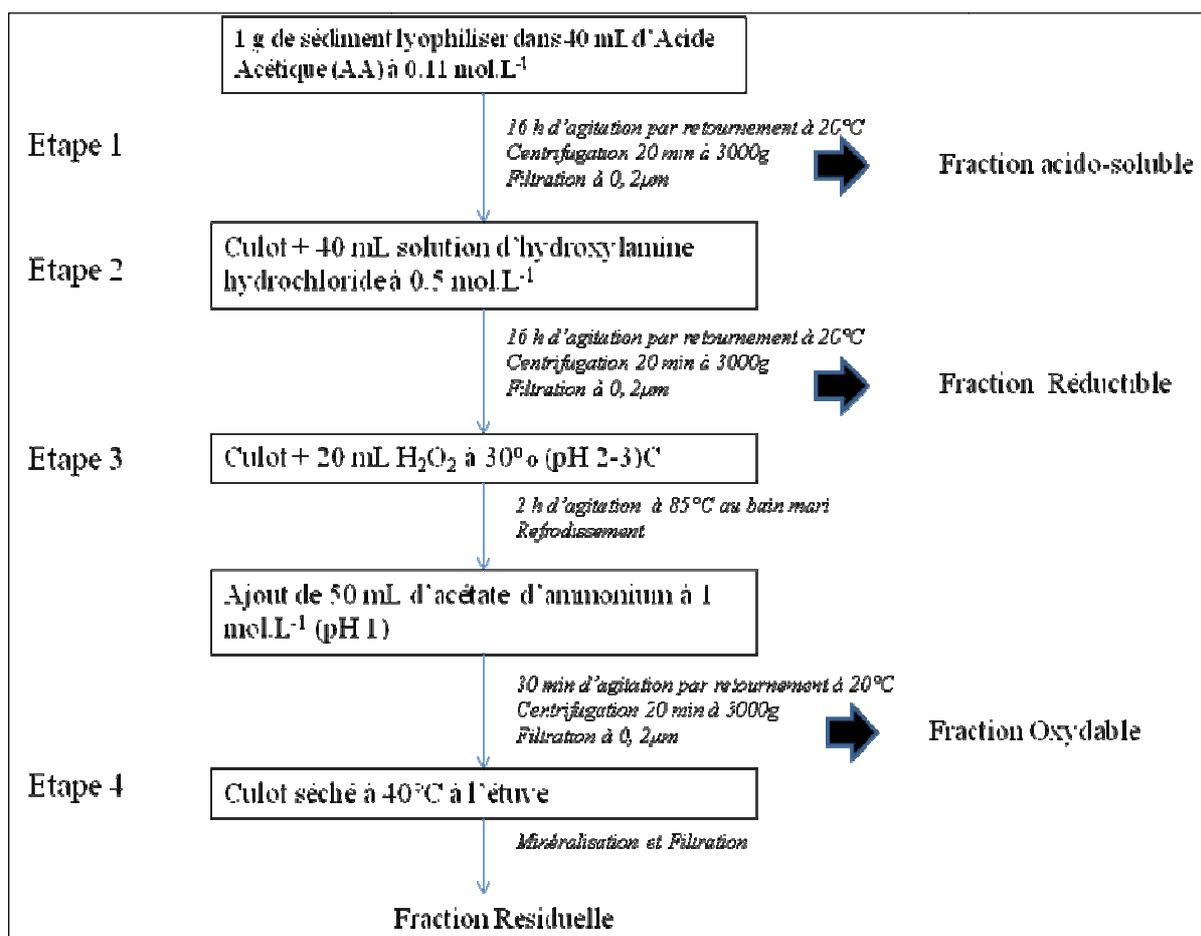


Figure 14 Protocole d'Extraction Sélective Séquentielle [136]

Bien que les méthodes d'extractions séquentielles soient largement utilisées, elles sont critiquées pour leur sélectivité imparfaite, chaque solution d'extraction étant susceptible d'agir sur plusieurs fractions du sol [138]. De plus, lors de la mobilisation d'une forme chimique d'un métal, il se produirait une redistribution de ce métal dans les diverses fractions ce qui biaiserait les résultats escomptés [139,140]. C'est pourquoi il est généralement admis que ces protocoles ne permettent qu'une estimation opérationnelle de la localisation des éléments traces dans le cadre d'un suivi temporel des ETM dans le sol ou d'une comparaison entre deux échantillons. Ce protocole peut être aussi complété par la réalisation d'extractions sélectives simples.

2.1.1.1 Extractions simples

Le protocole d'extractions séquentielles sélectives [136] ne permet pas de distinguer les éléments dissous ou échangeable de ceux associés aux carbonates. Ce protocole a donc été complété par des extractions simples à l'eau déionisée avec un ratio Liquide/ Solide de 10 L kg⁻¹, des temps de contact de 24 [141] et 48 heures pour déterminer la fraction des métaux la plus facilement mobilisable.

2.2.9 Caractérisation physique du sédiment

L'identification des principales phases minéralogiques a été réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX) à l'Institut de Minéralogie et Géochimie, de l'Université de Lausanne et au CEREGE. Les mesures réalisées sur des échantillons broyés au CEREGE ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre (Panalytical X'pert pro NPD Philips) à anti-cathode de cobalt ($\lambda K\alpha = 1,79 \text{ \AA}$), à 40 kV et 40 mA et d'un détecteur ponctuel, sur un domaine angulaire d'analyse compris entre 8° et 90°. En DRX les minéraux ne sont correctement détectés que lorsqu'ils représentent environ 5% de la masse totale des minéraux

L'association entre les métaux et les phases minérales au sein des sédiments ont également été recherchée par analyses de μ -XRF. Ces mesures ont été réalisées au CEREGE sur un XGT5000 (Horiba - Jobin Yvon). Deux modes d'analyses sont possibles : les cartographies élémentaires réalisées sur une zone définie et les microanalyses élémentaires locales [142].

Le premier mode demande des temps d'acquisition de plusieurs heures, une cartographie a été réalisée sur une zone sélectionnée du sédiment 'Brut' de la Baie du Lazaret. Les cartes de répartition des éléments étudiés sont enregistrées simultanément; l'intensité lumineuse des pixels est proportionnelle à l'intensité de fluorescence et donc à la

concentration de l'élément considéré. Des grains de plus fortes concentrations en métaux sont ensuite balayés avec un faisceau capillaire de 10 µm afin de préciser les éventuelles associations entre les éléments majeurs et les ETM ainsi que les associations entre ETM. La grande quantité de données a nécessité un traitement statistique [143,144,142].

2.3 Caractérisation des eaux surnageantes, interstitielles, des lixiviats et des percolats

2.3.1 Analyse du Carbone Total (CT), Inorganique Dissous (CID) et Organique Dissous (COD)

Les analyses de CT dissout et de CID ont été effectuées au laboratoire PROTEE sur un TOC-VCSH (Shimadzu) couplé à un passeur automatique d'échantillons (Asi-V) selon le même principe que pour l'analyse du carbone sur un solide. Des solutions d'hydrogénophthalate de potassium ont permis la réalisation de la courbe de calibration pour l'analyse du TC en solution tandis que la courbe de calibration pour l'analyse du CID a été effectuée avec des solutions de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Fisher scientific, Analysis Reagent Grade). Chaque échantillon a été analysé au minimum en triplicat avec des déviations standards relatives (RSD) inférieures à 5%. Pour vérifier et corriger les éventuelles dérives sur la mesure, tous les 10 échantillons, un blanc et un étalon sont analysés. De même, un échantillon certifié MISSIPI-3 (National Research Council Canada) est analysé en début et fin d'utilisation de l'appareillage. La concentration en COD est déterminée à partir de la concentration en CT à laquelle est retranchée la concentration en CID.

2.3.2 Analyse des cations et anions majeurs par chromatographie ionique

Le bilan ionique a été réalisé au laboratoire PROTEE à l'aide d'une chromatographie ionique (Dionex DX 120 avec échantillonneur automatique As-40). L'éluant utilisé pour le dosage des anions est le carbonate de sodium (1,9 g dans 2L d'eau déionisée, Prolabo, Normapur), pour le dosage des cations il s'agit d'acide méthane sulfonique (2,6 mL dans 2 L d'eau déionisée, Acros, extrapure). La dérive des temps d'éluion a été contrôlée par analyse d'un échantillon certifié MISSIPI-3 (National Research Council Canada) avant et après passage d'une quinzaine d'échantillons sur les résines. Des échantillons d'eau déionisée ont aussi été analysés afin d'évaluer une contamination éventuelle des échantillons lors des dilutions; ils ont toujours présenté, pour chaque élément, des valeurs inférieures aux seuils de

détection. Les échantillons liquides ont été conservés par congélation afin de limiter l'activité bactérienne jusqu'à la réalisation des mesures. Les fortes concentrations en éléments dans les lixiviats ou percolats ont amené à réaliser des dilutions d'un facteur 10 ou 100. Le dosage des espèces peu concentrées (F^- , B^- , PO_4^{3-} , NH_4^+) a ainsi pu être faussé par les effets de matrice ou par perte de l'information par dilution.

2.3.3 Analyses des ETM et des Majeurs par ICP-AES et ICP-MS

L'ensemble des échantillons liquides a fait l'objet d'analyses ICP au laboratoire ECOMERS de l'université de Nice-Sophia Antipolis comme décrit ci-avant.

2.3.4 Caractérisation de la matière organique dissoute (MOD)

De nombreuses études se sont basées sur les techniques spectroscopiques pour examiner les propriétés de la matière organique naturelle dans des eaux naturelles [145-148] et certaines d'entre elles ont démontré l'intérêt de la spectrofluorescence 3D pour discriminer les substances humiques des sols, des eaux naturelles ou encore des sédiments [149-153,146,154,155]. Cette technique est adaptée aux faibles concentrations rencontrées dans les eaux naturelles. Le principe repose sur le fait que de nombreux composés organiques et inorganiques, appelés fluorophores, émettent des photons de fluorescence lorsqu'ils sont excités par des photons du domaine visible ou proche de l'ultraviolet. Cette technique permet de caractériser la matière organique suivant la nomenclature de Coble [149], de suivre les processus de vieillissement et de maturation de la MON. La Fig.15 schématise le diagramme de Jablonski qui décrit brièvement le phénomène de fluorescence. Les mesures ont été réalisées au laboratoire PROTEE avec un spectrophotomètre de fluorescence Hitachi F-4500 avec une vitesse de balayage de 2400nm/minute, 5 nm de bande passante, sur des échantillons liquides placés dans une cuve en quartz miroitée de 1 cm d'épaisseur. L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du logiciel FL-solution. Les mesures ont été faites sur une gamme de longueurs d'ondes d'excitation variant de 200 à 500 nm) et une gamme de longueurs d'onde d'émission variant de 200 à 600 nm. Le spectre 3D obtenu (Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence, MEEF) permet la détermination de matières organiques de type fulvique, humique ou protéique [149,152,154]. Après vérification par spectrométrie UV de l'absence d'absorbance excessive, une première mesure est effectuée à 5 ppm de concentration en COD, puis une seconde après dilution d'un facteur 2. Les dilutions de facteur 2 sont répétées jusqu'à ce que l'intensité de fluorescence (IF) des échantillons soit dans le domaine de linéarité de Beer-Lambert. La fluorescence étant une sommation de différents fluorophores, l'interprétation et la comparaison des spectres 3D nécessite alors

l'intervention d'outils statistiques tel que PARAFAC [153,156] qui permet la séparation des différentes contributions spectrales. Plusieurs d'études ont montré que les processus d'humification au sein de matériaux organiques peuvent être décrits par des changements de la fluorescence des Substances Humiques (SH) contenues dans les eaux [146]. Les études menées par Marta Fuentes et al., [154] indiquent que l'utilisation complémentaire d'indices de fluorescence proposés par Milori [157] étaient capables de différencier les extraits de matériaux non-humifiés, partiellement humifiés et très humifiés. Plusieurs indices ont été développés pour fournir un moyen d'évaluation quantitative du degré d'humification de divers matériaux organiques et donc de leur évolution dans le temps. Ces indices ont montré des corrélations significatives avec les structures des substances organiques observées par des techniques comme la Spectrométrie à résonance paramagnétique électronique [157].

- **Indice de Zsolnay:** le spectre d'émission compris entre 350 et 650 nm, avec une longueur d'onde d'excitation de 440 nm, est divisé en quatre régions et on calcule le ratio A4/A1 entre le dernier quart (A4 :570–641 nm) et le premier quart (A1 :356–432 nm) [158]. C'est une mesure du degré d'humification, étant donné que les SH qui se condensent progressivement auront des spectres d'émission évoluant vers des longueurs d'ondes plus longues [146].
- **Indice de Milori:** Milori et al. [41] proposent l'utilisation de l'aire totale (A440) d'un spectre d'émission collecté entre 460 et 650 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 440 ou de 465 nm.
- **Indice de Kalbitz:** des spectres d'excitation synchrone 3D sont réalisés sur une gamme de 300-520 nm avec une différence constante de longueur d'onde de 55 nm (Kalbitz et al., 1999). Le profil des spectres de fluorescence synchrones se décale vers des longueurs d'ondes plus longues avec le degré d'humification du système, en raison de l'augmentation de noyaux aromatiques fortement substitués et/ou de systèmes non saturés fortement conjugués [154]. Parmi les possibilités proposées par les auteurs, le ratio entre les intensités de fluorescence à 350 et 480 nm (longueurs d'ondes correspondant à des fluorophores relativement simples, fortement conjugués et condensés en noyaux aromatiques) permet d'estimer le degré d'humification.

L'absorbance UV-visible présente également un bon potentiel pour caractériser le degré d'humification de la MO [146,43]. Plusieurs indices numériques dérivés de cette

technique ont montré leur utilité pour évaluer le degré d'humification de substances humiques extraites de matériaux organiques de diverses origines :

- Ratio entre l'absorbance à 465 et 665 nm (E4/E6)
- Absorbance à 600 nm et à 280 nm (rapportée à la teneur en COD) (ϵ_{600} et ϵ_{280})
- Ratio entre les absorbances dues au transfert électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ du benzène à 253nm et à 203nm

Ces indices sont qualitativement reliés aux fonctions structurales des substances humiques [159,148]. Par exemple, l'indice E4/E6 renseigne sur la taille, le poids moléculaire, le degré de condensation aromatique et de polymérisation. Des valeurs hautes indiquent des composés de petites tailles, de faibles poids moléculaires, présentant des cycles aromatiques et une faible polymérisation.

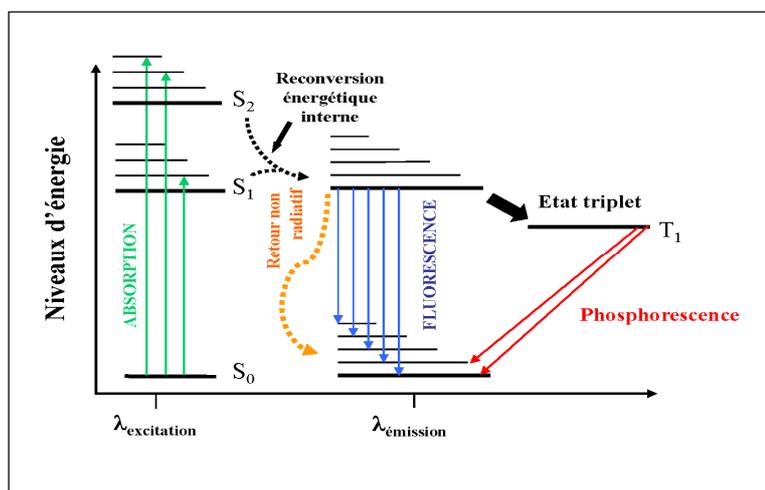


Figure 15 Diagramme de Jablonski

2.4 Comportement à la lixiviation en conditions spécifiques: caractérisation de la mobilité des polluants inorganiques

2.4.1 Principes de la méthodologie

Les processus actifs se produisant dans un sédiment déposé ou valorisé soumis aux variations climatiques et conduisant à la libération d'ETM peuvent être simulés, en conditions contrôlées et simplifiées, par des essais de lixiviation en laboratoire et/ou en lysimètre extérieur.

La méthodologie utilisée, inspirée de la norme NF EN 12920⁹, associe des essais de lixiviation statiques (en batch) et dynamique (en colonne) afin de déterminer les paramètres influençant la lixiviation de contaminants. Cette méthodologie comporte un volet modélisation qui s'appuyant sur les paramètres expérimentaux permet de déterminer les mécanismes responsables de la mobilité des métaux. Les paramètres d'entrée du modèle sont déterminés par des tests spécifiques, cette étape est appelée 'calage' du modèle. A ces tests et modèles, est associée une étude d'altération des sédiments en lysimètre soumis aux aléas climatiques méditerranéens. Les essais sont choisis en fonction de l'objectif, c'est-à-dire selon la définition du problème et de la solution recherchée, du déchet considéré et du scénario à évaluer.

1. Définition du problème et de la solution recherchée: cette première étape requiert des informations sur:

- Le déchet
- La nature de la solution recherchée peut être par exemple la prévision d'une propriété telle que la libération de polluant après un temps ou un ratio L/S spécifié;
- La comparaison entre différentes possibilités de traitement;
- Les données relatives aux exigences réglementaires.

2. Description du scénario: cette étape consiste à décrire les conditions normales et exceptionnelles susceptibles de jouer sur les propriétés (par exemple la lixiviation) du déchet étudié dans le scénario considéré d'élimination ou de valorisation:

- Les conditions mécaniques, géotechniques, hydrogéologiques et climatiques;
- Les conditions biologiques et le contexte minéral;
- Les conditions d'utilisation du site à différents moments et les conditions exceptionnelles

3. Description du déchet: cette étape consiste à décrire et à documenter les propriétés actuelles/initiales du déchet considéré. Les propriétés listées doivent être adaptées au type de déchet et au scénario d'élimination ou de valorisation; elles peuvent être:

- La nature et l'origine du déchet;

⁹ NF 12920 : Caractérisation des déchets. Méthodologie pour la détermination du comportement d'un déchet dans des conditions spécifiées, 2008.

- La composition chimique totale;
- Les propriétés physiques (telles que la masse volumique, la porosité, la granulométrie ou la teneur en eau);
- Les propriétés géotechniques pertinentes (telles que la résistance mécanique, la perméabilité la stabilité thermodynamique) pour déterminer le mode de transport de l'eau et décider de considérer le déchet sous forme granulaire ou monolithique;
- La minéralogie, la spéciation chimique;

4. Détermination de l'influence de paramètres sur le comportement à la lixiviation pendant la période spécifiée: cette étape consiste à identifier et à déterminer les paramètres chimiques, physiques, géotechniques, mécaniques et biologiques majeurs qui influencent les propriétés du déchet (ex: la libération de contaminants) dans le scénario considéré:

- Paramètres chimiques (nature du lixiviant, variations physico-chimique de pH, d'Eh, de teneur en CO₂, salinité, matière organique dissoute, ANC et capacité redox);
- Paramètres physiques (sensibilité à la température, capacité d'absorption en eau, granulométrie, consistance ou rhéologie, dynamique du transport de l'eau, accès de l'oxygène et du dioxyde de carbone par transport gazeux);
- Paramètres mécaniques et géotechniques (perméabilité ou l'effet de contraintes mécaniques comme le compactage, pouvant influencer le comportement à la lixiviation par leur effet sur le transport de l'eau);
- Paramètres biologiques (biodégradation, biotransformation, émission de gaz ou oxydation des sulfures).

5. Modélisation du comportement à la lixiviation pendant la période spécifiée: cette étape consiste à élaborer puis à appliquer un modèle à partir d'une hiérarchie logique de paramètres physiques, géotechniques, biologiques et chimiques pertinents identifiés à l'étape 4. Le modèle peut être plus ou moins sophistiqué, selon la définition du problème et de la solution recherchée. Il se peut même que le modèle soit une simple équation permettant l'extrapolation sur une certaine période. Le modèle doit fournir une simulation et une prévision pour la période visée, dans le scénario considéré.

6. Validation du modèle comportemental: cette étape consiste à valider le modèle comportemental par:

- Vérification de la cohérence entre les essais de paramètres spécifiques et les essais de simulation;
- Vérification *in situ* du comportement prévu; Comparaison avec d'autres matériaux

2.4.2 Essais de lixiviation en laboratoire

Dans les différents pays européens, des essais de lixiviation ont été mis au point pour caractériser et déterminer les constituants pouvant être lixiviés des déchets. La libération des constituants solubles lors de leur contact avec l'eau est considérée comme le principal mécanisme, dont il résulte en un risque potentiel pour l'environnement. Tous les aspects importants du comportement à la lixiviation ne pouvant pas être pris en compte en une seule norme, les essais sont classés en trois catégories:

1. Les essais de «caractérisation de base» donnant des informations sur le comportement à la lixiviation et les propriétés caractéristiques des déchets à court et à long terme. Les rapports liquide-solide (L/S), la composition du lixiviant, les facteurs contrôlant la lixiviation comme le pH, le potentiel redox, la capacité de complexation et les paramètres physiques sont pris en compte dans ces essais;
2. Les essais de «conformité» servent à déterminer si le déchet est conforme aux seuils de référence spécifiques. Ces essais sont focalisés sur des variables-clés et sur le comportement à la lixiviation identifié par les essais de caractérisation de base;
3. Les essais de «vérification sur place» servent à vérifier rapidement que le déchet est le même que celui qui a subi le ou les essais de conformité.

2.4.2.1 Essais de lixiviation statiques

Il s'agit d'expérimentations en batch décrites dans la Norme NF EN 12457¹⁰ appartenant à la catégorie des essais de conformité [141]. Un des premiers paramètres à définir est le ratio liquide sur solide L/S: la fraction de métaux solubilisés augmente en effet lorsque la concentration de sédiment en suspension diminue en raison de la dilution de la suspension [3,160]. Ce test normalisé consiste à lixivier le sédiment avec de l'eau déionisée pendant 24 heures avec un ratio L/S de 10 L kg⁻¹.

¹⁰ NF EN 12497 : Caractérisation des déchets- Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues.

Cependant, afin d'évaluer d'éventuelles cinétiques de libération de certains éléments, les sédiments de la baie du Lazaret ont aussi été soumis à cette lixiviation normée avec des temps de contact de 48; 168; 336 et 672 heures. D'autres lixiviations non normées ont été réalisées pour des temps de contact de 24 heures, mais avec des ratios L/S de 1,67 (centrifugation du sédiment et récupération de l'eau interstitielle), 5 et 7,5 afin de tester et vérifier l'influence du ratio L/S sur la libération des contaminants.

A la fin des essais, les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et EC) sont été mesurés puis le lixiviat a été séparé du solide par décantation et filtration à 0,45µm (sur filtre seringues en acétate de cellulose; les 5 premiers mL filtrés ont été écartés). Ensuite, une seconde mesure des paramètres physico-chimiques a été entreprise et les échantillons ont été divisés en nombre approprié d'aliquotes (sous-échantillons) pour effectuer les différentes analyses de COD, CID, ETM, majeurs et Fluo3D par des méthodes conçues pour l'analyse des eaux et adaptées aux critères d'analyse des éluats. Afin de déterminer la contribution du matériel utilisé, un blanc d'échantillon a été effectué avec de l'eau déionisée comme préconisé. La Fig.16 schématise le mode opératoire. L'essai demande de connaître la teneur en eau qui aura été déterminée par la norme ISO 14346¹¹.

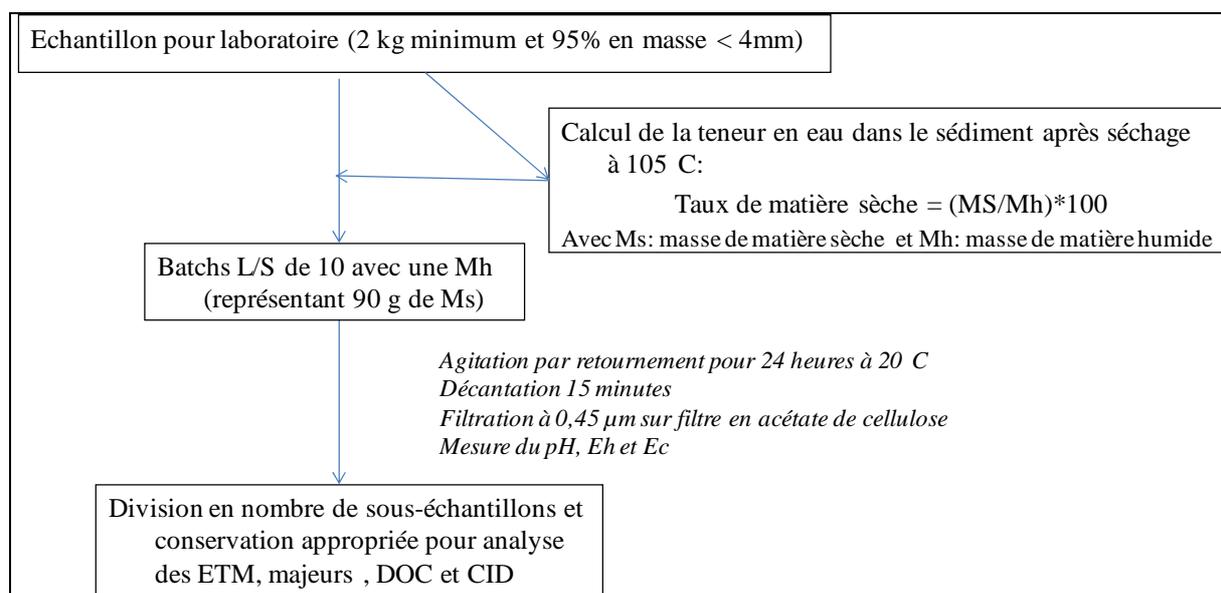


Figure 16 Schéma du mode opératoire de la norme NF EN 12457

¹¹ NF EN 14346 : Caractérisation des déchets-Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec ou de la teneur en eau

2.4.2.2 Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base (Norme XP CEN/TS 14429 (test ANC))

La norme XP CEN/TS 14429¹² [161] fait partie des essais de caractérisation de base. Dans cet essai, l'état d'équilibre en batch est établi pour différentes valeurs de pH.

Objectifs: (1) obtenir des indications sur le comportement des contaminants inorganiques en fonction du pH et de connaître le pouvoir tampon du sédiment; (2) définir les paramètres contrôlant la mobilité des polluants (3) établir un jeu de données d'entrée pour la modélisation géochimique.

Protocole: les prises d'essai de sédiments sont lixiviées selon un rapport L/S=10 avec des solutions de lixiviation à pH ajustés afin d'obtenir des valeurs de pH stationnaires au terme de l'extraction. Huit valeurs de pH final au minimum sont réalisées, couvrant la plage de pH de 4 à 12. L'échantillon concassé si nécessaire doit correspondre à au moins 1 kg de matière sèche (MS) < 2 mm pour 95% de la masse totale, sa teneur en eau est déterminée selon la norme ISO 14346 [162]. Au minimum 8 prises d'essai sont préparées avec un diviseur d'échantillon ou par quartage; pour notre étude, 15 prises d'essai ont été réalisées (afin de mieux décrire les variations du relargage) d'une masse humide de 80,8 g correspondant à 30 g de MS. Chaque solution lixiviante est ajoutée en trois étapes, au début de l'essai entre t = 0 et t+2h. Après un temps de contact de 48 h, l'état d'équilibre est supposé atteint pour la plupart des constituants; il est vérifié par mesure des paramètres physico-chimiques à t+44h et t+48h. L'échantillon est ensuite décanté et le surnageant filtré avec des filtres-seringues d'acétate de cellulose (AC) à 0,45µm (Sartorius). Une division du filtrat est réalisée en un nombre approprié de sous-échantillons pour les différentes analyses à effectuer. Pour chaque valeur finale de pH, la quantité d'acide ajoutée est exprimée en mol de H⁺.kg⁻¹ de MS et la quantité de base ajoutée est exprimée en -mol de H⁺.kg⁻¹ de MS, les résultats sont exprimés en mg.L⁻¹ de constituants ou en mg.kg⁻¹ de masse sèche. Afin d'évaluer l'influence du ratio L/S à pH variable, ce mode opératoire a aussi été réalisé avec un ratio L/S de 5 sur les échantillons de la baie du Lazaret et de Courrière-lès-Lens.

Essai à blanc: un blanc permet d'estimer la contribution des solutions de lixiviation, des dispositifs et des filtres aux résultats obtenus. Trois essais de blancs différents sont effectués selon le mode opératoire, sans ajout de matériau solide et en ajoutant (1) les quantités maximales d'acide et de base pour atteindre les valeurs de pH extrêmes lors des essais; (2) de

¹² XP CEN/TS 14429 : Caractérisation des déchets- Essais de comportement à la lixiviation : influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/Base, 2006

l'acide afin d'obtenir un pH 4; (3) de la base pour obtenir un pH 12. Les éluats des essais à blanc doivent satisfaire l'exigence minimale selon laquelle la concentration de chaque élément analysé doit être inférieure à 10% de la concentration dans l'éluat issu du sédiment. Les résultats des essais de blanc ne sont pas soustraits des résultats réalisés avec échantillon.

2.4.2.3 Essai de lixiviation dynamique : essai de percolation à écoulement ascendant (Norme CEN/TS 14405)

La norme NF CEN/TS 14405¹³ est un test de conformité. Les sédiments sont soumis à percolation d'eau déionisée dans une colonne avec un ratio L/S cumulé de 0,1 à 10 L kg⁻¹. La lixiviation des déchets a lieu dans des conditions hydrauliques dynamiques sursaturantes, simulant un transport pouvant se produire dans un scénario de valorisation.

Objectifs: (1) Obtenir des informations sur la lixiviation en conditions spécifiques; (2) Comparer les quantités cumulées lixiviées à L/S = 10 l/kg aux valeurs seuils recommandées pour la valorisation des Matériaux Alternatifs (ex: Guide SETRA sur la valorisation des matériaux alternatifs en technique routière [163]), permettant ainsi d'évaluer leur acceptabilité environnementale. La réalisation de modèles à partir des données expérimentales permettra d'élaborer des hypothèses sur les mécanismes de mobilisation des ETM en condition de saturation hydrique.

Principe: Le sédiment est placé dans une colonne (Ø 10 cm, L 30 cm), soumis à une percolation ascendante continue d'eau déionisée. L'éluat est collecté en sept fractions correspondant à des L/S cumulés de 0.1; 0.2; 0.5; 1; 2; 5; 10 l/kg de masse sèche à un débit de 24 ml/h. Au cours de l'essai, les conditions d'équilibre en sortie de colonne sont vérifiées par mesure du pH après une période d'équilibrage de 72 h. Afin de fournir des données d'entrée au code de spéciation géochimique, les paramètres EC, E_H et pH sont mesurés tout au long de l'essai à l'aide d'une cellule évitant le contact avec l'atmosphère. Les résultats de l'essai sont exprimés en fonction du rapport L/S, en mg.L⁻¹ d'éluat ou en mg.kg⁻¹ de masse sèche. Ce type d'essai a été réalisé sur les sédiments de la baie du Lazaret brut, le sédiment lavé, le sédiment lavé et séché progressivement durant 20 jours à 20±5°C (appelés respectivement Rw, Ds et DsDry dans les articles publiés ou en cours de publication).

¹³ Caractérisation des déchets: Essais de comportement à la lixiviation-Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées)

2.4.3 Essai de lixiviation en lysimètre extérieur

Afin d'évaluer la lixiviation en conditions intermédiaires entre les essais de laboratoire et le plot industriel en scénario de valorisation (couche de remblai, dépôt ou accotement routier non recouvert), les sédiments ont été placés dans un lysimètre extérieur soumis aux conditions climatiques naturelles sur la plate-forme extérieure d'ARDEVIE, située à Aix-en-Provence. Cette plate-forme est équipée d'une station météorologique et d'un bac évaporomètre permettant de suivre les paramètres climatiques et de mieux estimer les bilans hydriques (Fig. 17 et 19).

Objectifs:

- Suivre l'altération d'un sédiment marin lavé (dessalé) soumis aux conditions climatiques naturelles méditerranéennes
- Suivre les cinétiques de libération des contaminants et éléments majeurs dans ces conditions naturelles d'altération du sédiment marin lavé
- Suivre, comprendre le comportement des métaux et son évolution à différentes profondeurs dans le lysimètre.
- Compréhension des mécanismes de relargage des polluants en considérant le rôle de la matrice minérale et de la MO.

2.4.3.1 Mise en place du lysimètre extérieur

Un lysimètre de 1m de diamètre en acier inox de qualité alimentaire 304L a été utilisé pour cette étude. La base du lysimètre présente une pente de 3% orientée vers le centre où une vanne permet la récupération des percolats sous le lysimètre. Un rebord intérieur en partie basse permet la collecte séparée des écoulements préférentiels due aux effets de bord. Bien que les volumes d'eau de percolation de cette zone périphérique soient comptabilisés dans le bilan hydrique, ils ne seront pas analysés. Une couche drainante de 10 cm d'épaisseur composée de galets de la Durance et de sable de Fontainebleau a été disposée à la base du lysimètre. Le sédiment 'Lavé' a été déposé à l'état humide, formant une couche de 35 cm d'épaisseur représentant 365 kg de masse humide soit 135 kg de masse sèche. Au cours du premier mois de ressuyage des failles de rétractions (de 0,4 cm de largeur et 6,5 cm de hauteur) sont apparues en surface et ont été comblées avec du sédiment humide supplémentaire. A la fin du ressuyage, la couche de sédiment mesurait 28 cm d'épaisseur, aucun tassement ultérieur n'a été observé; en période de pluie un léger gonflement des sédiments a pu être observé (autour de 2mm).

Le lysimètre a été mis en place le 03 juin 2011 et le suivi des percolats a été assuré jusqu'au 01 février 2012, soit pendant 8 mois. Après les cinq premiers mois, deux échantillons de surface ont été prélevés à la tarière jusqu'à une profondeur de 7,5 cm afin de réaliser des extractions sélectives [136] et des mesures des paramètres physico-chimiques [164] destinées à suivre la spéciation des ETM et à estimer l'acidification par oxydation des sulfures.

Un lysimètre témoin composée seulement de galets de Durance et de sable de Fontainebleau a aussi été mis en place afin d'évaluer la contribution de la couche drainante et du lysimètre en inox sur la lixiviation. Le lysimètre témoin a été mis en place le 12 juin 2011. Les percolats ont été récupérés et analysés exactement aux mêmes échéances que pour le lysimètre de sédiment. Il n'a cependant fait l'objet d'aucune instrumentation.

2.4.3.2 Instrumentation du lysimètre:

Le suivi des solutions interstitielles a été effectué à l'aide de bougies poreuses, le suivi du comportement hydrique a été réalisé à l'aide de tensiomètres et d'humidimètres (Fig.18 et 19). Après 8 jours de ressuyage, ces instruments ont été placés à des profondeurs de 5, 15 et 25 cm depuis la surface afin d'étudier si des différences existent entre la surface (en contact avec l'atmosphère) et des couches plus profonde (anoxiques).

2.4.3.2.1 Mesure de l'humidité volumique du matériau

L'utilisation de sondes d'humidité TDR (Time Domain Reflectometry) INTEGREE TRIME ® -PICO- 64 a permis la mesure en duplicat de l'humidité volumique et de la température dans le sédiment aux profondeurs 5; 15 et 25 cm, à compter depuis la surface des sédiments. La mesure est basée sur la grande différence de permittivité électrique entre l'eau d'une part, les phases solide et gazeuse du sol d'autre part, elle assure une mesure d'un volume d'eau dans le volume exploré par la sonde. Ce système est bien adapté aux milieux hétérogènes car les mesures sont intégratives sur 10 cm autour de la sonde.

2.4.3.2.2 Dispositif de prélèvement de solution de sol (solution de percolation): bougies poreuses

Les bougies poreuses ont permis de collecter les eaux interstitielles du sédiment après les événements pluvieux intenses. Les bougies en céramique de type « Tensionic » (SDEC France) ont été placées en duplicat le long de profils verticaux à 5; 15 et 25 cm de profondeur, à compter de la surface des sédiments. Le transfert d'eau résulte de l'établissement d'une dépression dans la bougie supérieure à la succion du sédiment, le point

d'entrée d'air se situe entre -0,8 et -1 bars. Les solutions extraites après des événements pluvieux conséquents sont filtrées à 0,45 μ m sur filtre AC avant analyse.

2.4.3.2.3 *Mesure du potentiel de pression de la phase liquide: tensiomètre*

Les tensiomètres sont constitués d'une capsule en céramique poreuse, collée à l'extrémité d'un tube creux en PVC; le volume interne de chaque tensiomètre est rempli d'eau dégazée et fermée hermétiquement. Un capteur de pression est relié à l'ensemble. Le tensiomètre permet de mesurer le potentiel matriciel de l'eau du sol. Lorsque la teneur en eau du sédiment devient inférieure à la saturation, il y a entrée d'air et le potentiel de l'eau du sédiment diminue en raison des forces de capillarité. La pression de l'eau du sédiment s'équilibre à travers la capsule poreuse avec celle de l'eau contenue dans le tensiomètre, ou elle est mesurée par le capteur de pression. La mesure correspond à la pression au niveau du capteur, connaissant la profondeur z à laquelle est installée la capsule, on peut connaître le potentiel total de l'eau au niveau de celle-ci. Six tensiomètres ont été placés par paires aux profondeurs de 5; 15 et 25 cm depuis la surface du sédiment. Lorsque les conditions climatiques sont particulièrement sèches, le point d'entrée d'air de la céramique peut être atteint et le système se vide et s'équilibre avec la pression atmosphérique. Les bougies utilisées permettent de remplir à nouveau le système depuis la surface. Pour chaque type de capteur, les calibrations et étalonnages ont été réalisés par la société S.D.E.C.

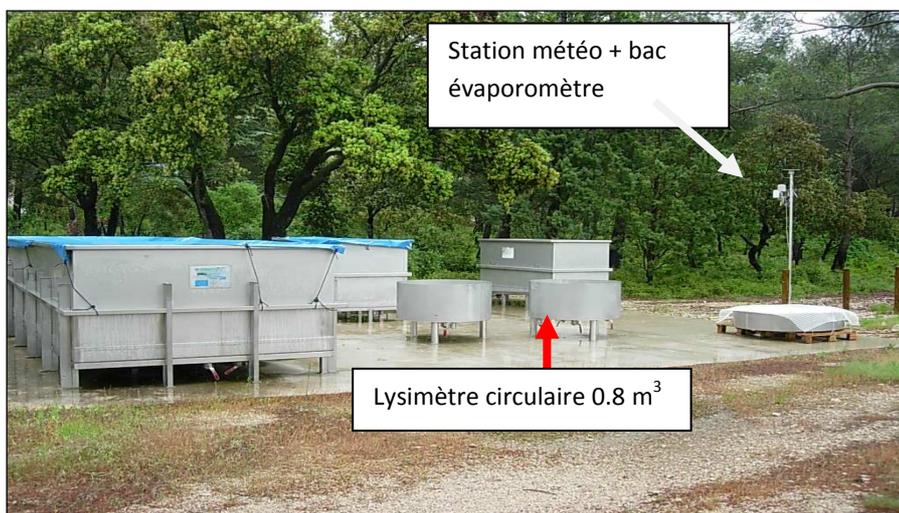


Figure 17 La plateforme extérieure d'ARDEVIE, située à Aix-en-Provence

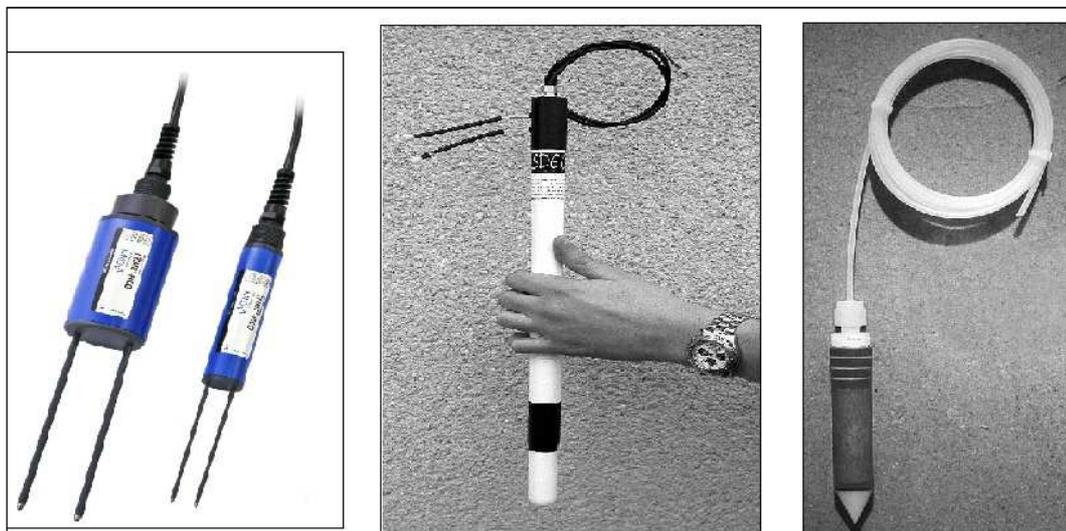


Figure 18 Instrumentation du lysimètre, de gauche à droite: humidimètres, tensiomètre, cellule de prélèvement d'eau.

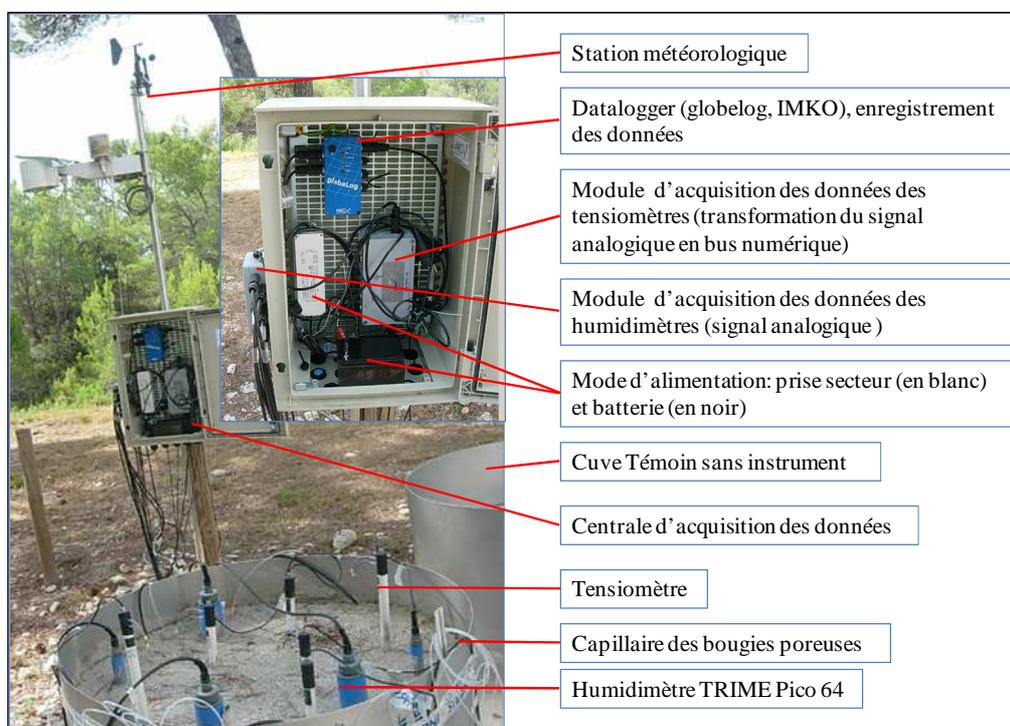


Figure 19 Vue d'ensemble des instruments équipant la cuve et de la centrale d'acquisition des données.

2.4.3.3 Analyse des percolats et des eaux interstitielles

Le climat Sud-Est méditerranéen bénéficie d'événements pluvieux peu fréquents, ce qui permet en général de distinguer les différentes pluies. Après chaque évènement pluvieux conséquent, les paramètres physico-chimiques (pH, Eh et EC) des percolats en sortie de cuve et des eaux interstitielles ont été mesurés avec une cellule empêchant tout contact avec

l'atmosphère. Cette cellule, déjà décrite pour les percolations, est installée sur les vannes de prélèvements d'eau de percolation, au moment de la mesure. Les volumes de percolat collectés ont été comptabilisés après chaque pluie afin d'établir le bilan hydrique. Un échantillon est à chaque fois constitué, filtré avec des membranes en acétate de cellulose de 0,45 μm avant analyses. Afin d'étudier la part des éléments distribuée dans la fraction colloïdale et la fraction dissoute vraie, quelques échantillons de percolats et d'eaux interstitielles ont également été filtrés à 3 kDa. Ils ont ensuite été analysés selon les procédures décrites ci-dessus.

2.2 Modélisation : Présentation du Code ORCHESTRA

Le code ORCHESTRA [125] permet de définir la spéciation des espèces d'un système géochimique. Il est capable de déterminer la concentration et la forme des espèces contenues dans la phase liquide et solide mais aussi de calculer les indices de saturation des solutions. L'originalité de ce modèle réside principalement par la prise en compte du rôle de la matière organique au travers d'un modèle NICA –DONNAN (Non-Ideal Competitive Adsorption). Ce code a été utilisé dans notre étude pour la réalisation de modélisation des données expérimentales provenant des expériences de lixiviation en batch et en colonne réalisées en laboratoire.

2.2.1 Approche de la modélisation géochimique sous ORCHESTRA

Une approche multi-surfaces est utilisée pour calculer la spéciation en solution et l'adsorption des éléments sur les phases solides du type argiles, carbonates, hydr(oxydes), sulfures ainsi que sur la matière organique. La base de données thermodynamiques MINTEQA2 a été utilisée pour calculer la solubilité minérale et la spéciation des éléments en lien avec le modèle NICA-Donnan qui tient compte de la complexation avec la matière organique. Dans tous les calculs pour les expériences réalisées en batch, il est supposé que $p_e + p\text{H} = 15$, ce qui est en accord avec les mesures de pH et Eh réalisées. L'équation de Davies permet de calculer les activités des solutés. Les paramètres d'entrée et de sortie des modèles sont schématisés (Fig.20).

2.2.1.1 Description des interactions avec la MON

Pour calculer la sorption non spécifique et spécifique des protons et des ions métalliques sur la MOD et MOP, le modèle NICA-Donnan est sollicité en utilisant le jeu de paramètres génériques et les constantes de Milne et al., [6,7]. Il est supposé que tout le COD en solution est constitué de substances humiques. La quantité de MOP est calculée comme la somme des AH et AF extractibles après correction de la quantité de COD mesurée dans chaque lixiviat des essais à pH statique (ANC) et en colonnes dynamiques [5]. Les paramètres de Milne et al. sont établis pour les relations entre les acides fulviques/acides humiques et H^+ , Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr^{III} , Cu^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Hg, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn.

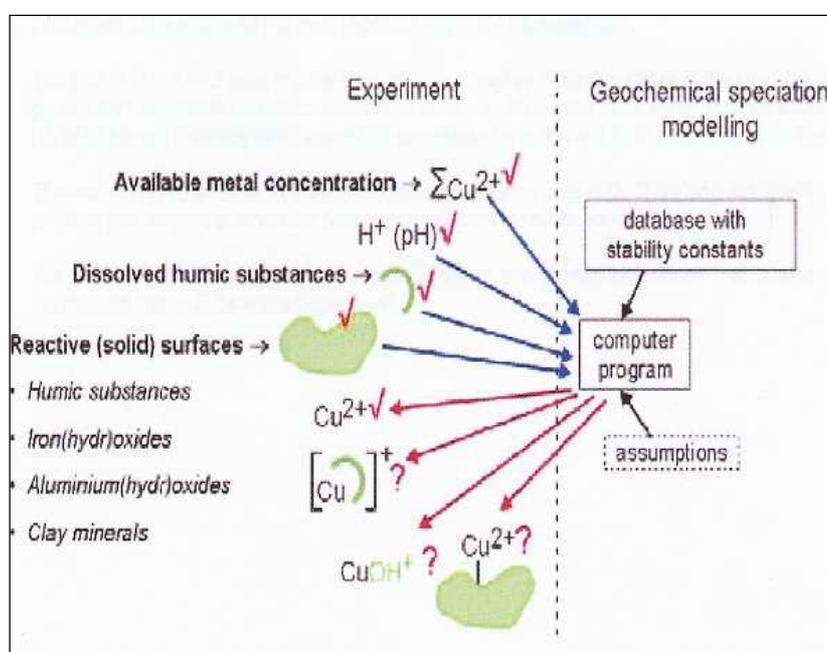


Figure 20 Relation entre les données expérimentales des tests de lixiviation et d'extraction avec la modélisation géochimique de la spéciation des ETM. Flèches bleues: inputs, flèches rouges: output. (modified after M. Gfeller and R. Schulin, ETH, Zürich) [165].

2.2.1.2 Description des interactions avec les (hydr)oxydes

Les processus d'adsorption et de précipitation à la surface des (hydr)oxydes de fer et d'aluminium cristallisés ou amorphes sont modélisés en utilisant le modèle généralisé de la double couche de Dzombak et Morel [91]. Le terme HFO (hydrus ferrous oxides) est utilisé comme un substitut pour inclure tous les (hydr)oxydes de fer et d'aluminium, basé sur les similitudes des structures de surface et de réactivité [111] mais aussi parce qu'aucune base de données complète et systématique n'est disponible pour les réactions de sorption sur les

(hydr)oxydes d'aluminium. La densité de sites de surfaces pour les oxydes de fer bien cristallisés est calculée en utilisant une surface spécifique de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tandis que les surfaces spécifiques des oxydes de fer amorphes et de tous les (hydr)oxydes d'aluminium sont de $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les constantes de complexation de Dzombak et Morel sont incluses dans le modèle pour prendre en compte l'interaction avec le H^+ , As, Ca, Ba, Mg, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, Mo, Si, SO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Dans le modèle de calcul, la goethite et la gibbsite amorphe contrôlent la solubilité de Fe et Al [5,111].

2.2.1.3 Description des interactions des surfaces argileuses et carbonatées

Les constantes de complexation de surface obtenues par Appelo et al. (2002) ont été utilisées pour modéliser l'adsorption à la surface des carbonates [166]. La sorption sur les argiles est simulée à l'aide d'un modèle Donnan en supposant une densité de charge de $0,25 \text{ eq kg}^{-1}$ et un volume Donnan fixe de 1 L kg^{-1} , ce qui correspond à des moyennes pour les minéraux argileux illitiques [5]. Seules les sorptions non spécifiques sur la charge permanente de surface sont prises en compte [5]. En tant que paramètre d'entrée, la quantité d'argile a été mesurée par un granulomètre laser et correspond aux minéraux $<2 \mu\text{m}$ sans distinction minéralogique.

2.2.1.4 Les paramètres d'entrée de la modélisation géochimique

Dans les sols et les sédiments, la matière organique joue un rôle important sur la mobilité des métaux et il est connu que la MON réactives est estimée comme étant la somme des AF et AH déterminée par un procédé rapide en batch (décrit en détails dans la norme ISO 12782-4 [165] ou selon une procédure équivalente [167]) dérivée de la procédure IHSS [52]. L'extraction à la dithionite est réalisée afin de déterminer à la fois la quantité d'(hydr)oxydes de fer cristallisés et amorphes (Fe-DITH) suivant la norme 12782-2. Les (hydr)oxydes amorphes de fer sont déterminées par extraction à l'aide de l'ascorbate (Fe-ASC) de la norme ISO 12782-1. Enfin, les (hydr)oxydes d'aluminium amorphes sont évalués par une extraction à oxalate (ISO 12782-3) et ils sont regroupés sur le terme Al-OX [168-170,5].

Le fichier d'entrée

Les indices de saturation sont calculés à partir d'un premier calcul qui prend en compte Eh et pH, fixés aux valeurs mesurées, et les concentrations totales en solution de Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, Si, Fe, Ba, Zn, Cu, Cd, Ni, Pb, S, P, Cl, du carbone inorganique dissous (DIC) et du DOC, tout en neutralisant les possibilités de précipitation/dissolution. Les données obtenues sont alors insérées dans un fichier d'entrée composé (i) de pH, Eh et de la conductivité mesurés dans chaque solution, (ii) des concentrations des éléments majeurs et

traces pour chaque solution, (iii) du contenu de la phase solide: matière organique particulaire, (hydr)oxydes de Fe et Al, argiles et les différents minéraux autorisés à précipiter car considérés comme pertinents.

La spéciation des éléments majeurs et traces est calculé simultanément à l'aide d'un seul jeu de paramètre défini pour la prédiction de la solubilité des éléments dans les test à pH-statique [171] sur un rang de pH allant de 1-12 (L/S de 10). Ce même jeu de paramètres est ensuite réutilisé pour la prédiction du relargage lors du test de percolation dynamique. Aucun fitting n'est nécessaire, à part une correction de la carbonatation des solutions responsable de la précipitation de la calcite.

2.2.1.5 Modèle de transport

Le modèle de transport a été décrit en détails par Dijkstra et al., (2008) [127]. Pour prédire la lixiviation lors des tests de percolations, le code ORCHESTRA est étendu avec un module de transport unidimensionnel de la solution considérant une double porosité à phase immobile et mobile. Cette approche présente l'avantage d'être relativement simple par rapport à des modèles plus complexes de transport et elle peut être utilisée lorsque les paramètres de la phase immobile ne sont pas connus. Le transport des solutés est supposé similaire au transport du Cl⁻ [172]. Une équation du premier ordre décrit le transport entre la zone mobile et la phase stagnante:

- $\theta_{im} dC_{im} / dt = \alpha(C_m - C_{im})$
- $\theta = \theta_m + \theta_{im}$
- $\beta = (\theta_m / \theta)$

Avec α , coefficient de transfert de masse (s⁻¹); C_m et C_{im} , concentrations de soluté dans la zone mobile et immobile, respectivement; β , rapport entre la porosité mobile et la porosité totale. Les paramètres α et β sont calculés lorsque la lixiviation du Cl (lessivage conservateur) est jugée correctement décrite par le modèle. Par conséquent, il est supposé que tous les solutés présentent un comportement de transport physique semblable à Cl.

2.4.4 Détermination des paramètres pour les modélisations géochimiques: extractions sélectives et caractérisations

2.4.4.1 Extraction à l'ascorbate (ISO 12782-1)

L'extraction à l'ascorbate permet la solubilisation des oxyhydroxydes mal cristallisés de Mn et Fe. Le protocole utilisé est la norme ISO 12782-1¹⁴ : 3 g de sédiments lyophilisés tamisés à 2 mm sont placés dans des tubes à centrifuger et mis en contact avec 60 mL de solution d'ascorbate* puis agités par retournement pendant 24 h. L'échantillon est ensuite centrifugé 30 min à 5000 t/min et le surnageant est filtré à 0,2 µm par des filtres seringues en acétate de cellulose (Sartorius), les 5 premiers mL sont écartés, pour éviter tout risque de contamination.

Préparation de la solution d'extraction à l'ascorbate:*

1. Placer 10 g de NaHCO₃ et 10 g de C₆H₅Na₃O₇ dans une bouteille (HDPE) de 500 mL (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade)
2. Ajouter de 200 mL d'eau déionisée et mettre sous bullage à l'azote pendant 4 heures
3. Ajouter dans la bouteille 4 g d'acide L(+)-ascorbique et remettre sous azote jusqu'à atteindre un pH de 8 (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade).

2.4.4.2 Extraction à la dithionite (ISO 12782-2)

L'extraction à la dithionite solubilise toutes les phases oxyhydroxydes de fer [173], y compris les phases bien cristallisées. Le protocole utilisé se réfère à la norme ISO 12782-2¹⁵: 3 g de sédiments lyophilisés tamisés à 2 mm sont placés dans des tubes à centrifuger, mis en contact avec 60 mL de solution de dithionite* puis agités par retournement pendant 4 heures à 60°C au bain-marie. L'échantillon est ensuite mis au repos pendant 30 min, puis centrifugé pendant 30 min à 5000 t/min. Le surnageant est filtré à 0,2 µm avec des filtres seringues en acétate de cellulose, les 5 premiers mL sont écartés.

Préparation de la solution de dithionite:*

1. Dans une bouteille de 250 mL (HDPE), placer 5,72 g d'acétate de sodium anhydre et 12,08 g de tri-sodium citrate (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade)
2. Ajouter 200 mL d'eau déionisée puis 10,06 g de sodium dithionite (Fisher Scientific, Laboratory Reagent Grade)

¹⁴ ISO 12782-1: Parameters for geochemical modeling of the leaching and speciation of constituents in soils and soil-like materials-Part 1: Extraction of iron(hydr)oxides with ascorbic acid

¹⁵ ISO 12782-2: Soil Quality, Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soil and soil-like materials-Part2: Extraction of iron(hydr)oxides with dithionite. 2008

3. Tamponner la solution au pH 4,8 avec de l'acide acétique glacial à 100% (Fischer scientific, Analytical reagent Grade)

2.4.4.3 Extraction à l'oxalate d'ammonium/ acide oxalique (ISO 12782-3)

L'extraction des oxydes d'Al amorphes a été réalisée selon le protocole décrit dans la norme ISO 12782-3¹⁶ [170]. L'extraction consiste à placer 3 g de sédiments lyophilisés dans 300 mL de solution d'extraction*. Ils sont agités 4 heures par retournement, puis une centrifugation à 5000 t/min pendant 30 min est réalisée, suivie d'une filtration à 0,2 µm sur filtre seringue AC, les 5 premiers mL sont écartés.

Préparation de la solution d'extraction à l'oxalate d'ammonium/ acide oxalique:*

1. Peser 9,69 g de di-ammonium oxalate monohydrate et 6,51 g d'acide oxalique dihydrate (Fischer Scientifique, Analytical Reagent Grade) dans une bouteille de 1 L (HDPE)
2. Ajouter 600 ml d'eau déionisée et tamponner la solution à un pH de 3 à l'aide d'une solution d'oxalate à 0,2M

Chaque type d'extraction a été réalisé en triplicats et un blanc de chaque protocole a été effectué. Les quantités extraites en mg.kg⁻¹ de matière sèche sont données par la relation:

$$[X] = ([X]_f - [X]_b) \cdot (V/m)$$

Avec [X], élément recherché; [X_f], concentration de l'élément dans le filtrat; [X_b], concentration de l'élément dans le blanc d'extraction; V, volume d'extractant; m, masse de sédiment sec.

2.4.4.4 Extraction et caractérisation des fractions réactives de la MON

Les substances humiques (SH) d'un sol constituent un mélange hétérogène de composés organiques macromoléculaires de natures aliphatique et aromatique [145]. Elles sont riches en groupements fonctionnels chimiquement réactifs et sont formées par des procédés de synthèses et de polymérisations durant les transformations chimiques et microbiologiques de la matière organique fraîche (humification). Les SH sont réfractaires et peuvent être opérationnellement divisées en trois groupes, en fonction de la solubilité à différentes valeurs de pH [45]: les humines, insolubles à tout pH; les acides humiques, insolubles à pH acide; les acides fulviques, solubles à tout pH [167]. Le protocole d'extraction

¹⁶ ISO 12782-3: Soil Quality, *Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soil and soil-like materials-Part3: Extraction of aluminum(hydr)oxides with ammonium oxalate-oxalic acid*. 2008.

choisi [167] fait l'objet d'une norme ISO 12782-4¹⁷, il utilise une résine DAX-8 pour séparer les composantes hydrophiles et hydrophobes des acides fulviques.

Préparation de la résine: Avant toute utilisation, les impuretés organiques de la résine DAX-8 sont éliminées avec des extractions à l'acide chlorhydrique 0,1 mol.L⁻¹ et à la soude NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade). Ensuite, la résine est lavée par des extractions Soxhlet avec de l'acétonitrile et du méthanol (Acros, HPLC) puis gardée dans du méthanol jusqu'à utilisation. Le méthanol est alors éliminé de la résine par lavage à l'eau déionisée puis par rinçages successifs avec HCl et NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Il a été démontré que 250 g de DAX-8 peuvent être préparés en effectuant un rinçage avec 2 L d'eau déionisée et 1 L de HCl à 0,1 mol.L⁻¹ (selon la Norme ISO 12782-4). En général, ces étapes de préparation de la résine permettent une libération de DOC < 2 mg.L⁻¹ et l'obtention d'un pH acide (pH 1).

Séparation et détermination de la concentration des substances humiques: La Fig.21 reprend l'ensemble du protocole de séparation des différentes fractions de la MON. Dans un tube (HDPE) à centrifuger, une prise de sédiment humide représentant 20 g de MS est acidifiée par une solution de HCl 6 mol.L⁻¹ jusqu'à pH 1 ou 2. Le volume est ensuite ajusté à 200 mL avec une solution d'HCl à 0,1 mol.L⁻¹ (L/S = 10). La suspension est ensuite équilibrée une heure sous agitation centrifugée à 3000 tr.min⁻¹ pendant 30 min. Le surnageant (FAHyHON 1), dont le volume est mesuré, sera par la suite introduit sur la résine DAX-8. Le culot est récupéré et neutralisé avec une solution de NaOH 1 mol.L⁻¹ jusqu'à pH 7, puis une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ est ajoutée jusqu'à un volume final de 200 mL. Cet ajout s'effectue sous bullage d'azote et le pH final doit être supérieur à 12 pour assurer la solubilisation des AH. La suspension est équilibrée pendant 12 heures par agitation puis centrifugée à 3000 tr.min⁻¹ pendant 30 min. Le surnageant, dont le volume est mesuré et récupéré dans un flacon de 250 mL en HDPE puis acidifié jusqu'à pH 1 pour précipiter les AH par ajout de HCl 6 mol.L⁻¹. La suspension est agitée pendant 12 heures puis centrifugée à 3000 tr.min⁻¹ pendant 30 min. Le surnageant (FAHyHON2), dont le volume est mesuré, est récupéré en attente de traitement à la résine DAX-8. Les AH du culot sont ressolubilisés dans une solution de KOH 0,1 mol.L⁻¹ et le DOC est analysé (DOC_{HA}).

¹⁷ ISO 12782-4: Parameters for geochemical modeling of the leaching and speciation of constituents in soil and soil-like materials-Part4: Extraction of humic substances

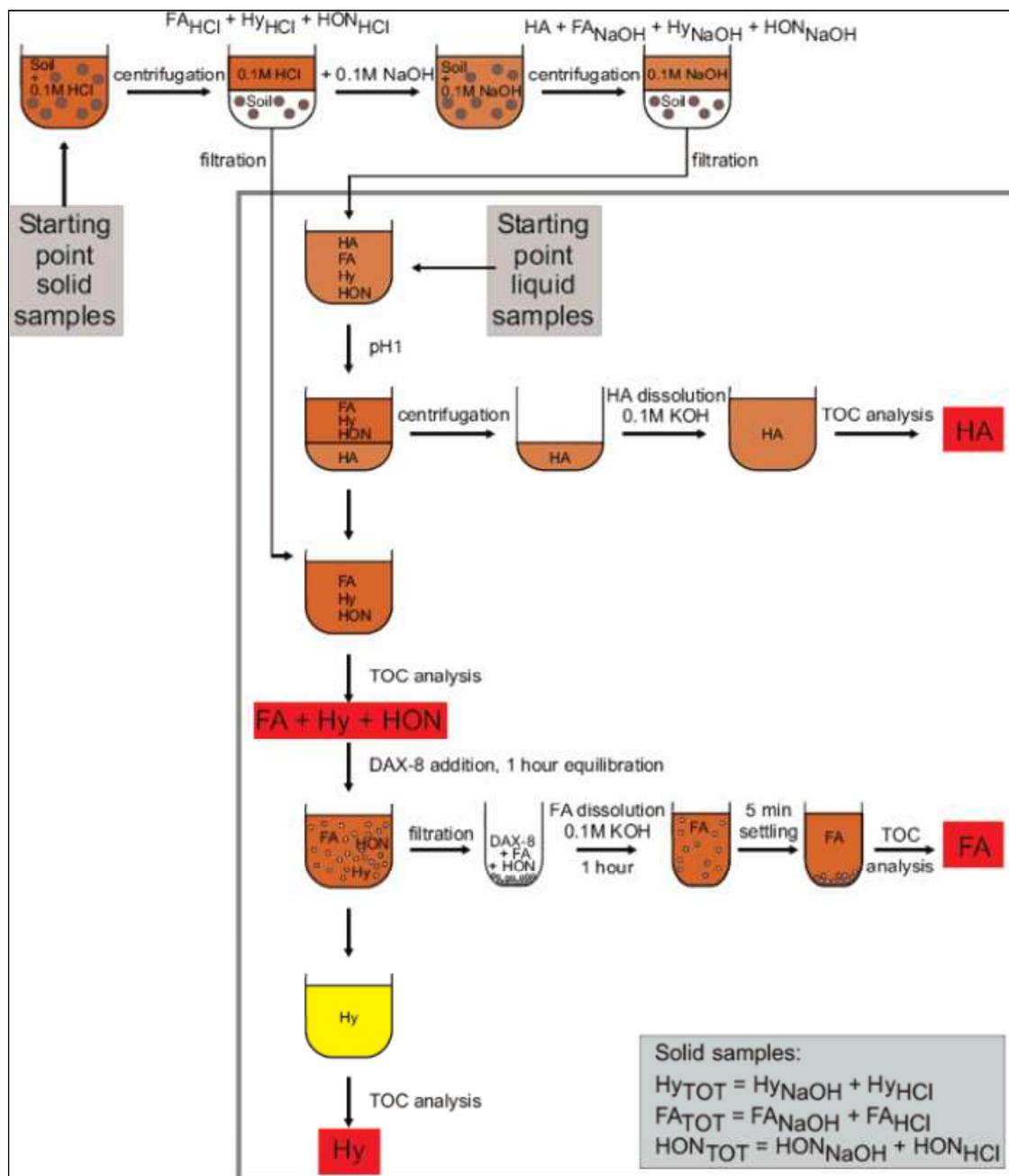


Figure 21 Protocole de séparation des substances humiques [167,165]

Traitement sur DAX-8 (Sigma Aldrich): premièrement, les solutions FAHyHON 1et 2 sont filtrées avec des filtres seringues en acétate de cellulose à $0,45\mu\text{m}$ (Sartorius) et le COD analysé dans les filtrats ($\text{DOC}_{\text{FAHyHON1,2}}$). Ensuite 50 mL de ces filtrats sont mis en contact avec 10 g de résine DAX-8 dans des flacons HDPE de 100 mL. Après 1 h de mise à l'équilibre par agitation, les suspensions sont filtrées et les concentrations en DOC mesurées ($\text{DOC}_{\text{Hy1,2}}$), sachant que les AF sont alors adsorbés par la résine. Ceux-ci sont désorbés par 4 ajouts successifs de 20 mL de KOH $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le pH final devant être supérieur à 11. Chaque ajout de KOH est suivi d'une agitation pendant 1 h. Les suspensions sont filtrées et collectées dans un flacon HDPE de 100 mL, le volume est mesuré ainsi que la concentration en DOC ($\text{DOC}_{\text{AF1,2}}$). Des blancs échantillons sont mesurés pour déterminer la contribution en DOC de

chaque étape de lavage de la résine DAX-8 ainsi que pour chaque étape du protocole décrit ci-dessus. L'ensemble des réactifs et de l'appareillage est répertorié dans la norme ISO 12782-4, ainsi que tous les calculs afin de déterminer les quantités en mg.kg^{-1} de matière sèche.

2.4.4.5 Pré-extraction des hydrocarbures

La caractérisation par spectrofluorescence 3D des premières extractions des substances humiques, réalisées sur les sédiments de Courrières-lès-Lens (qui présentent de fortes contaminations en hydrocarbures), ont montrées des propriétés de fluorescence complexes qui ne correspondaient pas à des signatures de fluorescence de substances humiques naturelles en référence à la nomenclature de Coble [149]. En effet, une large bande de pics de fluorescence, allant du pic A au pic B et correspondant aux signatures des HAP (les HAP fluorescent pour une $\lambda_{\text{ex}} = 275\text{-}305$ nm et à $\lambda_{\text{em}} = 350\text{-}500$ nm), montre la présence d'hydrocarbures dans ces extractions, ce qui peut surestimer la fraction de carbone organique associée aux substances humiques. Sachant que la teneur en substances humiques (AH et AF) est un paramètre d'entrée fondamental pour le code ORCHESTRA, un protocole original de pré-extraction des hydrocarbures a été expérimenté en vue d'une séparation et d'une caractérisation ultérieure des SH. Le protocole de pré-extraction mis en place s'est basé sur différentes références bibliographiques décrivant les propriétés d'extraction des SH et des hydrocarbures: (i) Flaig (1970) [174] a comparé différents mode d'extractions des acides humiques et fulviques; (ii) Ogner et Schnitzer (1971) [175] ont essayé d'extraire les SH par plusieurs solvants organiques et à titre d'exemple, l'expérience menée avec du n-hexane a montrée que seulement 0,02 g d'AF sont extraits à partir de 100g; (iii) malgré plusieurs études [43,176], l'intégrité de la structure globale des SH n'a pas été étudiée après les extractions des hydrocarbures; (iv) d'un point de vue général, les solvants non polaires favorisent la dissolution des HAP mais pas les SH naturelles. De plus, les SH sont solubles dans des solutions aqueuses et le degré de solubilité dépend du pH de la solution.

En considérant ces données, il semblait opportun de combiner ces travaux de recherches dans le but de développer une procédure d'extraction d'hydrocarbures qui conserve les propriétés structurales de la MON pour étudier son rôle vis-à-vis des métaux; les modifications structurales éventuelles de la MON étant évaluées par spectrofluorescence.

Le protocole de pré-extraction consiste à mettre 100 mL de mélanges de solvants organiques dans un flacon contenant 10g de sédiments. Les suspensions sont placées dans un système de flux et reflux pour 25 heures. L'extraction des HAP et l'absence de MON ont été contrôlées plusieurs fois au cours de l'essai. Chaque suspension a été filtrée sur filtres de

verre de 0,2 μ m de seuil de coupure puis évaporée sous vide, finalement redissoute dans une solution de NaOH 0,1M (pour solubiliser les éventuelles SH) et le taux de carbone organique est déterminé. Chaque fraction prélevée a été analysée par fluorescence 3D pour évaluer la nature des molécules extradites. En fin d'essai, les mélanges de solvants ont été analysés pour déterminer le taux d'hydrocarbure total extrait.

Les protocoles d'extractions ont été testés sur différents standards de MON avant leur utilisation sur les sédiments de Courrières-lès-Lens. Les trois mélanges de solvants servant aux extractions sont (i) acétonitrile (ac), (ii) acétonitrile/cyclohexane (80/20) (ac/cyclo), dichloromethane/cyclohexane (20/80) (DCM/cyclo).

3 Les sédiments de la rade de Toulon

3.1 Introduction

Cette partie décrit les résultats de l'étude menée sur les sédiments de la baie du Lazaret. Parallèlement à la mise en place des protocoles de caractérisation et de lixiviation identifiés dans la littérature comme utiles à notre étude, des expériences de lixiviations ont été menées sur les sédiments bruts et dessalés de la baie du Lazaret afin d'évaluer l'influence des paramètres recommandés à savoir le ratio L/S, le temps de contact et la température. Des analyses DRX et μ -XRF ont aussi été réalisées afin d'identifier les phases minérales tandis que la fluorescence 3D a permis la caractérisation de la MOND. La modélisation de la lixiviation des éléments a permis de définir les spéciations et les mécanismes contrôlant la mobilité des éléments dans différentes conditions.

3.2 Etude de l'influence des paramètres sur la mobilité des EPT

Dans les tests de lixiviations normés, il est recommandé de prendre respectivement :

- Un ratio L/S =10 avec un temps de contact de 24 heures pour une température de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ (NF EN 12457),
- un L/S de 10 sur une large plage de pH allant de 4 à 10 avec un temps de contact de 48 heures et une température de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ (NF 14429).

3.2.1 Influence du ratio L/S

Dans un premier temps, afin de tester l'influence du ratio L/S sur la lixiviation à pH naturel, plusieurs lixiviations en batch ont été réalisées aux ratios L/S 1,67; 5; 7,5 et 10 pour des temps de contact de 24H sur le sédiment brut (Rw) et dessalé (Ds) à pH naturel. Le ratio L/S=1,67 correspond à l'extraction par centrifugation de l'eau interstitielle initialement contenue dans le sédiment, réalisée après agitation pendant 24h.

L'évolution des paramètres physico-chimiques est présentée dans la Fig. 22. Le pH des sédiments, malgré l'augmentation du ratio L/S, reste constant autour de $7,7 \pm 0,1$ pour le sédiment brut (Rw) et autour de $7,5 \pm 0,1$ pour le sédiment lavé (Ds) qui présentait un pH de 7,9 initialement dans son eau interstitielle. Ces deux sédiments conservent donc une forte capacité tampon. Pour les deux sédiments, la conductivité diminue avec l'augmentation du ratio L/S, ce qui était attendu. Le potentiel d'oxydo-réduction reste toujours oxydant avec des valeurs supérieures à +150mV quel que soit le ratio L/S, ces conditions favorisant l'oxydation de la MO et la précipitation d'(hydr)oxydes de fer et de manganèse par exemple.

Le ratio L/S de 10 présente le plus fort potentiel de lixiviation puisque les quantités lixiviées en As, B, Ca, Cd, COD, Cr, Cu (seulement pour Ds), Na, Ni, Mn, Pb et Zn sont plus forte pour ce ratio. La Fig.23 présente la concentration lixiviée (en mg.kg^{-1}) en fonction du ratio L/S pour Pb, Zn, B, Cr, Ni, As, Ca et DOC. La lixiviation en Cl^- et en CI (en mg.kg^{-1}) sont restées constantes en fonction du rapport L/S, indiquant que ces éléments sont rapidement solubilisés ou principalement contenues dans l'eau interstitielle.

Dans un second temps, deux ratios L/S de 5 et 10 ont été testés sur une gamme de pH allant 7 à 12,5 sur le sédiment dessalé (Ds) pour un temps de contact de 48 heures. Aucune différence notable n'a été observée pour la lixiviation des éléments à ces ratios selon la gamme de pH étudiée (Fig.24).

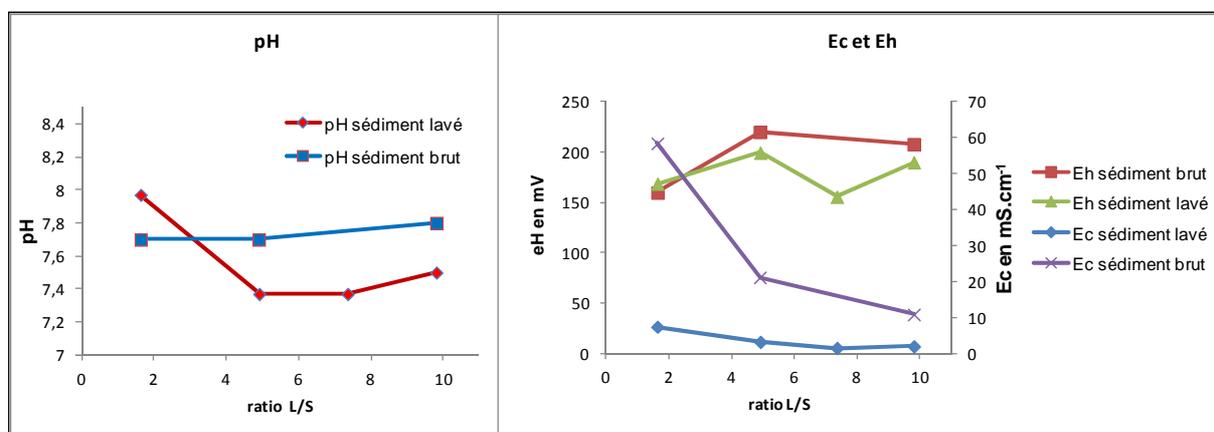


Figure 22 Evolution des paramètres physico-chimiques en fonction du ratio L/S pour les sédiments brut et lavé à pH naturel pour un temps de contact de 24 heures.

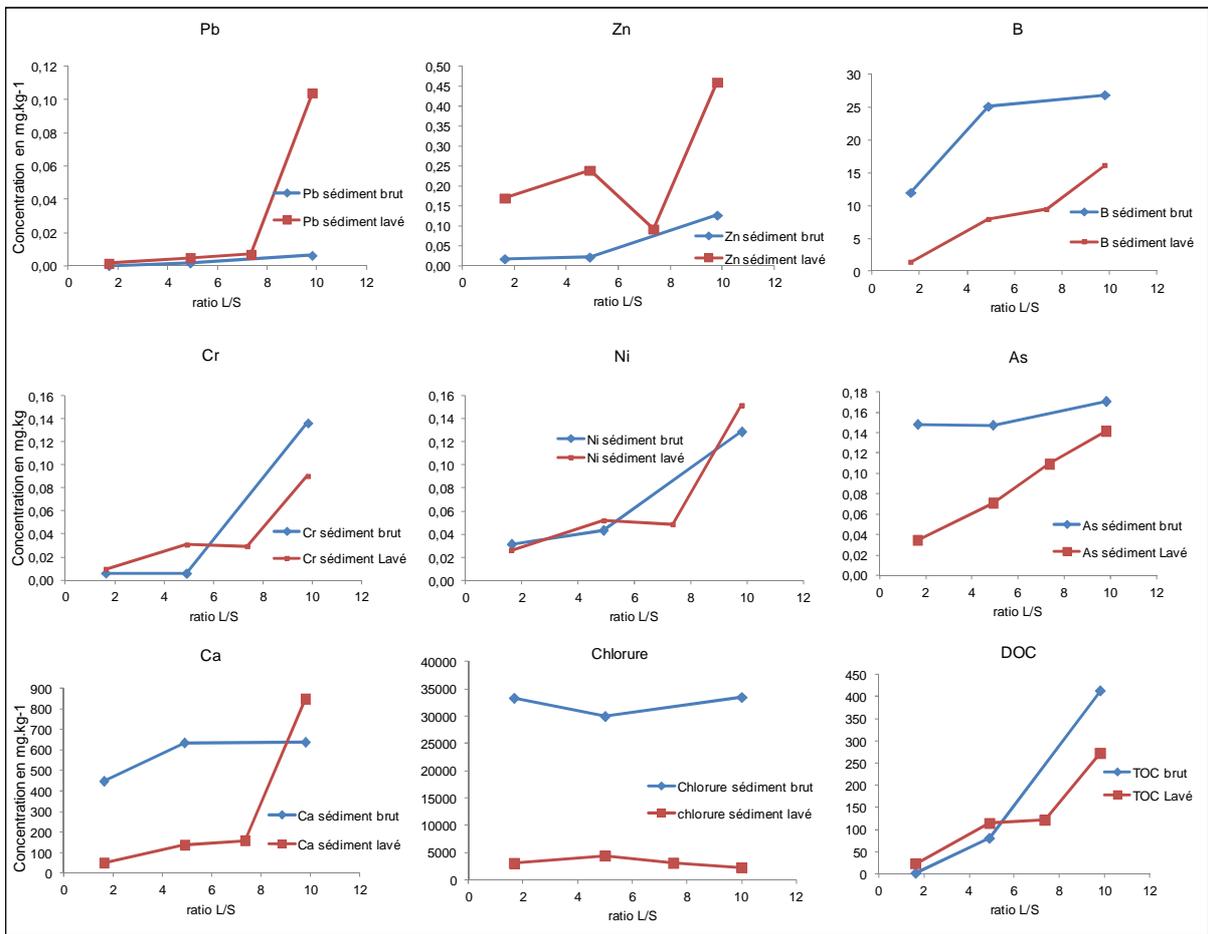


Figure 23 Quantités lixiviées en mg.kg^{-1} de masse sèche de sédiment brut ou lavé en fonction du ratio L/S à pH naturel pour un temps de contact de 24 heures

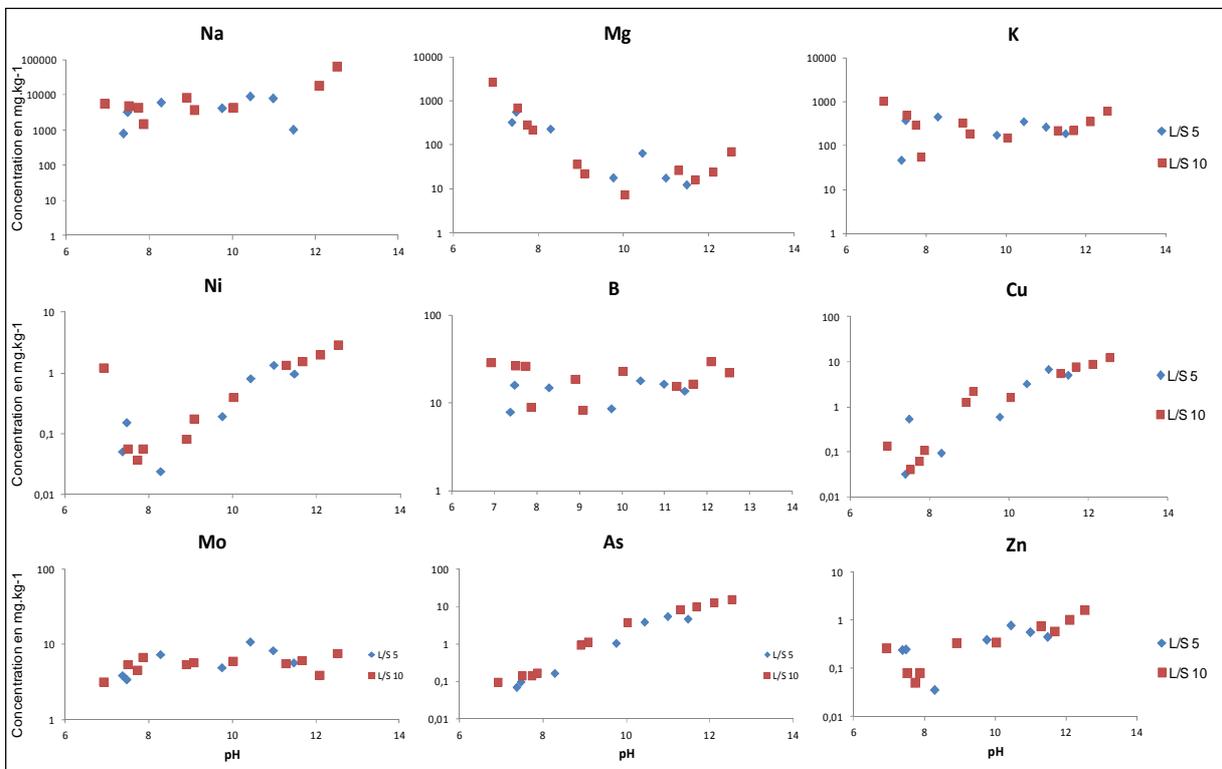


Figure 24 Quantités lixiviées en mg.kg^{-1} de masse sèche de sédiment lavé en fonction du pH pour un L/S de 5 et de 10

3.2.2 Influence du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur la lixiviation des éléments a été menée pour 24, 48, 240 et 720 heures à température de $20\pm 5^\circ\text{C}$. Les variations de pH et particulièrement celles du Eh (Fig 25), qui contrôlent fortement la spéciation des éléments, ont rendu les interprétations difficiles. Il a été généralement observé une lixiviation maximale pour des temps de contact de 24 et 48 heures qui sont accompagnés de conditions oxydantes ($\text{Eh} > +150\text{mV}$). Au-delà de ce temps, la diminution du Eh pourrait faciliter la précipitation de phases devenant des surfaces d'adsorption pour les autres éléments. Seuls les éléments majeurs K, Ca, PO_4^{2-} et SO_4^{2-} (données non montrées) ont été plus lixiviés pour des temps de contact plus longs, pouvant indiquer un aspect cinétique.

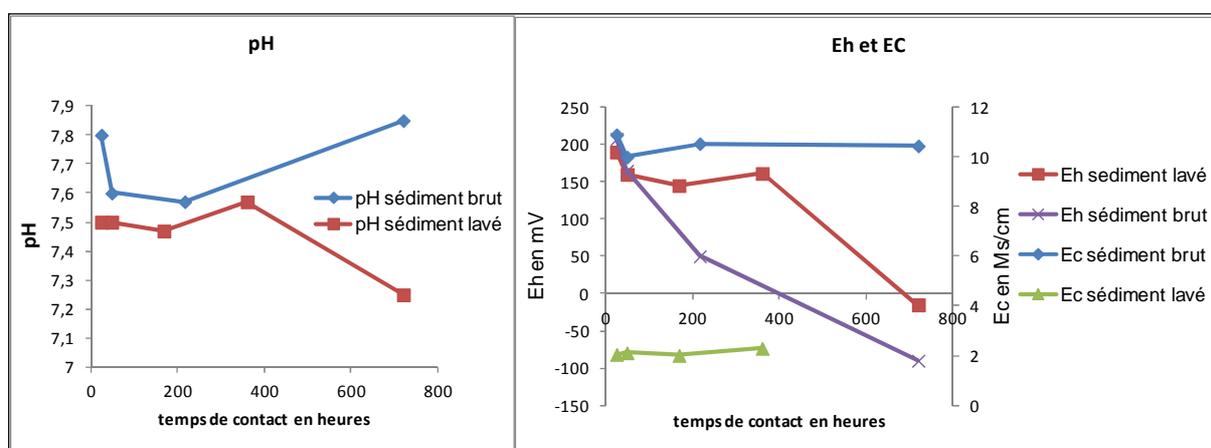


Figure 25 Evolution des paramètres physico-chimiques (pH, Eh et Ec) des sédiments brut et lavé en fonction du temps de contact pour un ratio L/S de 10

3.2.3 Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température, des lixiviations ont été réalisées à un L/S de 10, un temps de contact 24 heures pour des températures de 15, 30 et 40°C . Les résultats montrent de fortes variations des paramètres physico-chimiques en fonction de la température (fig.26). Pour les éléments Na, Mg, Ca, K, B et Mo, on observe une augmentation des concentrations lixiviées en fonction de la température alors que les concentrations de Cu, Ni et Zn décroissent et que les concentrations de Co, Mn et Ba restent constantes (fig.27). Ces variations demanderaient à être confirmées par des études complémentaires.

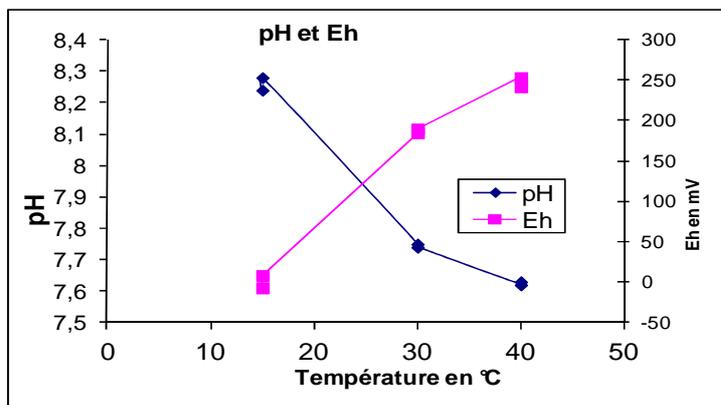


Figure 26 Evolution des paramètres physico-chimiques du sédiment lavé en fonction de la température pour un ratio L/S de 10 pour un temps de contact de 24H

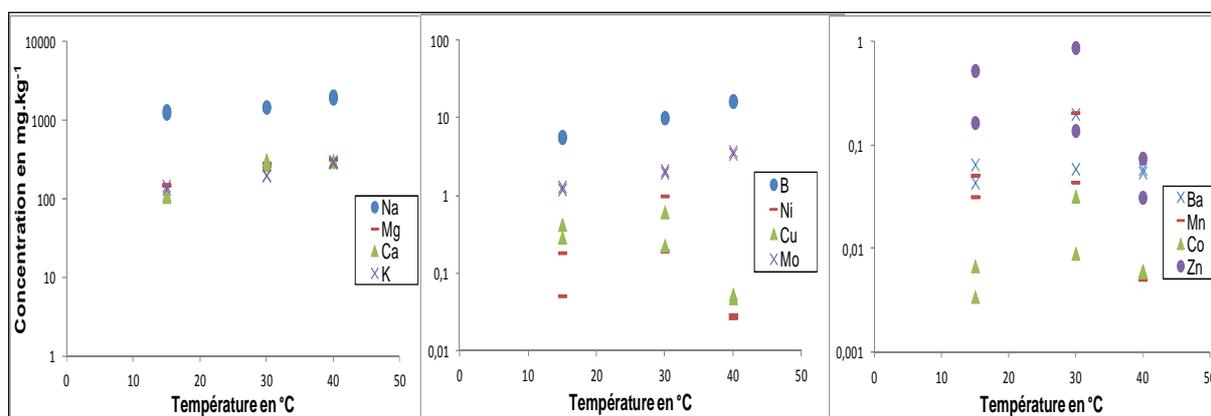


Figure 27 Quantité lixiviée en mg.kg⁻¹ de masse sèche de sédiment lavé en fonction de la température

3.3 Caractérisation en laboratoire et lixiviation expérimentale des métaux – Article "Waste and Biomass Valorization"

La caractérisation en laboratoire du sédiment de la baie du Lazaret est présentée ci-dessous sous forme d'un article accepté à "Waste and Biomass Valorization" en Février 2013. Il décrit l'échantillonnage du sédiment de la baie du Lazaret, le processus de désalinisation du sédiment brut, les principales caractéristiques physico-chimiques pH, Eh, EC, CEC, la granulométrie, la minéralogie, la teneur en éléments majeurs et traces ainsi que leur distribution, les expériences de lixiviation des éléments. Ces expériences ont permis une première évaluation de la mobilité des contaminants inorganiques des sédiments de la baie du Lazaret, dans le cadre d'une gestion à long terme. Les principaux résultats ont montré que le sédiment contaminé présentait des tailles de classe granulométriques de type limon légèrement sableux, contenant 5,8% de matière organique. Le sédiment brut (Rw) a présenté des concentrations critiques en As, Hg et en sels solubles. Le dessalage/lavage a permis le lessivage des sels solubles sans lixivier significativement la plupart des éléments potentiellement toxiques (PTEs), mais il favorise la mobilité du Mo. Le stockage pendant cinq

mois en lysimètre extérieur a augmenté la fraction de Cu, Pb, Cd, Mo, As et Pb associée à la matière organique (MO) ou aux sulfures sur les 8 premiers cm du stockage. Les tests de lixiviation en fonction du pH (test ANC) ont montré que la mobilité de Cu et As était fortement contrôlée par la dynamique de la matière organique. Na, Cl, B et Mo sont apparus très mobile, mais la libération du Mo était plus faible à pH <5, probablement en raison de l'adsorption de MoO_4^{2-} , espèce anionique, sur des surfaces de minéraux chargées positivement. Zn, Pb, Mn, Al, Ni et Cr ont eu un comportement caractéristique d'espèces adsorbées sur des surfaces d'oxydes minéraux, hautement lixiviables à pH acide. Le transport colloïdal a été significatif pour DOC, As, Ni et Co et a été le principal mécanisme de mobilité de Pb pour les tests en colonne. Le séchage du sédiment a contribué à une plus forte mobilité d'un certain nombre d'éléments et composés, en particulier Cd, Pb, Mo, Ba et As. La mobilité de Mo rend le matériel inadapté pour le remblaiement technique mais le matériau peut toujours être utilisé en technique routière, celle-ci qui garantissant un plus large contrôle de la percolation des solutions.

Par rapport à la version publiée, la seule modification dans l'article présenté ci-après est la renumérotation des sections de manière à maintenir l'homogénéité de ce manuscrit.

Environmental quality assessment for valorization of raw and desalinated dredged marine sediment contaminated by potentially toxic elements.

R. Achard^{1,2*}, A. Benard¹, P. Merdy², G. Durrieu², C. Le Poupon², B. Campredon³, Y. Lucas²

¹*Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), ARDEVIE, Domaine du Petit Arbois, BP 33, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, France*

²*Laboratoire des PROcessus de Transfert et d'Echange en Environnement, Université Sud Toulon Var, Bât R Avenue de l'Université - BP20132- 83957 La Garde Cedex, France*

³*Laboratoire Ecosystèmes Côtiers Marins et Réponses aux Stress, Université de NICE Sophia Antipolis, 28 avenue Valrose 06108 Nice Cedex 2, France*

*Corresponding author: Fax: +33(0)442971480 – E-mail: romain-achard@wanadoo.fr

Abstract

In the frame of long-term management of contaminated dredged sediments, we studied the mobility of inorganic contaminants contained in marine, light sandy sediment, containing 6.9% of organic matter and submitted to desalination and to leaching in an outdoor lysimeter. A set of complementary analytical techniques was used, as mineral and textural analysis, combined with simple selective extractions, sequential selective extractions, acid neutralization capacity tests and percolation dynamic leaching tests from standardized procedure. This methodology was applied to the raw sediment, to sediment after desalination and after 5 months storage in outdoor lysimeter. The raw sediment presented a critical concentration of As, Hg and soluble salts compared to most European sediment quality guidelines (SQGs) and guidelines applied for the reuse in road engineering. Desalination allowed the leaching of soluble salts without significant leaching of most potentially toxic elements (PTEs), but greatly enhanced the mobility of Mo. Five months storage with natural cycles of wetting and drying in outdoor lysimeter increased the fraction bound to organic matter (OM) or sulfides of Cu, Pb, Cd, Mo, As and Pb. Cu and As mobility appeared highly related to OM dynamics. Na, Cl, B and Mo appeared highly mobile, but Mo release was lower at pH<5, likely because of adsorption of MoO₄ anionic species on positively charged surfaces of minerals. Zn, Pb, Mn, Al, Ni and Cr had a behavior characteristic of species adsorbed on mineral oxides surfaces, highly leachable at acid pH. Colloidal transport was significant for DOC, As, Ni and Co and was the main process for Pb. Drying the sediment greatly enhanced the mobility of a number of elements and compounds, particularly Cd, Pb, Mo, Ba, As. The resulting Mo mobility turned the material unsuitable for technical embankment; the material may still be used in road engineering, providing monitoring of percolating solutions.

Keywords: dredged marine sediment, potentially toxic elements, environmental assessment, risk assessment, leaching test, valorization, road engineering

3.3.1.1 Introduction

Dredging of waterways and harbors is necessary to maintain navigability and to prevent rivers from flooding risks. Annually, around 40-50 million tons of sediments are dredged in France[1]. In the past, the marine dredged sediments were usually dumped at sea without consideration of environmental impacts [2]. Nowadays, contaminated dredged sediments are considered as waste in most countries [2,3] and must be disposed in confined area to prevent migration of contaminants to soils and groundwater. Such a terrestrial management being more expensive than immersion, many countries developed SQGs [2, 4] to help determining the level of sediment characterization required before management decisions. Most European SQGs use action levels (ALs), thresholds of contaminant concentration that define different classes of dredged material, each class being associated to requirement for sediment characterization and management option [5,6]. Nine European countries use 2 ALs , lower (AL1) and upper (AL2) action level, in order to define 3 classes of dredged material. In France, the environmental impact of sediments having contaminant concentrations below AL1 is considered neutral or negligible; the observed values being comparable to the background values along the French coasts. Between AL1 and AL2, further investigations are required to assess the overall toxicity of the sediments. Above AL2, the impact on the environment is demonstrated and the dredged sediment is considered as hazardous waste that must be stored on land in appropriate dump [7].

Most authorities, however, consider that beneficial reuse of sediments having contaminant concentration above AL1 should be sought, subject to negligible environmental risk. For example, alternative projects are running or planned for sediment reuse in construction, cement and bricks factories, cavities filling, road engineering, technical embankment or landscape management [8-10]. The French department for transport, roads and facilities studies (SETRA) provides for example a methodological approach for evaluating the environmental acceptability of alternative materials made from waste and intended to be used in road construction [10]. However, the establishment of specific formulations or transformations with sediment is generally expensive and quite difficult because sediments are heterogeneous, present large amount of water and variable clay and organic matter contents, so that contaminant behavior can greatly change from one to the other [11]. Otherwise, it is necessary to have information on fate and leaching behavior of contaminants in case of sediments reuse. Regarding potentially toxic elements (PTEs), rather than the total metal content, the potential risk is determined by solid-solution partitioning and speciation which control mobility and ecotoxicity [12-14]. The leaching of PTEs and their transport depend on their retention mode through the sediment phases, as sulfides, clays, oxi-(hydr)oxide surfaces, solid organic matter, as well as the resistance of these phases during leaching (13,14). Mobility and availability of PTEs can be controlled by variations of pH, redox conditions, ionic strength (15-20) and the formation or degradation of organic and inorganic complexes (13, 21, 22). The evaluation of pH dependence of PTEs leaching has been widely introduced in waste management and [13][5] allows comparison between sediments and other waste and materials. Single measurements are therefore insufficient to assess the PTEs behavior which has to be investigated with complementary techniques such as acid neutralization capacity (ANC) tests[18] , selective extractions [23-24] or column-percolation test [25].

In such a context, the present study present a methodology for a comprehensive characterization of sediments contaminated above AL1 in order to identify low cost and low environmental risk

management options. We applied to a moderately contaminated, freshly dredged marine sediment an approach linking textural, mineral and organic matter characterization associated to different leaching and percolation tests in laboratory. For each targeted element, we attempted to identify the main processes controlling the leaching, such as dissolution or sorption to hydroxide surfaces or clay mineral and complexation to Organic Matter (OM). We studied the behavior of the dredged sediment at different state, in order to identify changes in PTEs behavior after usual sediment processing. Firstly, we looked at the influence of a simple desalination process with tap water on the raw marine sediment (Rw), necessary to reduced chloride and salt concentrations known to present a high toxicity for terrestrial environment when in excess. Then we studied the parameters and mechanisms playing a part in PTEs behavior with simple extractions and selective sequential extractions [23, 24] and ANC tests [26] on both raw and desalinated sediment (Ds). Sequential selective extractions were also performed on sediment subjected, after desalination, to 5-months storage in an outdoor lysimeter under Mediterranean natural weather conditions (DsS), in order to evaluated changes in PTEs distribution within the solid fractions which would occur if a dredged sediment was left outside for some time before reuse. Finally, percolation tests [27] were performed in column on both Rw and Ds wet sediments as well as on a desalinated sediment previously air-dried at 25°C in laboratory (DsDry). This latter test was performed because materials used in geotechnical works are usually air-dried in order to facilitate handling and stabilization. We have sought to predict changes and evolutions of sediments in long-term and to assess the environmental acceptability of sediments in reuse scenarii proposed and described by the SETRA Guideline [10].

3.3.1.2 Material and methods

3.3.1.2.1 Sediment sampling and preparation

The sediment was sampled in the Toulon harbor, France, by 43°05.3644 N and 05°54.6679 S. The sampling area was established from previously available data concerning the spatial distribution of inorganic contaminants in the Toulon Bay sediments [11]. The area was chosen to present intermediate contamination concentrations between thresholds N1 and N2, according to French regulation (SQGs). About 900 kg of wet sediments were collected in April 2011. The sediment was wet-sieved at 2 mm, using the sediment supernatant water, then homogenized with a mixer, giving the Rw raw sediment. A part of Rw was stored in the dark at 4°C and under a 20 cm sea water layer and another part was freeze-dried, in order to preserve physico-chemical properties until analysis and experiments [28]. 200 kg of raw sediment was desalinated by diluting with tap water, mixing with a mixer during 1 h and waiting about 6 h for sedimentation and removing of supernatant. This protocol was repeated until electrical conductivity (EC) was lower than 4.5 mS cm⁻¹. 1600 liters of tap water were used for the desalination process, the water was afterward evaporated and the residual fraction, composed of salts and light particles, was confined as for waste management. After each desalination step, supernatant water was collected, filtered through a 0.45 µm pore size acetate-cellulose (AC) syringe membrane (Minisart, Sartorius-Stedim Biotech) previously cleaned with deionized water and analyzed for metals, major elements, dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC). The desalinated sediment is hereafter called Ds. A part of Ds was dried in laboratory conditions and was called DsDry. Parallel to the study conducted in the laboratory, 365 kg of Ds sediment (corresponding at 135 kg of dry matter) were deposited in an outdoor lysimeter. After 5 months of deposit, two sampling DsS1 and DsS2 were collected corresponding to the first 8 cm of the upper layer.

3.3.1.2.2 Physical and chemical characterization

Physico-chemical parameters were determined for Rw and Ds for a liquid/solid ratio (L/S) of 10 l/kg dry weight. Redox potential (Eh) and pH were determined with a platinum electrode and a reference Ag/AgCl electrode, respectively. Electro-conductivity (Ec) was measured with a WTW Tetracon 320i conductimeter. Size particles distribution was determined using a laser diffraction particle-size analyzer (LS 200 Beckman Coulter) with a range from 0.03 μm to 2000 μm . Minerals were identified by X-Ray Diffraction (XRD, Panalytical X'pert pro NPD) on Rw and Ds total sample (fraction <2 mm) and on their fine fraction (<63 μm). The porewater of sediments was extracted by centrifugation at 5,000 G during 1 hour, after agitation at 10 rpm during 24h of 1 kg of wet sediment.

Dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC) and dissolved and particulate inorganic carbon (DIC and PIC) concentrations were measured using a TOC-V analyzer (Shimadzu) coupled with a SSM-5000A. Each sediment sample Rw and Ds was analyzed in triplicate, checking that the average standard deviation was below 5%. Organic carbon was calculated by difference between total and inorganic carbon contents and the accuracy of the methods was tested by certified solutions MISSIPI-03 (National Research Council, Canada). Cation exchange capacity (CEC) was determined by cobalthexamine chloride method [30][177] and sediment moisture content was calculated following the NF EN 14346 standard[31].

Total concentrations of trace metals and major elements in sediments were respectively measured on triplicate by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer Elan DRC II) and ICP-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Perkin Elmer-Optima 7200-DV), after Aqua Regia digestion. 100 mg of sediment and 10 mL of Aqua Regia (HNO_3 : HCl in proportions 1 V:3 V, Fisher Scientific Trace Analysis grade, HNO_3 70%-16 M, HCl 37%-12 M) were placed in 50 mL Teflon (PTFE) bombs and submitted to a controlled elevation of pressure and temperature in a microwave oven (Anton Paar Multiwave 3000). Analysis accuracy and precision of the total procedure were checked using an international certified reference of marine sediment (solid sediment PACS-2 from the National Research Council Canada, Table 1) analysed in triplicate. ICP analyses were also performed in triplicate (with relative deviation standard RSD generally < 10%) and checked using solutions of international certified reference (SLRS-5 from the Nation Research Council Canada). As salinity is known to cause interferences in ICP analysis, we carried out dilutions and we used internal standards (Ge^{74} , Tb^{159}) to increase the precision measurement [32]. As salinity could cause some interference problems in analytical method, dilutions were carried out to reduce this problem. XRF analysis was discarded because of insufficient detection limits or difficult matrix correction for some PTEs [33].

All leachates, percolates, pore waters and solutions produced by the tests described hereafter were filtrated through 0.45 μm pore size AC syringe membranes. For selective extractions the filtration were realised with 0.2 μm pore size AC syringe membranes. Syringes were pre-cleaned with 20 mL of HNO_3 10% followed by 100mL of deionized water (MilliQ, Purelab). The AC membranes were also pre-cleaned with 100 mL of deionized water in order to minimize acidification and DOC release by the membranes. The first 5 mL of each filtrate was discarded. An aliquot of 15 mL of each filtrate was acidified with 15 μL of HNO_3 65% (Merck, Suprapur) to avoid precipitation or adsorption of elements before analysis by IPC-MS and ICP-AES. Another 15 mL aliquot was frozen at -20°C for conservation before ions analysis by ionic chromatography (Dionex-120). The ions analysis accuracy and precision of ions analysis were checked using an international certified reference (MISSIPI-03 from National Research Council Canada). Ions analyses were performed in duplicate with a relative

deviation standard under 10 %. A 30 mL non-acidified aliquot was poisoned with NaN_3 (Sigma-Aldrich, analytical grade) for DIC and DOC measurements.

Table 1 Results (mean \pm standard deviation) obtained from certified reference of marine sediment (PACS-2)

Metal	Certified values [mg kg ⁻¹ dry matter]	Measured values
As	26.2 \pm 1.5	29.8 \pm 0.2
Cd	2.11 \pm 0.15	2.6 \pm 0.1
Cu	312 \pm 12	316 \pm 1
Cr	90.7 \pm 4.6	73.9 \pm 0.8
Ni	39.5 \pm 2.3	38.4 \pm 0.1
Pb	183 \pm 8	136 \pm 1
Zn	364 \pm 23	368 \pm 1

3.3.1.2.3 Sequential selective and single extractions

Sequential selective extractions were performed in triplicate using the BCR protocol [23]. Freeze-dried sediments were used in order to avoid misinterpretations related to oxidation and to water content. Four consecutive fractions were obtained, depending on the reagent: (1) acid-extractable fraction, extracted with 0.11 M acetic acid and usually attributed to the leaching of weakly-bound bioavailable elements and elements associated to carbonates, (2) reducible fraction, extracted with 0.5 M hydroxylamine hydrochloride corresponding to chemical elements linked to Fe and Mn oxides surfaces, (3) oxidizable fraction, extracted with 8.8 M H_2O_2 adjusted to pH 2 with HNO_3 followed by ammonium acetate 1 M adjusted to pH 2, corresponding to chemical elements associated to organic matter (OM) and sulfides bonding sites, (4) residual fractions associated to silicates other than quartz, estimated by difference with total contents obtained after aqua regia digestion.

In order to identify a weakly-bound, highly mobile fraction likely to have a high environmental significance described in various ecotoxicological studies [14], sequential selective extractions were supplemented with single extractions performed in triplicate (1) with deionized water after the NF EN 12457-2 protocol [35], to give the water-soluble weakly-bound exchangeable fraction, and (2) with acetic-acid to give the bioavailable fraction [36, 37]. Liquid/solid (L/S) ratios were 10 and 40 L kg⁻¹ for deionized water and 0.11M acetic acid, respectively. Contact times contacts were 24 and 48 hours for water and 16 hours for acetic acid.

3.3.1.2.4 Acid neutralization capacity and static leaching test (ANC test)

This test followed the standard XP CEN/TS 14429 [26]. 80 g of wet sediments corresponding to 30 g of dry matter were batch-leached during 48 hours at 10 mL g⁻¹ L/S ratio and at pH ranging from 1 to 12 adjusted with HNO_3 and NaOH (Fischer Scientific, analytical grade). During the first two hours of the test the solutions were added in three steps and the batch was alternatively shaken and opened to atmosphere in order to permit degassing after dissolution of minerals, like calcite, dolomite and sulfide. The batch was subsequently closed to atmosphere, to ensure the lowest carbonation and aeration, and shaken at 10 rpm with an automate. The physico-chemical parameters were checked at t+4, t+44 and t+48 hours in order to control that equilibrium was reached. Variation of pH between t+44 and t +48 hours remained below 0.3 pH unit. After the equilibration period, solutions were

decanted and centrifuged to facilitate the filtration through a 0.45 μm pore size AC syringe membranes (Minisart, Sartorius-Stedim Biotech) before analysis of metals, major elements, DIC and DOC.

3.3.1.2.5 *Up-flow column percolation test*

The sediment was placed in a column ($\text{\O}10$ cm, height 30 cm), according to the NF CEN/TS 14405 standard [27][178]. The column was up-flow percolated by deionized water at 24 mL h^{-1} to attain an L/S ratio equal to 10 L kg^{-1} dry weight. The leachates were collected in seven successive fractions corresponding to cumulative L/S 0.1; 0.2; 0.5; 1; 2; 5 and 10 L kg^{-1} dry weight. Physico-chemical parameters (pH, Eh, Ec) of the leachates were measured in a special cell avoiding any contact with atmosphere. The leachates were filtered at $0.45\mu\text{m}$ using AC membrane and analyzed to quantify metals, major elements, DIC and DOC. Experiment was conducted on Rw, Ds in triplicate (Ds1, Ds2, Ds3) and on Dsdry. In order to estimate the part of colloidal transport, the filtration at $0.45 \mu\text{m}$ of the first four fractions (L/S from 0.1 to 1 L kg^{-1}) of the Dsdry leachate was completed by another filtration through a 3 kD tangential membrane (Vivaspin 20, PES membrane Sartorius-Stedim Biotech).

3.3.1.3 **Results and discussion**

3.3.1.3.1 *Evolution of the sediment with desalination*

3.3.1.3.1.1 *Granulometry and mineralogy*

Both Rw and Ds had moisture content after soaking around 61%. Particles distributions are given in Table 2. According to Shepard's classification [38], both Rw and Ds are light sandy silt, with 65 and 51% of particles smaller than $\text{\O} 50 \mu\text{m}$, respectively, in the range of usual values for Spanish and French Mediterranean harbors [39-41]. Lower values for small particles for Ds with regard to Rw indicate aggregation during desalination process or removing of small particles during the elimination of desalination supernatant. Total organic carbon (TOC) was around $3.5\pm 0.2 \%$ for both sediments. CEC was higher for Ds than for Rw, which indicates that the cobaltihexamine chloride method, designed for CEC determination in soils, was likely inappropriate for salinized marine sediments where may occur a competition between highly concentrated alkaline and alkaline earth ions and cobaltihexamine.

XRD diffractograms showed the presence of in both sediments Rw and Ds of calcite [CaCO_3], aragonite [CaCO_3], quartz [SiO_2], muscovite [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$], kaolinite [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], clinocllore [$(\text{Mg},\text{Fe}^{\text{II}})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$], albite [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$], pyrite [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$], halite [NaCl] and to a less extend dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] and vaterite [CaCO_3]. Some traces of anhydrite [CaSO_4], bassanite [$2(\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$] and sarcopside [$(\text{Fe}^{\text{II}},\text{Mg},\text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2$] were found in the fine fraction ($< 63\mu\text{m}$) of the raw sediment Rw. Unsurprisingly, halite intensity for Ds was much weaker than for Rw. Alunite [$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] was only present in Ds, indicating that sulfide oxidation occurred during desalination.

Table 2 General properties of Rw and Ds sediments

Type of sediment	Rw	Ds
pH	7.5	7.8
Total Organic Carbon (TOC) (%)	3.3	3.6
Inorganic Carbon (%)	3.4	3.5
CEC (meq/100g)	140	214
Particulate size distribution	% of total mass	
2000 - 200 μm	8.7	22.8
200 - 50 μm	26.6	26.8
50 - 20 μm	19.6	15.4
20 - 2 μm	37.6	29.8
<2 μm	7.5	5.2
Total fraction	100	100

3.3.1.3.1.2 Physico-chemical parameters and element leaching during desalination process

Table 3 gives total elements contents measured by ICP-MS or ICP-AES in Rw, Ds and in samples DsS1, and DsS2. Cr, Cu, As, Ba, Ca and Al contents were higher in Ds than in Rw, which cannot be explained by weight loss of other elements through desalination processes (Table 4). Such anomaly persisted after a second analysis of Rw performed by another laboratory. Misleading ICP-MS data are usual with marine sediment because of matrix effect due to high salinity [42], so most of Rw metal contents measured by ICP-MS (column Rw in Table 3) could be underestimated. Metal contents of the raw sediment were therefore recalculated (Rw* values) by adding to Ds contents the quantities leached during the desalination process given in Table 4. For both Rw and Ds, As and Hg contents were over AL1 values of most European countries and nearby the Latvia AL2 value for As and the France and Ireland AL2 values for Hg. Cu contents were just over or close to the AL1 values of most European countries and Cr contents were just over AL1 values of Belgium and United Kingdom.

Table 3 Total element contents measured in Rw, Ds, DsS1 and DsS2 samples. Rw*: calculated Rw element contents. Range AL1, Range AL2: *minimum-maximum (median)* values for respectively lower and upper action levels given in Belgium, Finland, France, Germany, Ireland, Latvia, Spain and United Kingdom regulations.

	Rw	Rw*	Ds	DsS1	DsS2	Range AL1	Range AL2
	g.kg ⁻¹ of dry matter						
Al	23.8	29.2	29.2 ±2.9				
Ca	174.9 ±7.7	208.2 ±8.5	207.5 ±8.4	203.8 ±11	201.7 ±10.5		
Cl	34.1 ^b	36.2	3 ^b				
Fe	25.0 ±1.7	17.2 ±1.4	17.2 ±1.4				
K	8.0 ±0.9	10.3 ±1.3	9.4 ±1.1	7.4 ±0.7	7.9 ±0.8		
Mg	8.5 ±0.7	9.6 ±0.8	8.7 ±0.7	7.6 ±0.3	7.7 ±0.3		
Na	16.0 ±0.8	16.0 ±1.3	1.6 ±0.4	1.6 ±0.1	1.8 ±0.2		
S	11.8 ±1.7	11.3	9.7 ±1.4				
Si	10.2 ±3.3	6.8 ±1.5	6.8 ±1.5	5.1 ±0.8	5.4 ±0.5		
	mg.kg ⁻¹ of dry matter						
As	25.3 ±2.1	30.6 ±2.4	30.2 ±2.3	20.6 ±1.1	20.2 ±1	9-80 (20)	30-200 (70)
B	298.6 ±31.8	n.a.	145.1 ±26.9	120.2 ±14.2	70.3 ±6.7		
Ba	47.7 ±14.3	91.7 ±12.3	91.7 ±12.3	70.2 ±27.4	65.4 ±15.6		
Cd	0.20 ±0.01	0.20 ±0.01	0.20 ±0.01	0.14 ±0.02	0.13 ±0.02	0.4-2.5 (1.0)	2.4-12.5 (4.1)
Co	5.6 ±0.4	n.a.	5.2 ±0.4	4.1 ±0.2	4.0 ±0.2		
Cr	42.5 ±8	60.6 ±9.2	60.6 ±9.2			50-200 (95)	180-1000 (335)
Cu	33.6 ±2.7	40.9 ±2.9	40.9 ±2.9	27.3 ±3.7	23.2 ±2.2	20-100 (42.5)	90-400 (155)
Hg	0.9 ±0.3	n.a.	0.9 ±0.3			0.1-1.0 (0.35)	0.7-5.0 (1.5)
Li	39.4 ±3.9	n.a.	44.7 ±4.0				
Mn	103.9 ±5.3	97.8 ±7.7	97.5 ±7.6	33.8 ±2.4	79.2 ±10.3		
Mo	7.6 ±1.8 ^a	7.7 ±1.0	7.3 ±0.8 ^a	8.3 ±1.1 ^a	8.19 ±1.7 ^a		
Ni	31.1 ±1.2	33.6 ±3.1	33.5 ±3.1	21.7 ±1.9	21.26 ±1.7	20-100 (41)	50-400 (112)
Pb	34.7 ±1.5	39.6 ±2.6	39.6 ±2.6	33.4 ±1.1	32.7 ±1	40-120 (85)	200-600 (284)
Zn	98.6 ±18.9	107.5 ±22.7	107.4 ±22.6	79.3 ±14.8	77.6 ±13.6	130-500 (185)	400-3000 (526)

^a Value obtained by ICP-AES in view of aberrant value from initial analysis

^b Values obtained after batch extraction

n.a.: not analyzed in desalination leachates

Table 4 presents physico-chemicals parameters, chemical element concentrations, DIC and DOC content in Rw porewater and desalination leachates. As expected, Ec decreased rapidly during washing. pH remained constant around 7.8 during washing, indicating a strong buffering capacity of the sediment. Both sediment porewater and desalination leachates always presented oxidizing conditions with Eh ranging from +3 to +206 mV. Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Al, Fe, Si and Mn total leaching was less than 1% of their total content. Sb, As and Mo presented higher leaching, respectively 3.2, 1.8 and 1.43 % of total content. Total leaching of major species such as Ca, Na, Mg, and Cl was closed to the quantity initially contained in Rw, which attests the efficiency of washing to reduce salt concentrations. Total leaching of SO₄²⁻, K, As, Mo, Ni and Zn was higher than the quantity initially contained in Rw porewater, indicating that washing induced dissolution of bearing phases, as sulfides, and-or desorption process. The high release of DOC was likely due to partial mineralization of organic matter in oxidizing conditions. A similar behavior was already described for harbor sediments from Dunkirk [43] submitted to laboratory leaching tests at L/S=10 (NF EN 12457-2 [35]) that showed a very low release of metals (under detection limit for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn) and a strong release of SO₄²⁻, Cl⁻ and F⁻. Moreover, others studies have shown that water-leachable fraction represented less than 2% of the total metal [14]. Piou and al. [14] showed that the long-term natural attenuation of metals in a deposited sediment seemed unlikely since their speciation varied seasonally without any time trend. Higher concentrations of Al, Mg and Cu in the porewater than in the desalination leachate indicate retention during desalination, which can be due to adsorption or precipitation processes induced by changing physico-chemical conditions during desalination.

Regarding the effect of a 5-months storage at open air, the DsS1 and DsS2 values are similar, expect for B and Mn. Based on the mean of DsS1 and DsS2 values, the release of elements from the upper 8 cm of the stored sediment after 5 months was 42, 38, 36, 33, 33, 32, 27, 24, 23, 21, 17, 17 and 12 % of Ds content for Mn, Cu, Ni, Co, As, Cd, B, Si, Zn, Pb, K and Mg, respectively. The values of Mo, Ca and Na remained unchanged, which indicates that the easily mobile fraction of these elements in Rw has already been leached during the desalination process.

Table 4 Physico-chemical parameters and quantities of elements in Rw porewater and desalination leachate. Between brackets, % of Rw total content

	Rw porewater		Desalination leachate	
<i>L/S ratio [L kg⁻¹ dry matter]</i>	1.7		11.6	
<i>pH</i>	7.7		7.66	
<i>EC [mS cm⁻¹]</i>	58.5		2.7	
<i>Eh [mV]</i>	160		206	
<i>Content in mg kg⁻¹ dry matter</i>				
DIC	119	(0.36)	483	(1.5)
DOC	2	(0.01)	116	(0.35)
Al	0.14	(<0.01)	0.06	(<0.01)
Ca	757	(0.38)	847	(0.43)
Cl ⁻	33284	(98)	31221	(92)
Fe	<0.01	(<0.01)	0.77	(<0.01)
K	663	(8.4)	935	(12)
Mg	2223	(26)	998	(12)
Na	18139	(120)	15517	(103)
Si	2.65	(0.03)	11.37	(0.11)
SO ₄ ²⁻	4128	(35)	5045	(43)
As	0.15	(0.59)	0.46	(1.8)
Ba	n a	-	0.07	(0.15)
Cd	0.002	(0.91)	n d	-
Cr	0.01	(0.01)	0.03	(0.07)
Cu	0.32	(0.94)	0.02	(0.05)
Mo	0.31	(0.92)	0.48	(1.4)
Mn	0.07	(0.06)	0.36	(0.35)
Ni	0.03	(0.10)	0.06	(0.20)
Pb	<0.01	(<0.01)	0.04	(0.13)
Zn	0.02	(0.02)	0.15	(0.15)

n.a not analysed

3.3.1.3.2 Element speciation in the solid phase

3.3.1.3.2.1 Weakly-bound and bioavailable fractions

The leachates obtained after 24h- and 48h extraction at L/S=10 L kg⁻¹ showed the following characteristics: Eh greater than 160 mV for both Rw and Ds, pH equal to 7.8 and 7.5 for Rw and Ds, respectively and Ec equal to 10.9 and 2 mS.cm⁻¹ for Rw and Ds, respectively. The concentrations of metal and metalloids in the leachates are given in Fig. 1.

Regarding Rw, Mo, B and Mg presented the higher mobility, with more than 10 and 20% of their initial content leached, after 24h- and 48h-water extraction, respectively. The leached concentration was negligible for the other considered elements (0.7% for As, 1% for Cd) after 24h-water extraction. 20% of Cd, 4.4% of As and small amounts of Cu (1.4%), Cr (1.3%) and Ni (1.1%) were extracted

after 48h-water extraction, indicating a relatively low kinetic release in water of these latter elements as already observed [44]. The water single extraction showed thus similar trends to desalination, with higher leaching of Mo and Mg probably due to higher contact time and shaking favoring oxidation in batch and water contact with particles. Mo in anoxic sediments is usually found as organic thiomolybdate or as co-precipitate with FeS, so that oxidation favors the release of mobile Mo species [45, 46]. All the considered elements (except Si, Al, Fe, Cr and Cu) were mobilized after 16h-acetic acid leaching, with more than 35% of the Rw content for B, Mn, Mg and between 18 and 5% for Ni, Cd, Co, Zn, Mo, Pb and As, in decreasing order, which indicates that the most of the extractable part of these elements was likely bound to bearing phases solubilized in acetic acid as carbonates. As B, Mg, Cd and As were also released during water-leaching, part of these elements could also be weakly retained at mineral surface, or within a phase sensitive to water-leaching.

In Ds, all elements excepting Mo showed lower water-extractable quantities than in Rw, likely because their most labile part had already been leached during desalination process. For Mo, oxidation still in process in Ds favored Mo leaching. Higher quantities of elements were leached with acetic acid solution except for B. Such enhancement of acetic-acid extractable elements after desalination can be explained by the competition effect of Na⁺ with regard to the carboxylic exchange site of acetic acid in Rw.

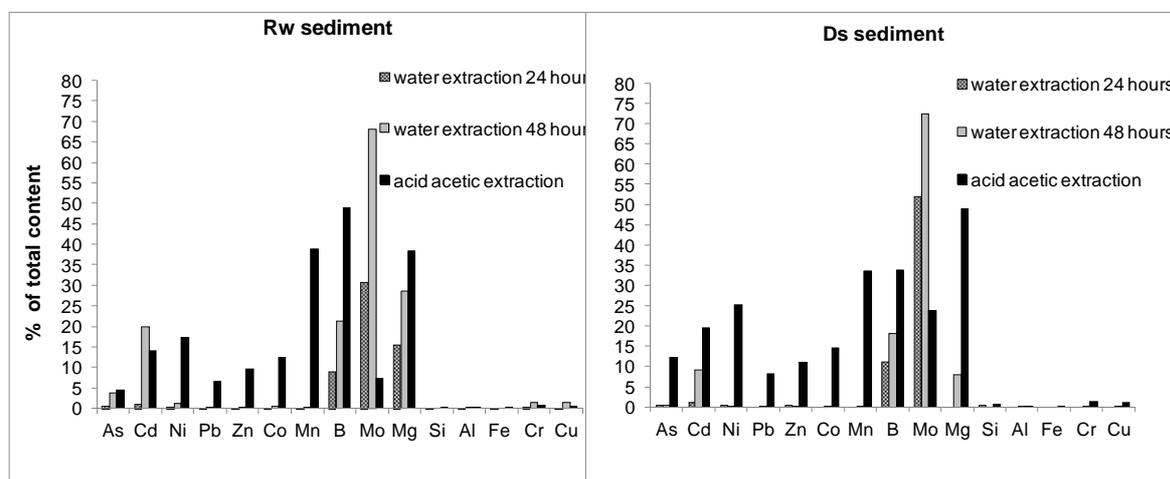


Fig.1 Metal extraction related to initial content with deionized water and acetic acid

Distribution of elements between fractions are given in Fig.2. Fe and Al, not given in the figure, had a behavior similar to Si and Ba. The element repartitions between the four extractable fractions were quite similar for Rw and Ds. More than 97% of Si, Al, Fe and Ba were found in the residual fraction, in the lattice of poorly soluble minerals like silicates, as already observed in harbor sediments [46]. K was also mainly observed in the residual fraction. Its extractable fraction was almost exclusively acid-extractable and was 19 and 8% in Rw and Ds, respectively: most of K is likely contained in muscovite and the exchangeable fraction, usually adsorbed on mineral surfaces, diminished more than an half during desalination. For both Rw and Ds, between 30 and 60% of Mg, Mn, Ni, Mo, Zn, Co and Cu were found in extractable fractions: mainly the acid-extractable fraction (i.e. carbonates) for Mg and Mn, in the oxidizable fraction (i.e. organic matter) for Cu, the other elements being more evenly distributed between the three extractable fractions. High affinity of Cu with organic matter was frequently observed, in deposited dredged sediments [16, 17] as well as in soils [35, 47]. In agreement with single extraction results, the acid-extractable fraction of Mo was higher in Ds than in Rw. As and Pb extractability diminished from Rw to Ds, where the sum of extractable fractions was 26.2 and 20.2 % for As and Pb, respectively. Cd was highly extractable in both Rw and Ds, the sum of its 3

extractable fractions being 82 and 67% in Rw and Ds, respectively, with evenly distribution within the extractable fractions. The sum of B extractable fractions increased from 50% in Rw to 80% in Ds, which indicates that a significant part of the B contained in the residual fraction was released during desalination, by dissolution of a bearing phase [49] or opening of exchange sites.

After 5 months of deposit (DsS1 and DsS2), the distribution of Ba, Co, K, Mg, Si and Zn in the upper 8 cm was close to their distribution in Ds and the distribution of As, Cd, Cu, Mo and Pb showed an relative increase of the oxidizable fraction. Taking into account the decrease of total contents (Table 3), this relative increase is due to a decrease of acid-extractable and residual fractions for As and Mo, of acid-extractable, reducible and residual fractions for Pb and of reducible and residual fractions for Cd.

Sediment storage in oxidizing conditions is usually conducive to the oxidation of sulfides which provides an acidification and the desorption of elements initially bound on this phase [16, 50, 51]. Despite such processes, the increase during storage in open air of the fraction of As, Cd, Cu, Mo and Pb bound to the oxidizable fraction indicates that this fraction mainly consists in organic matter.

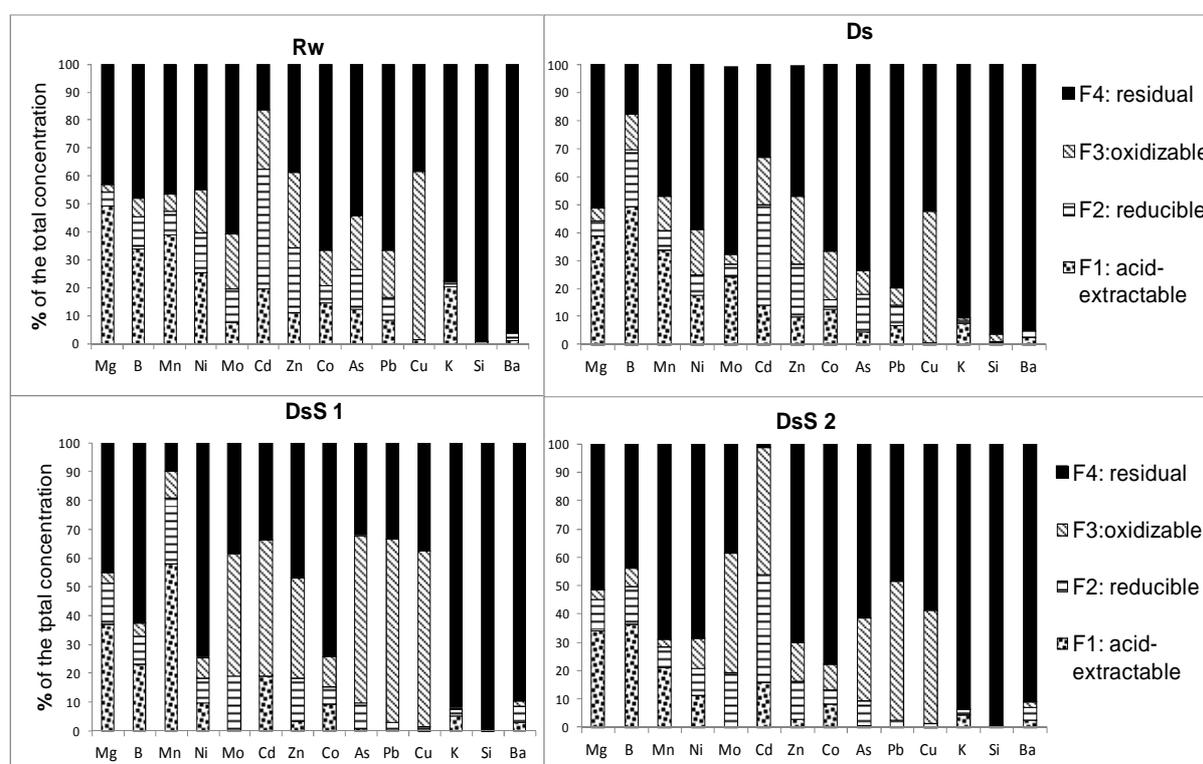


Fig.2 Sequential selective extractions. Rw: untreated sediment. Ds: desalinated sediment. DsS1 and DsS2: two samples of desalinated sediment after 5 months storage in outdoor lysimeter.

3.3.1.3.3 Elements leaching behavior

3.3.1.3.3.1 Element release as function of pH

Acidic neutralization capacity titration of the desalinated sediment is given in Fig. 3. From initial pH (8.1) to pH 7 and 4 it was needed 0.16 and 0.81 meq⁺ 100g⁻¹ dry sediment, respectively, and from initial pH to pH 11 and 12 it was needed -0.07 and -0.31 meq⁺ 100g⁻¹ dry sediment, respectively. The strong buffering capacity for pH values comprised between 5.5 and 7.2 is likely due to a high content of carbonate (around 3.4 % ± 0.05), most originating from seashells.

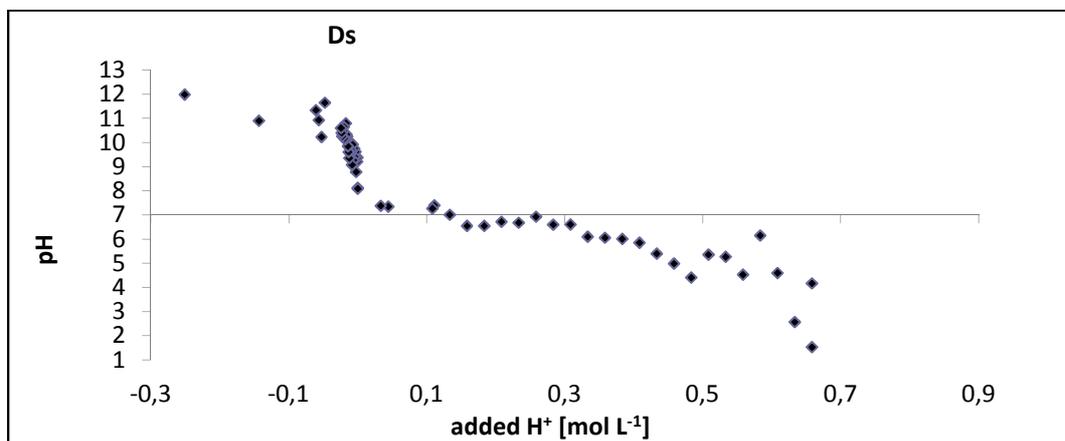


Fig. 3 Evolution of the pH of desalinated sediment Ds versus added H^+

The liquid-solid partitioning of Al, As, B, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, SO_4^{2-} , Zn and DOC at various pH are given in Fig. 4 for both Rw and Ds. The solubility of Cu, As, Zn, Ni, Mn, Pb, Co, Cr, Co, Cd, Al and Fe presented a typical V-shape, with a lower solubility varying between pH 4 and 9 depending on element or sediment. Most of these release patterns can be explained by adsorption / desorption processes of their ionic species on protonation sites, precipitation / solubilisation of mineral species and, at basic pH, by the release of OM-complexes for species having a high affinity with OM. Zn, Pb, Mn and to a lesser extent Al, Ni and Cr were more released at acid pH (<6.5) than at basic pH. The part released at acid pH likely consists of species adsorbed on mineral oxides surfaces, likely of low crystallinity and high specific surface because unidentified by XRD, and mainly contained in the acid-extractable and the reducible fraction, as indicated by the sequential extractions. It can be noticed that Pb release under acid conditions occurred at higher pH than observed by Cappuyns [18] from land-disposed dredged sediments. As and Cu showed in Ds high correlation coefficients with DOC ($R = +0.90$ and $+0.86$, respectively, values given after PCA analysis). High affinity of Cu with OM was frequently observed [52]. If laboratory experiments revealed As affinity with OM by direct binding [53] or through ternary As-Fe-OM complexes, it is to our knowledge the first time that such affinity was shown in a field study. B, Cl and Na release was high with regard to total content and constant from pH 2 to 13. Such behavior is typical of elements remaining soluble over the whole range of pH. Regarding Ca and Mg, release at low pH is enhanced by dissolution of (Ca, Mg)-carbonates as calcite, aragonite and dolomite observed by XRD. Ca, Mg and Li had a high release at acid pH, a decrease of release between pH 6 and 8 and a low release at pH > 8. Such behavior is likely related to both desorption of elements from protonation sites and dissolution of (Ca, Mg)-carbonates at acid pH, taking in account that Li/Ca ratio in seashells is usually higher than $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ [55, 56]. Mo had a particular behavior, with a very low release at pH < 5 and high release at pH > 6. Low release at pH comprised between 2 and 6 can be explained by adsorption of molybdate anion, or of the neutral molybdic acid specie that is highly polar [57], on positively charged surfaces of minerals. Moreover, a modeling exploratory study, not detailed here, suggests the precipitation of Mo as wulfenite ($PbMoO_4$) at pH between 2 and 6. High release at basic pH can be explained by desorption of molybdate anion from negatively charged surfaces of minerals [58, 59].

A principal components analysis (PCA) was performed with the results of the ANC values over the whole range of pH (Fig.5); not all the elements or species are given because of lack of data for certain pH. Projections on the first factorial plane are given on Fig. 5, they explain 77 and 79% of the variance for Rw and Ds, respectively. The analysis confirmed the similar behavior of DOC, Cu and As, with R coefficient higher than +0.8 for any pair of this group. It separated the highly leachable elements (Mg, Ca, K, B, Li) from elements more related to mineral species (Si, Al, Fe, Pb, Zn, Cd, Cr). The former group corresponds to elements that exhibited lowest release at pH around 9-10, with release remaining

low at higher pH. The latter corresponds to elements that exhibited lowest release at pH between 6 and 8, with release progressively diminishing at higher pH. The PCA analysis also emphasizes the particular behavior of Mo that displayed negative R coefficient with most of the considered elements.

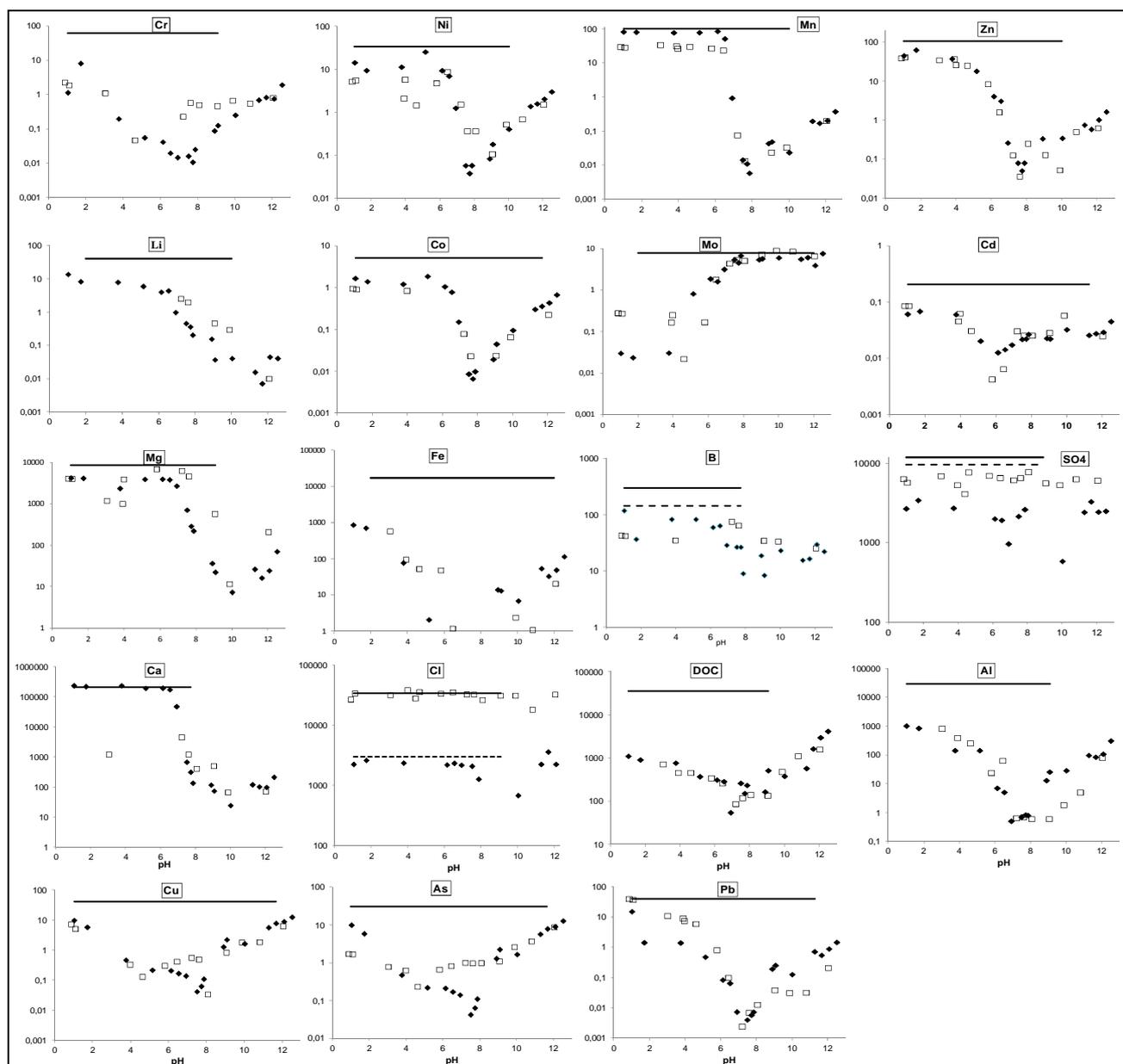


Fig. 4 Leached amount (Y-axis: mg kg^{-1} of dry matter) of Cr, Ni, Mn, Zn, Li, Co, Mo, Cd, Mg, Fe, B, SO_4^{2-} , Ca, Cl, DOC, Al, Cu, As and Pb as a function of pH(X-axis) during the ANC test (L/S=10, contact time 48 hours) for Rw (white square) and Ds (black diamond). Continuous and dashed lines represent total contents in Rw and Ds, respectively.

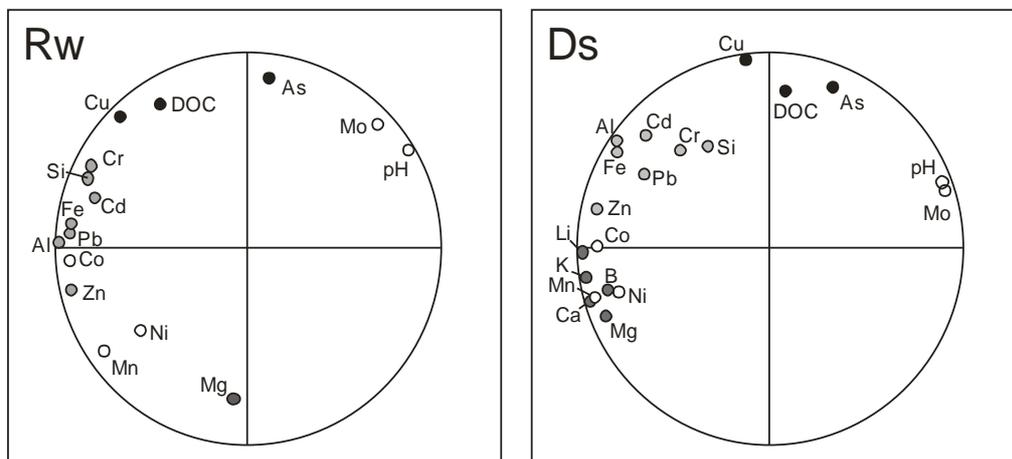


Fig.5 Projection of the ANC variables on the first factorial plane. Black points: elements and compounds related to OM; dark grey points: highly leachable elements; light grey points: elements related to mineral species; white points: other elements.

3.3.1.3.3.2 Element release in dynamic leaching test

The triplicates performed on the Ds material (Ds1, Ds2, Ds3) showed similar behaviors, indicating a good repeatability of the up-flow percolation test. Preferential paths were however noticed with both dried and wet sediments. The variations of the physico-chemical parameters with increasing L/S presented the same patterns for each tested material. Initial pH was around 7.6 ± 0.2 and initial Eh ranged from +60 to +180 mV. At the end of experiment, reaching L/S=10 L kg⁻¹, pH were around 8.7 ± 0.25 and Eh ranged from -150 to -300 mV. This indicates that such column experiments are not appropriate to simulate progressive oxidation in stored sediment. The cumulative quantities released in column leaching at L/S=10 L kg⁻¹ compared to SETRA thresholds [10] are given in Table 5. For Rw, Cl and As release was above the recommended thresholds, prohibiting reuse in road engineering. At the opposite, Ds could be reused as technical embankment or road sublayer. However, during reuse/valuation processes, the sediment is subjected to partial desiccation, which may lead to an increase in the potential release of some elements as shown hereafter.

The comparison between cumulative leaching in column experiments (Table 5) and quantities contained in initial porewater (Table 4) indicates if precipitation/dissolution or sorption/desorption processes have occurred during column leaching. It must be noticed, however, that colloidal transport would also result in higher values in leachates. For Rw, cumulative leaching of Cu, Mg, K, SO₄²⁻ and Cd were lower than total quantities contained in pore water, which indicates precipitation or adsorption processes. For Ds, cumulative leaching of Cu, Ni and SO₄²⁻ were equal to quantities contained in pore water and cumulative leaching of Mg and K were higher than quantities contained in pore water, which indicates dissolution and desorption processes, or colloid translocation for these two latter elements. For both Rw and Ds, cumulative leaching of Cr, Mn, Na, Cl, Al, B, Si, Mo and DOC were higher than total quantities contained in pore water, which indicates dissolution and desorption processes or colloid translocation.

Table 5 Cumulative quantities released [mg kg^{-1} of dry material] at $L/S=10$ [L kg^{-1}] in column percolating test compared to SETRA thresholds (*)

	Rw	Ds (mean of triplicat)	Dsdry	Road sublayer*	Technical embankment*
As	0.61	0.17	0.54	0.8	0.5
Ba	0.06	0.03	0.10	56	28
Cd	0.002	0.0015	0.017	0.32	0.16
Cr	0.33	n.d	n.d	4	2
Cu	0.04	0.063	0.093	50	50
Mo	0.49	0.73	3.7	5.6	2.8
Ni	0.10	0.035	0.048	1.6	0.8
Pb	0.005	0.014	0.072	0.8	0.5
Sb	0.02	n.d	n.d	0.4	0.2
Se	0.03	n.d	n.d	0.5	0.4
Zn	0.08	0.081	0.059	50	50
Cl^-	26400	2700 ^a	n.a.	10000	5000
SO_4^{2-}	4820	600 ^a	n.a.	10000	5000
Al	0.99	1.6	n.a.		
B	40	9	n.a.		
Ca	192	164	511		
F^-	27	1.7	n.a.		
Fe	0.01	1.3	n.a.		
K	766	2077	239		
Na	14600	2270	1950		
Si	11	0.48	3.0		

^a: Estimated value from the results of L/S of 10 l/kg^{-1}

n.a.: not analyzed

n.d.: not detected

The cumulative leaching of elements or compounds as a function of the L/S ratio is given in Fig. 6. Shapes of leaching curves are likely to provide information on mobilization/retention processes [13, 60, 61]. Rw leaching curve for Ba showed an immediate mobilization and a rapid achievement of a plateau, pattern characteristic of high solubility and absence of adsorption within the column. Immediate mobilization in Rw and Ds was also observed for Zn, but the plateau was not yet reached at $L/S=10$, indicating fast mobilization of a quite labile fraction and slower mobilization of another fraction, which can be due to slow kinetics desorption or bearing-phase dissolution. Many elements or compounds, as Mg, K, Ca or Ni showed a leaching curve with two or three inflexion points, indicating a release from two different bearing phases or threshold effects due to physico-chemical changes.

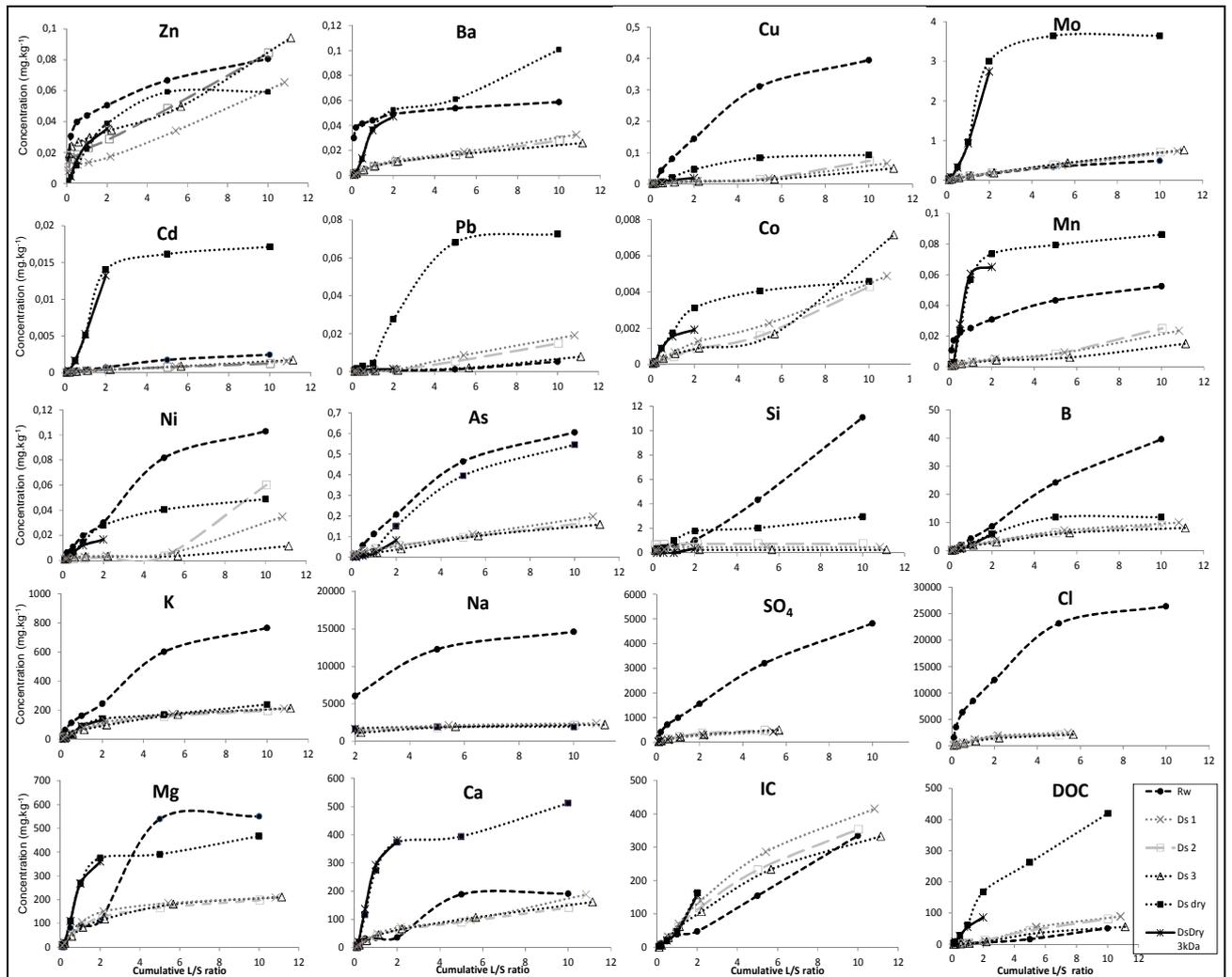


Fig. 6 Y-axis: Cumulative leaching in column experiments (mg kg⁻¹ of dry material,); X-axis: L/S ratio (L kg⁻¹)

Table 6 Ratio of elements cumulative leaching during dynamic leaching test in column experiments between Rw/Ds, DsDry/Ds and DsDry/DsDry3kD

Ratio Rw/Ds																				
Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Cu	B	K	As	Ni	Mg	Mn	Ba	Cd	Ca	Zn	PO ₄ ²⁻	Mo	Al	Pb	Fe	DOC
23	12	10	6.4	6.2	4.4	3.7	3.5	2.9	2.7	2.5	2.0	1.6	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.4	0.1	0.7
Ratio DsDry/Ds																				
Cd	Si	DOC	Pb	Mo	Mn	Ba	As	Ca	Mg	Cu	Ni	B	K	Na	Co	Zn	Al			
11	6.1	5.6	5.2	5.0	4.1	3.5	3.2	3.1	2.3	1.5	1.4	1.3	1.2	0.9	0.8	0.7	<0.1			
Ratio DsDry/DsDry3kD																				
Pb	Si	Cu	DOC	As	Ni	Co	Mn	Ba	Mo	Zn	Cd	IC	Mg	B	Ca	Na	K	As		
21	5.1	2.4	2.0	1.9	1.7	1.6	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	<0.1	

The ratios of element cumulative leaching between Rw/Ds, DsDry/Ds and the ratio between 0.45µm-filtrated DsDry leaching and 3-kD-filtrated DsDry leaching (DsDry/DsDry3kD) are given in Table 6. High leaching in Rw with regard to Ds (ratio Rw/Ds > 5) were observed for Si, Cl, SO₄²⁻, Na and Cu. Such behavior was expected for Cl, SO₄²⁻ and Na because of the high content of these species in the Rw pore water. The high ratio for Si strengthens the hypothesis of colloidal translocation. Ratios between 6.2 and 2 for Cu, K, As, Ni, Mg, Mn and Ba indicate that a significant part of the mobile part

of these elements was removed during the desalination process. Ratios lower than 0.5 for Pb and Fe indicate that the mobility of these elements was enhanced after desalination.

Drying the sediment has significantly enhanced the mobility of Cd, Si, DOC, Pb, Mo, Mn, Ba, As, Ca and Mg. This may be due to the greater mobility of colloids after drying, as already observed in soils [62] and as suggested by the high ratio observed for Si, or to oxidation of OM or sulfide bearing phases, this latter process regarding especially Cd, Pb and Mo. With regard to the SETRA thresholds, the enhanced Mo mobility after drying would exclude its reuse as technical embankment. The Ds material could however be reused in road sublayer with appropriate management of contaminated percolates in the framework of European policy [63].

A ratio $Ds_{Dry}/D_{sDry3kD}$ higher than 1 indicates translocation of the considered element as colloidal particles. This ratio was high for Pb and Si, and significantly higher than 1 (≥ 1.5) for Cu, DOC, As, Ni and Co. The high ratio for Si confirms the translocation of mineral particles, with which Pb, Ni and Co are usually associated [52, 64]. The translocation of DOC colloidal particles also explains Cu and As ratios higher than 1.5.

3.3.1.4 Concluding remarks

The raw sediment has presented a critical cumulative concentration of As, Hg and soluble salts. Desalination allowed the leaching of soluble salt, resulting in a correctly desalinated material, but greatly enhanced the mobility of Mo. Five months storage in the open air increased the fraction bound to OM or sulfides of Cu, Pb, Cd, Mo, As and Pb. Moreover, drying the sediment enhanced the mobility of a number of elements and compounds, particularly Cd, Pb, Mo, Ba, As. The resulting Mo mobility turned the material unsuitable for technical embankment. The material may still be used in road engineering, providing that the percolating solutions, that could present concentration of pollutant higher than threshold for water quality, have to be collected and treated.

Regarding elements and compounds behavior, Cu and As mobility appeared highly related to OM dynamics. If Cu affinity with OM is well documented, it is to our knowledge the first time that As affinity with OM is shown from a field study. Na, Cl, B and Mo appeared highly mobile, but Mo release was lower at $pH < 5$, likely because of adsorption of Mo anionic species on positively charged surfaces of minerals. Zn, Pb, Mn, Al, Ni and Cr had a behavior characteristic of species adsorbed on mineral oxides surfaces, highly leachable at acid pH. Colloidal transport was significant for DOC, As, Ni and Co and was the main process for Pb.

Regarding methods, this study points out the complementarity between the different tests. Desalination experiment allowed evaluating the efficiency of the washing process and identification of elements or compounds immediately mobile. The single extractions allowed fast estimation of mobility and leaching kinetics after desalination and a first evaluation of bioavailability. Sequential selective extractions gave speciation of elements before and after storage in outdoor lysimeter. ANC test allowed a better knowledge of element speciation and assessment of their behavior with pH change. Dynamic leaching tests gave information related to kinetics and processes of releases and their changes with sediment management.

Inverse modeling of experimental data are in progress with the geochemical code ORCHESTRA that includes the NICA-Donnan model and the Milne parameters [13, 64]. Preliminary results showed that the model described properly the experimental data, except for Ni and As, and highlighted the importance of OM for the behavior of Cu, Zn, Fe, Pb, Cr, Mn and to a lesser extent for Ba, Al and Mg

Acknowledgements

This research was financed by INERIS and the Conseil Régional de Provence-Alpes-Côte d'Azur authority. Special thanks to the dive team of DDTM 83 which sampled the sediment.

3.3.1.5 References

1. Scordia, P.Y.: Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers. Thesis, Ecole Centrale de Lille, Lille (2008)
2. DelValls, T.A., Andres, A., Belzunce, M.J., Buceta, J.L., Casado-Martinez, M.C., Castro, R., Riba, I., Viguri, J.R., Blasco J.: Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *Trends Anal. Chem.* 23, 819-828 (2004)
3. Alvarez-Guerra, M., Viguri, J.R., Casado, M.C., Delvalls, T.A.: Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part II, Analysis of action levels for dredged material management and application to the Bay of Cádiz. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 3, 539-551 (2007)
4. Alvarez-Guerra, M., Viguri, J.R., Casado, M.C., Delvalls, T.A.: Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part I, Application of Sediment Quality Guidelines (SQGs) in the Bay of Santander. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 3, 529-538 (2007)
5. OSPAR: Revised OSPAR Guidelines for the Management of Dredged Material. ref. 2004-08, OSPAR Commission, London (2004)
6. OSPAR: Overview of contracting parties national action levels for dredged material Oslo/Paris convention (for the Protection of the Marine Environment of the Northeast Atlantic). Biodiversity Series, OSPAR Commission, London (2004)
7. INERIS: Qualité chimique des sédiments marins en France: synthèse des bases de données disponibles. DRC – 10-105335-11618A, INERIS, Aix-en-Provence (2010)
8. Hamer, K., Karius, V.: Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. *Waste Manage.* 22, 521–530 (2002)
9. Lafhaj, Z., Samara, M., Agostini, F., Boucard, L., Skoczylas, F., Depelsenaire, G.: Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Construct. Build. Mater.* 22, 755-762 (2008)
10. SETRA: Acceptability of alternative materials in road construction. French Ministry of Ecology, Sustainable Development, Transport and Housing, Paris (2011)
11. Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J.U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France) *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2075-2086 (2011)
12. Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E.: Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125-1131 (2000)
13. Dijkstra, J.J., Meeussen, J.L., Comans, R.J.: Leaching of Heavy Metals from contaminated soils: an experimental and modelling study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390-4395 (2004)

14. Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Férard, J.F., Masfaraud, J.F.: Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment overtime after land disposal. *Environ. Res.* 109, 712-720 (2009)
15. McBride, M.B., Sauve, S., Hendershot W.: Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 337-346 (1997)
16. Tack, F.M.G., Singh, S.P., Verloo, M.G.: Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Environ. Poll.* 106, 107-114 (1999)
17. Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A.: Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere* 56, 619-630 (2004)
18. Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J.: Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Sci. Total Environ.* 333, 233-247 (2004)
19. Lions, J., van der Lee, J., Guérin, V., Bataillard, P., Laboudigue, A.: Zinc and Cadmium Mobility in a 5-Year-Old Dredged Sediment Deposit: Experiments and Modelling. *J. Soils Sedim.* 7, 207-215 (2007)
20. Gäbler, H.-E.: Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *J. Geochem. Explor.* 58, 185-194 (1997)
21. Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Gooddy, D.C., Milne, C.J.: Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 2503-2513 (1996)
22. Buffle, J.: Natural organic matter and metal organic interactions in aquatic systems in: H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, pp. 165–221 Dekker, New York (1984)
23. Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H.: Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* 205, 223-234 (1997)
24. Payan, M.C., Galan, B., Coz, A., Vandecasteele, C., Viguri, J.R.: Evaluation through column leaching test of metal release from contaminated estuarine sediment subject to CO₂ leakages from carbon capture and storage sites. *Environ. Poll.* 171, 174-184 (2012)
25. AFNOR: XP-CEN/TS-14429, Caractérisation des déchets. Essais de comportement à la lixiviation: Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base. AFNOR, Paris (2006).
26. AFNOR: NF-CEN/TS-14405, Characterization of waste — Leaching behaviour tests — Up-flow percolation test (under specified conditions). AFNOR, Paris (2005).
27. USEPA, Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analysis. Technical Manual EPA 2001. 823-B-01-002. p. 208. EPA, Washington D.C. (2001)
28. Benner, R., Strom, M.: A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Mar.Chem.* 41, 153-160 (1993)
29. AFNOR: NF-X31-130, Soil quality — Chemical methods — Determination of cationic exchange capacity (CEC) and extractible cations. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles. AFNOR, Paris (1999).

30. AFNOR: NF-EN-14346, Caractérisation des déchets - Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec et de la teneur en eau. AFNOR, Paris (2007)
31. Vanhaecke, F., Vanhoe, H., Dams, R., Vandecasteele, C.: The use of internal standards in ICP-MS. *Talanta* 39, 737-742 (1992)
32. Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H.: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer, Heidelberg (2006)
33. Morillo, J., Usero, J., Gracia, I.: Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55, 431-442 (2004)
34. AFNOR: NF-EN-12457-2, Characterization of waste — Leaching — Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges — Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). *Caractérisation des déchets Lixiviation — Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues*. AFNOR, Paris (2002)
35. Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N.: Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie* 16, 201215 (1996)
36. Gupta, S., Vollmer, M.K., Krebs, R.: The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.* 178, 11-20 (1996)
37. Shepard, F.P.: Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *J. Sedim. Petrol.* 24, 151-158 (1954)
38. Guevara-Riba, A., Sahuquillo, A., Rubio, R., Rauret, G.: Assessment of metal mobility in dredged sediments from Barcelona, Spain. *Sci. Total Environ.* 321, 1-3 (2004)
39. Casado-Martinez, M.C., Forja, J.M., Delvalls, T.A.: A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports. *J. Hazardous Mater.* 163, 1353-1359 (2009)
40. REPOM, Réseau de surveillance de la qualité des eaux et sédiments de ports maritimes (France) 1997-2008. <http://sierm.eaurmc.fr/rlm/reseaux-resultats-surveillance/reseaux-facade.php> (2012). Accessed 08 January 2013
41. Nicolai, M., Rosin, C., Tousset N., Nicolai Y.: Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin. *Talanta* 50; 433-444 (1999)
42. Zentar, R., Dubois V., Abriak, N.E.: Mechanical behaviour and environmental impacts of a test road built with marine dredged sediments. *Resour. Conserv. Recy.* 52, 947-954 (2008)
43. Cappuyns, V., Swennen, R.: Kinetics of elements release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments *Appl. Geochem.* 20, 1169-1179 (2005)
44. Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller C.V.: Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 65, 237 – 252 (2001)
45. Thiam, A.: *Biogéochimie du molybdène dans un lac de cratère : processus permanents et transitoires, contraintes isotopiques*. Thesis, IPGP, Paris (2009)
46. Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C.: Heavy metals mobility in harbor contaminated sediments. The case of Port-en-Bessin. *Mar. Poll. Bull.* 50, 504-510 (2005)
47. Tarchouna Gharbi, L., Merdy, P., Lucas, Y.: Effects of long-term irrigation with treated wastewater : Part II Role of organic carbon on Cu, Pb and Cr behaviour. *Appl. Geochem.* 25, 1721-1721 (2010)

48. Kitano, Y., Minoru, O., Masatoshi, I.: Co-precipitation of borate-boron with calcium carbonate. *Geochem. J.* 12, 183-189, 183-189 (1978)
49. Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C.: Bioleaching of metals from sewage sludge: microorganisms and growth kinetics. *Water Res.* 27, 101–110 (1993)
50. Chen, S.Y., Lin, J.G. Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere* 44, 1093-1102 (2001)
51. Eggleton, J., Thomas K.V.: A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30, 973-980 (2004)
52. Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M., Sigg, L.: Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminium. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6015-6020 (2006)
53. Sharma, P., Ofner, J., Kappler, A.: Formation of Binary and Ternary Colloids and Dissolved Complexes of Organic Matter, Fe and As. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4479-4485 (2010)
54. Hall, J.M., Chan, L.H.: Li/Ca in multiple species of benthic and planktonic foraminifera: Thermocline, latitudinal, and glacial–interglacial variation. *Geoch. Cosmochim. Acta* 68, 529-545 (2004)
55. Thébault, J., Chauvaud, L.: Li/Ca enrichments in great scallop shells (*Pecten maximus*) and their relationship with phytoplankton blooms. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* (2012)
doi:10.1016/j.palaeo.2011.12.014
56. Jolivet, J.P.: Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Wiley, Hoboken (2000)
57. Aveston, J., Anacker, E.W., Johnson, J.S.: Hydrolysis of molybdenum (IV). Ultracentrifugation, acidity measurements, and Raman spectra of polymolybdates. *Inorg. Chem.* 3, 735-746 (1964)
58. Goldberg, S., Forster, H.S., Godfrey, C.L.: Sorption of Molybdenum on Oxides, Clay Minerals, and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 425-432 (1996)
59. Oades, J.M.: The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma* 56, 377-400 (1993)
60. Quina, M.J., Bordado, J.C., Quinta-Fereira, R.M.: The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Manag.* 29, 2483-2493 (2009)
61. Guyonnet, D., Bodéan, F., Brons-Laot, G., Burnol, A., Chateau, L., Crest, M., Méhu, J., Moszkowicz, P., Piantone, P.: Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash. *Waste Manag.* 28, 1963-1976 (2008)
62. European Union: Directive 2006/11/EC of the European parliament council on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. *Official Journal of the European Union* L64, 52-59 (2006).
63. Gendron, A., Silverberg, N., Sundby, B., Lebel, J.: Early diagenesis of cadmium and cobalt in sediments of the Laurentian Trough. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 50, 741-747 (1986)
64. Meeussen, J.C.L.: Orchestra: an object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1175-82 (2003)

3.4 Résultats complémentaires

3.4.1 Analyses minéralogiques

3.4.1.1 DRX

Les analyses en DRX ont été menées sur les fractions $< 2\text{mm}$ et $< 63\mu\text{m}$ des sédiments brut et lavé afin d'identifier les minéraux présents dans ces matrices et d'évaluer la dissolution ou la précipitation de phases minérales au cours du lavage du sédiment brut. Les diagrammes DRX ont montré que Rw et Ds étaient composés de calcite $[\text{CaCO}_3]$, aragonite $[\text{CaCO}_3]$, quartz $[\text{SiO}_2]$, muscovite $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$, kaolinite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, clinocllore $[(\text{Mg},\text{Fe}^{\text{II}})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, albite $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$, pyrite $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2]$, halite $[\text{NaCl}]$ et en moindre proportion de dolomite $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ et de vaterite $[\text{CaCO}_3]$. Des traces d'anhydrite $[\text{CaSO}_4]$, bassanite $[2(\text{CaSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ et sarcopside $[(\text{Fe}^{\text{II}},\text{Mg},\text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2]$ ont été trouvées seulement dans la fraction fine ($< 63\mu\text{m}$) du sédiment brut, suggérant la dissolution de ces phases durant le processus de désalinisation. Comme attendu, l'intensité des pics de halite dans le diffractogramme de Ds est très faible comparé à Rw. La présence d'alunite $[\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ dans Ds uniquement indique l'oxydation au cours du lavage de phases sulfurées, dont certains éléments solubilisés ont pu reprecipiter dans de nouvelles phases.

3.4.1.2 μ -FRX

La cartographie élémentaire réalisée sur une région de taille définie (256×256 pixels) avec un rayon incident de $100\mu\text{m}$ (comptage à la volée) sur le sédiment brut a révélé la présence de grains contenant des concentrations significatives en Al, Ca, Cu, Fe, Ni, S, Si, Ti et Zn. Ensuite, une focalisation sur ces grains a été menée avec un rayon incident de $10\mu\text{m}$ et des temps de comptage plus longs. Les résultats obtenus ont été traités par une analyse en composante principale (ACP) afin de voir les éventuelles corrélations entre éléments sur ces grains. Les résultats ont suggérés la présence d'associations entre éléments majeurs comme Ca/S et Fe/S (ce qui confirme la présence d'anhydrite et de pyrite observée dans les diffractogrammes DRX). Les résultats ont aussi suggéré la corrélation entre les minéraux argileux et certains métaux car de fortes corrélations ont été trouvées entre Al/ Si et As, Cu et Zn. Des éléments comme le Cr n'ont pas pu être détectés car leur concentration était proche du bruit de fond de l'appareillage.

3.4.2 Test de lixiviation dynamique en colonne : cycle de séchage et de ressuyage

Les lixiviations dynamiques [178] réalisées avec le sédiment Ds jusqu'à un ratio L/S \approx 10 a été suivie par un cycle de séchage à l'air (température de séchage 12°C, pendant 45 jours). Les colonnes ont ensuite été remises en percolation jusqu'à un ratio cumulé de L/S \approx 20 dont la courbe a été appelée Ds hiver. Ce cycle de séchage/ressuyage a représenté des 'conditions hivernales' rencontrées en Méditerranée. Le séchage a fortement oxydé le sédiment (Ds hiver) puisque le premier percolat présente une diminution du pH de plus d'une unité et une augmentation du Eh de -200 à 250 mV (Fig.28). Il a ensuite été constaté l'augmentation du pH autour de 8 et la diminution du Eh, celui-ci restant cependant supérieur à -60 mV. L'oxydation liée au séchage a pu induire la néoformation de phases qui pourront par la suite être solubilisées [109], ce processus pourrait expliquer l'augmentation de la conductivité dans les premiers percolats de Ds hiver lors du second envoi (Fig. 28). Des observations similaires avaient été constatées par Lions [3] sur des sédiments continentaux ayant subi des cycles d'envoyage/ressuyage en colonne de 6,5 cm de hauteur. Le séchage contrôle ainsi la spéciation de certains éléments, pouvant les rendre plus mobiles. C'est le cas ici de Ba, Ca, Cd, Mg et Mo dont la pente de la courbe de lixiviation a augmenté suite au séchage (Fig.28). Des observations semblables avaient déjà été constatées entre Ds et Dsdry (voir § 3.1.3.1.3.3.2 (Fig.6)). L'apparition de plateaux pour Co, Mn, Ni, Pb et TOC lors du second cycle d'envoyage pourraient indiquer à l'inverse que le séchage en conditions hivernales limite leur lixiviation. Il a cependant été constaté que Dsdry a été plus lixivié en Pb que Ds lors de la lixiviation en colonne (voir § 3.1.3.1.3.3.2 (Fig.6)). Cette différence de comportement peut être expliquée par les différences de Eh: celui-ci a diminué jusqu'à des valeurs comprises entre -150 et -300 mV pour les colonnes Dsdry, alors qu'il a diminué jusqu'à des valeurs comprises entre +100 et -60 pour Ds hiver. Le maintien d'un état d'oxydation plus élevé dans Ds hiver permettrait de stabiliser les oxydes de Fe et Mn et ainsi de limiter la lixiviation de Pb, Mn et Ni. On remarquera de plus que les courbes de lixiviation de Ni et Mn présentent des allures très proches (fig 13), suggérant que ces éléments étaient portés par les mêmes phases ou qu'ils étaient contrôlés par les mêmes processus de lixiviation. Les allures des courbes de lixiviation pour B, Cu, K, Na, Zn et IC sont restées inchangées, suggérant que le comportement de ces éléments ne dépend pas du séchage. Les mêmes constatations avaient pu être faites en comparant les courbes de lixiviation des colonnes Ds et Dsdry.

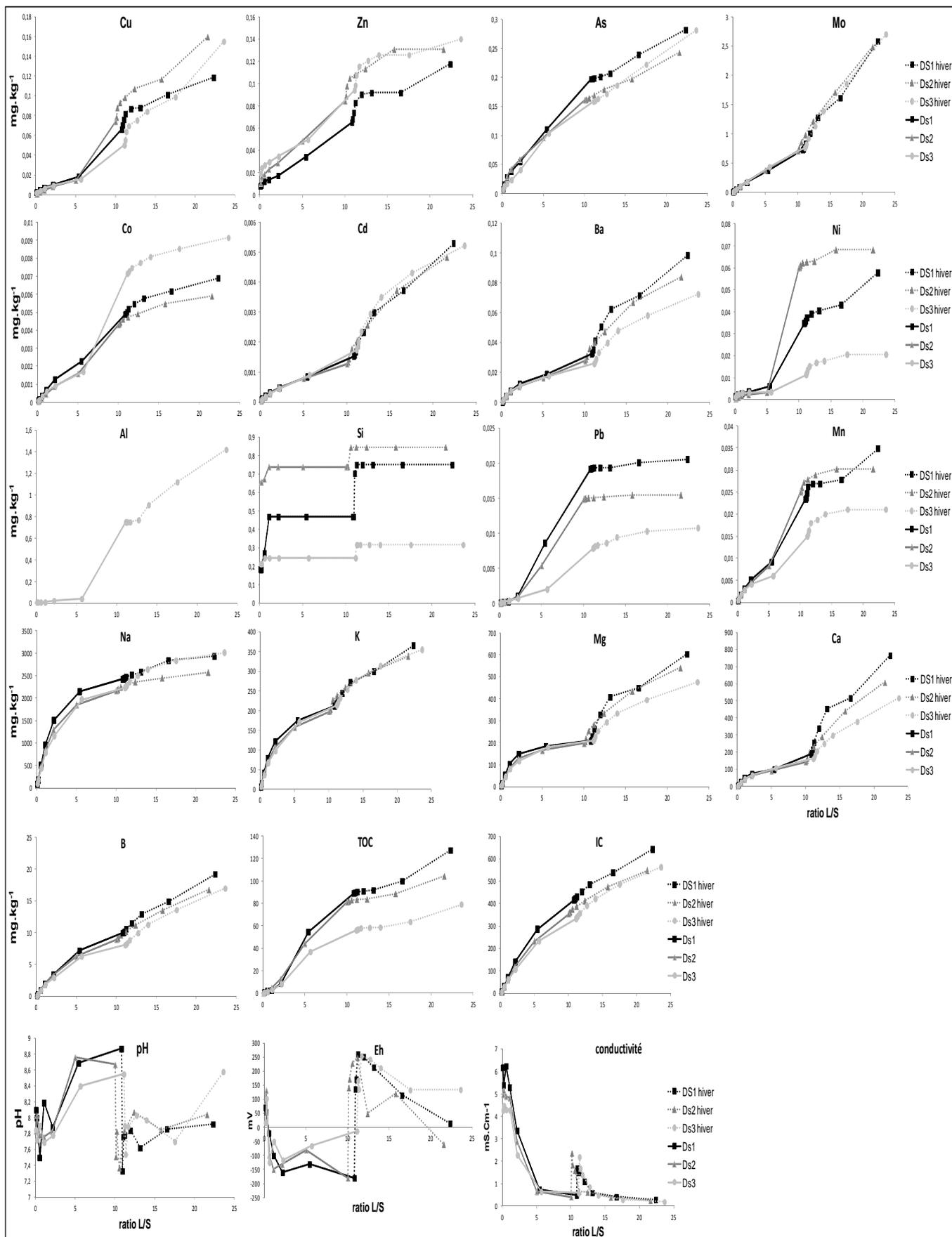


Figure 28 Quantités cumulées lixiviées (en mg.kg^{-1} de matière sèche) depuis les colonnes de lixiviation normée (NF 14405) du sédiment lavé jusqu'à $L/S \approx 10$ (courbes Ds) suivi d'une période de séchage de 45 jours à 12°C avant une seconde lixiviation à 10°C jusqu'à $L/S \approx 20$ (courbes Ds hiver).

3.5 Evaluation environnementale : suivi de la lixiviation en lysimètre

Le suivi environnemental du sédiment lavé Ds de la baie du Lazaret a été réalisé en lysimètre extérieur sur une période de 8 mois, du 06/06/2011 au 04/02/2012. Les courbes de lixiviation des éléments ont été comparées à celles provenant des tests de lixiviation dynamique [178] réalisé sur le sédiment lavé (Ds) et sur le sédiment lavé/séché (Dsdry) (Fig.30). Le volume de solution ayant percolé au travers des 30 cm de sédiment lavé a représenté un ratio L/S de 0,7. La Figure 29 présente l'évolution de la teneur en eau à différentes profondeurs dans le lysimètre, elle permet d'identifier les périodes de séchage et d'humectation selon la profondeur. En profondeur (P 25 cm), les teneurs en eau sont restées plus importantes et les cycles de dessiccation, au nombre de trois, ont été très modérés par comparaison avec la surface qui a subi de nombreux épisodes d'humectation/dessiccation fortement prononcés. Par exemple, en fin d'été 2011 le sédiment en surface (P 5 cm) avait été complètement séché avec une teneur en eau $< 10\%$, alors que pour des profondeurs de 15 et 20 cm les teneurs en eau s'élevaient respectivement à 24 et 38%. Ces différences ont pu avoir une forte influence sur les processus de maturation de la MON, de spéciation et de lixiviation des éléments.

Les paramètres pH et Eh en sortie de lysimètre ont varié fortement et rapidement suivant le taux d'humidité et les conditions d'aération du sédiment. Les valeurs de pH en sortie du lysimètre étaient globalement situées entre celles des colonnes Ds et Dsdry. Le Eh en sortie de lysimètre baissait en conditions hydromorphes et augmentait lors des périodes de sécheresse estivales ou hivernales.

La Figure 31 présente les quantités lixiviées cumulées de SO_4^{2-} en sortie de lysimètre comparées aux sorties en colonne. On constate que la lixiviation de SO_4^{2-} en sortie de lysimètre a eu un comportement très proche de celle observée en sortie de colonne Dsdry. En extrapolant au lysimètre le comportement observé sur colonne Dsdry, 100% du soufre total serait libéré sous forme de sulfates pour un ratio L/S=10. Cette production de sulfates par oxydation des sulfures, généralement observée dans les sédiments ressuyés [179-181], n'est pas cependant ici susceptible d'acidifier fortement le sédiment. En effet, si on suppose que la totalité du soufre initial se trouve sous forme H_2S , son oxydation totale produirait $0,6 \text{ molH}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ de matière sèche, production d'acidité qui ne pourrait épuiser la capacité tampon

du sédiment puisque il faut $2,6 \text{ molH}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ de matière sèche pour atteindre pH 7. Ce calcul provient de la titration réalisée au cours du test de lixiviation ANC sur le sédiment humide : pour 30 g de sédiment Ds sec, il faut 26,65 mL de HNO_3 3M pour atteindre pH 6,92 soit $0,08 \text{ molH}^+ / 30\text{g}$ donc il faut $2,66 \text{ molH}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ pour obtenir ce pH. Cette forte capacité tampon du sédiment garantit une stabilité de la matrice à moyen terme car nous avons pu constater que la plupart des métaux étaient peu lixiviés autour du pH naturel, que ce soit en sortie de lysimètre ou lors des tests de lixiviation réalisés en laboratoire.

Le Tableau 6 reprend les quantités cumulées lixiviées (en % du contenu total) en sortie de lysimètre au ratio L/S de 0,7. Les éléments sont présentés par ordre croissant de lixiviation. Pb, Al, TOC, Fe, Cr, Si, Zn, Cu, Mn et Ca ont été lixiviés pour moins de 0,07% du contenu total à L/S=0,7, alors que As, Cd, Ni, B, TIC, K, Mg, Mo et SO_4^{2-} étaient plus fortement lixiviés. Na^+ et Cl^- ont été très largement lixiviés. La valeur de 110% de lixiviation pour Cl^- peut dépendre d'une légère sous-estimation du contenu en Cl^- dans le sédiment lavé ou d'une variabilité du contenu en Cl^- . On remarque également que la courbe de lixiviation de Cl^- en sortie de lysimètre a rapidement décrit un plateau (données non montrées), indiquant l'épuisement de cet élément. Cu et As en sortie de lysimètre ont eu un comportement proche de celui observé en colonne Dsdry, tandis que Pb et le Cd ont eu un comportement proche de celui observé en colonne Ds. Seul Ni et Mn ont présenté des quantités lixiviées supérieures à celles observées pour les colonnes. La lixiviation de ces deux éléments a été probablement favorisée par l'alternance des cycles climatiques de séchage/aération/humectation sur le lysimètre, confirmant les observations faites par comparaison entre colonnes Ds/Dsdry et Ds/Ds hiver. Comme pour les colonnes, ces deux éléments ont présenté des courbes de lixiviation similaires suggérant qu'ils sont portés par les mêmes phases (par exemple des oxydes de manganèse) ou subissent les mêmes processus de lixiviation. L'accélération de la lixiviation du Mn et Ni entre L/S=0,46 et 0,60 (d'après Fig.29 et 30) s'est opérée pour des conditions réductrices prolongées ($\text{Eh} < 0 \text{ mV}$) en période humide et correspondrait à une dissolution des HFO. Par contre, une augmentation du Eh en période humide entre L/S 0,68 et 0,69 correspond à un ralentissement de la lixiviation de Ni et Mn eau. Mo a présenté une mobilité intermédiaire entre le comportement en colonne Ds et en colonne Dsdry (Fig.30), l'extrapolation du comportement des colonnes au lysimètre permettant d'estimer que la lixiviation à L/S=10 serait de l'ordre de 32% du Mo total.

Les extractions sélectives réalisées sur les premiers centimètres de la surface des sédiments DsS (cf. 3.1.3.1.3.2.1, Fig.2) déposés depuis 5 mois en lysimètre ont montré que les

distributions entre fractions de Ba, Co, K, Mg, Si et Zn sont restées proches de l'état initial tandis que la proportion de Cd, As, Cu, Mo et Pb liée à la fraction oxydable s'est accrue malgré la baisse de pH, montrant une affinité de ces éléments pour la MON.

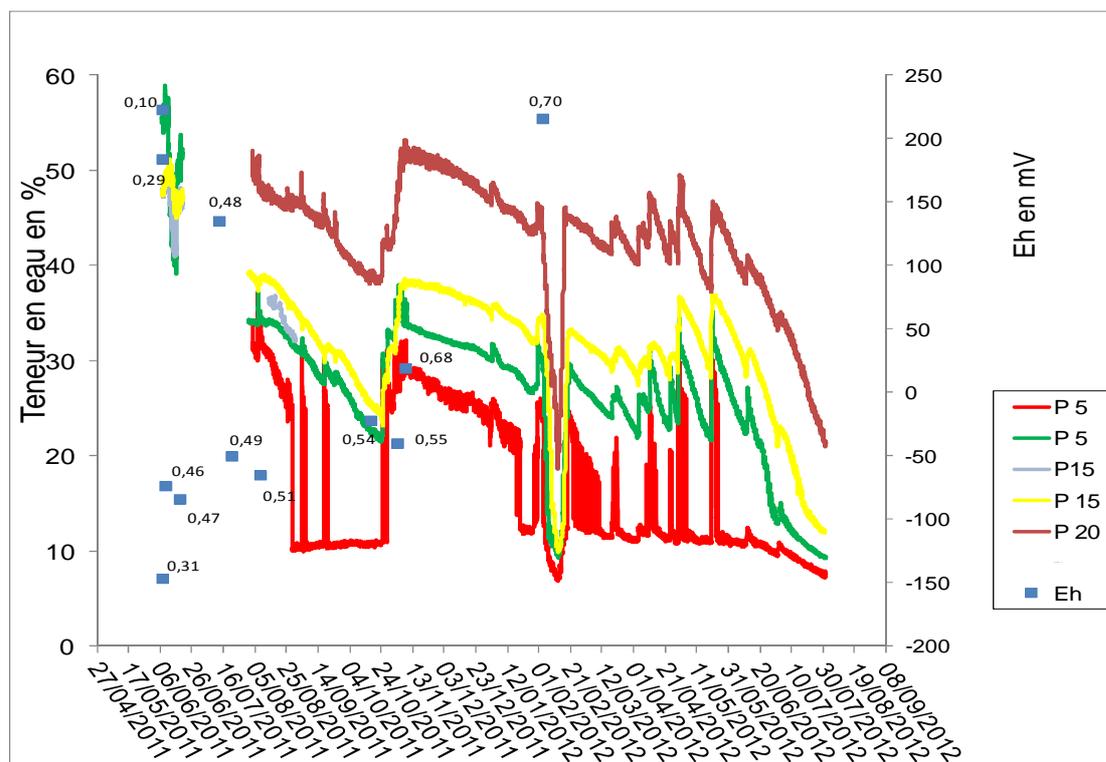


Figure 29 Données des humidimètres : Teneur en eau (en %) à différentes profondeurs dans le lysimètre : Profondeur 5, 15 et 20 cm notés respectivement P 5, P15 et P20. Les étiquettes de donnée autour des valeurs Eh (carré bleu) correspondent à l'évolution du ratio L/S en fonction du temps.

Les teneurs totales en éléments dans les premiers centimètres du sédiment Ds, après 5 mois de dépôt, ont montré qu'une lixiviation de respectivement 42, 38, 36, 33, 33, 32, 27, 24, 23, 21, 17, 17 et 12 % du contenu initial s'était produite pour Mn, Cu, Ni, Co, As, Cd, B, Si, Zn, Pb, K et Mg. Par contre les teneurs en Mo, Ca et Na sont restées constantes en surface (cf. 3.1.3.1.3.1.2, Tableau 3). Ces résultats comparés aux pourcentages lixiviés en sortie de lysimètre suggèrent que Mn, Cu, Ni, Co, As, Cd, B, Si, Zn, Pb, K et Mg ont pu migrer de la surface pour être retenus plus en profondeur tandis que Mo, Ca et Na auraient été mobilisés depuis les horizons profonds. Ces différences entre les comportements de surface et de profondeur sont probablement en grande partie causées par les fortes variations observées sur les périodes d'humectation/dessiccation. Les hypothèses émises sur les transferts le long du profil vertical pourront être vérifiées par la réalisation de minéralisation semi-totale à l'eau régale par tranches de 5 cm d'épaisseur, en combinaison avec des extractions sélectives, des tests de lixiviations, des analyses granulométriques et minéralogiques.

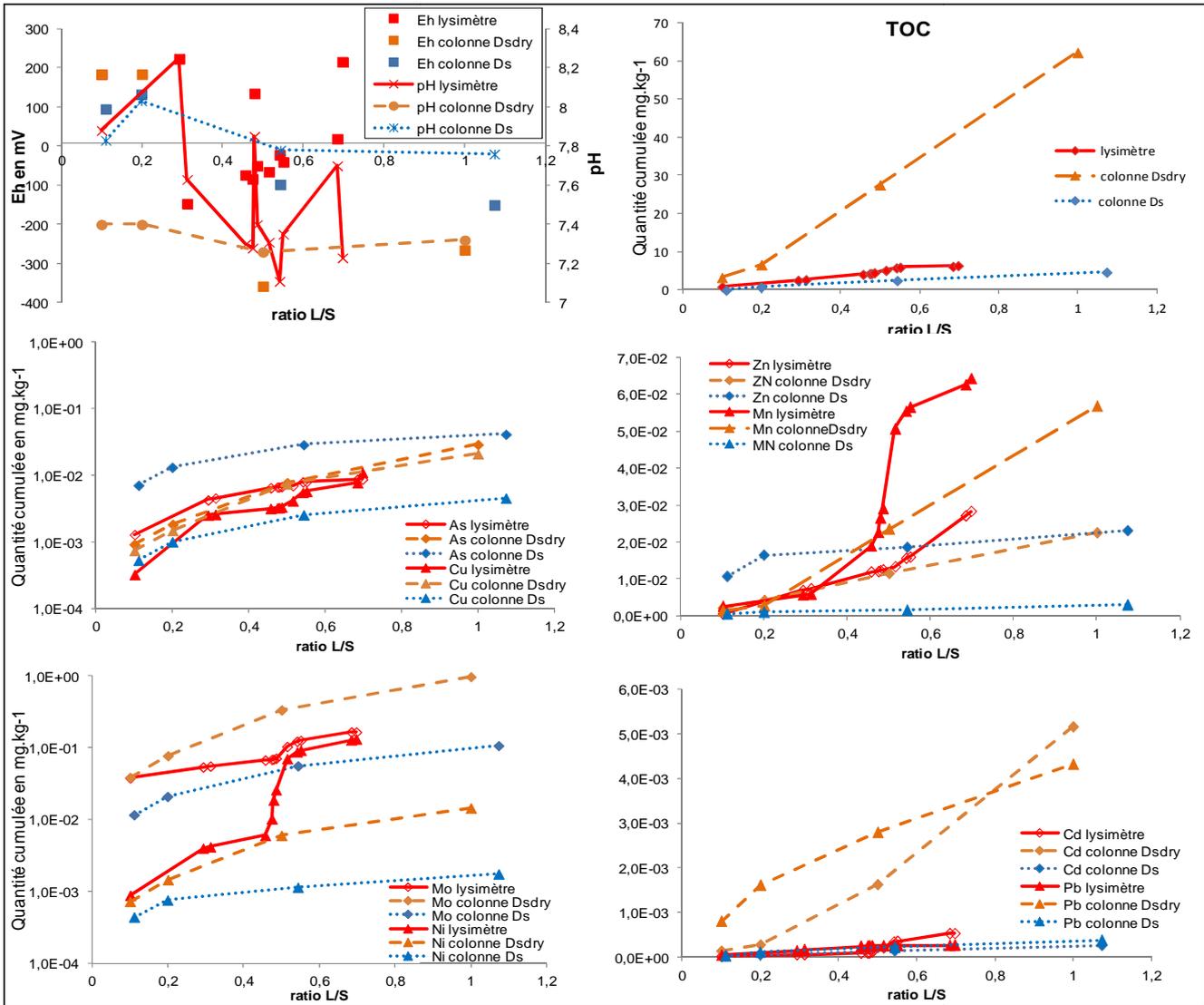


Figure 30 Paramètres physico-chimiques (pH et Eh) et quantités cumulées (en mg.kg⁻¹) lixiviées en fonction du ratio L/S en sortie du lysimètre comparées à la lixiviation des colonne Ds et Dsdry

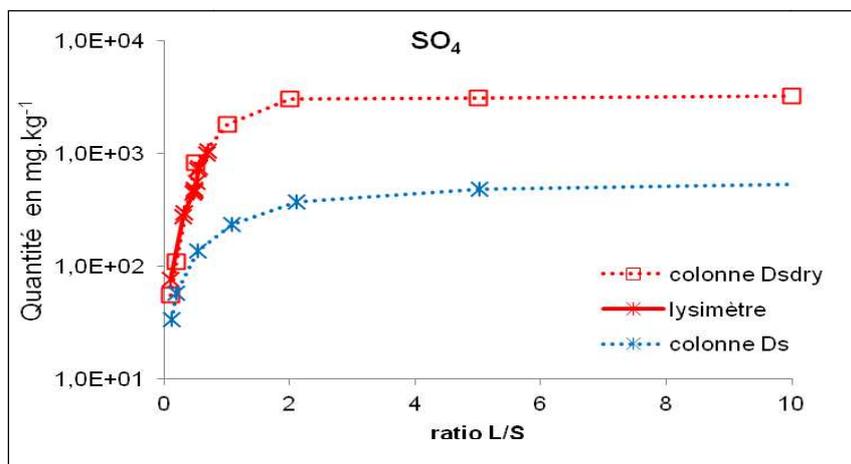


Figure 31 Quantités cumulées (en mg.kg⁻¹) lixiviées en SO₄²⁻ en fonction du ratio L/S en sortie du lysimètre comparées à la lixiviation des colonnes Ds et Dsdry

Tableau 6 Quantité cumulée lixiviée en % en sortie de lysimètre pour L/S 0,7

Eléments	Ratio L/S 0,7
Pb	<0,001
Al	<0,001
TOC	0,001
Fe	0,005
Cr	0,007
Si	0,024
Zn	0,026
Cu	0,027
Mn	0,066
Ca	0,074
As	0,26
Cd	0,27
Ni	0,39
B	0,40
TIC	0,76
K	0,77
Mg	1,94
Mo	2,24
SO ₄ ²⁻	10,9
Na ⁺	62,4
Cl ⁻	112

3.6 Caractérisation de la MOND par MEEF

La caractérisation de la MOND a été entreprise par l'étude des matrices d'excitation/émission de fluorescence (MEEF) contenant les signatures de fluorescence 3D de la MO. Les MEEF apportent des informations sur la nature et l'évolution de la MON au cours du temps, que ce soit lors des expérimentations laboratoire ou pour l'étude du lysimètre extérieur. Elles permettent de caractériser des massifs caractéristiques de fluorophores spécifiques: de type fulvique (type A), associé aux matières organiques peu aromatiques contenant des fluorophores excitables à forte énergie; de type humique (type C terrestre ou type M marine), associé à des matières organiques condensées, plus aromatiques, plus matures, plus humifiées et plus facilement excitables que les fluorophores de type A; de type protéique (type B= type tyrosine ou type T= type tryptophane) [182]. Chaque massif peut être caractérisé par le couple longueur d'onde d'excitation-longueur d'onde d'émission (λ_{ex} - λ_{em}) et l'intensité de son sommet. Le degré de maturité de la MON est évalué par le rapport I_a/I_c ou I_a/I_m qui est le rapport des intensités de fluorescence des fluorophores de type A/type C ou

type A/type M pour des λ_{ex} proches de 250 nm (Ia), 310 nm (Im) et 350 nm (Ic). Un rapport Ia/Ic ou Ia/Im élevé correspond à une MO juvénile tandis qu'un rapport faible représente des MO plus matures, plus humifiées. Toutes les intensités de fluorescence présentées ont été normalisées pour une concentration en carbone organique de 1 mg.L⁻¹.

Le traitement statistique PARAFAC, qui corrige les effets de diffusion et d'écran, permet de reproduire l'ensemble des MEEF par une combinaison de trois composants de type (b) plutôt protéique, (c) plutôt type humique, (a) plutôt fulvique. Le terme Ra,c utilisé est le rapport des contributions de fluorescence des composants de type (a) et (c). Comme l'indice Ia/Ic ou Ia/Im, il informe sur le degré de maturité de la MOND et l'abondance relatives des AF et AH. De récentes études ont montré l'intérêt à déterminer les proportions d'AF et AH dans les lixiviats de cendres de mâchefer d'incinération des ordures ménagères (MIOM) par extraction sur résine DAX-8 et mesure du carbone organique [183-185]. L'intérêt de la fluorescence réside dans le fait qu'elle permet une estimation directe des AF et AH par une simple mesure de MEEF.

3.6.1 MOND lixiviée au cours du processus de désalinisation du sédiment

Brut

La Figure 32 et le Tableau 7 présente les intensités de fluorescence (IF) des fluorophores de type A, de type M et les rapports Ia/Im de la MOND lixiviée au cours du lavage des sels du sédiment brut ainsi que la position (λ_{ex} - λ_{em}) des pics de fluorescence des différents fluorophores. Le rapport Ia/Im a sensiblement diminué au cours du lavage, indiquant que la MOND juvénile/peu condensée lixiviée en début de lavage a progressivement fait place à une MON plus mature, de degré d'humification plus élevé. Le rapport Ra,c issue du traitement PARAFAC suggère les mêmes tendances (Fig. 33).

Tableau 7 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixiviée lors du lavage du sédiment brut

Type de fluorophores	λ_{ex}	λ_{em}	
A	239-265	435-446	Substances humiques
M	295-315	405-425	Substances humiques marines
T	275-280	335-345	Protéinique, Tryptophane

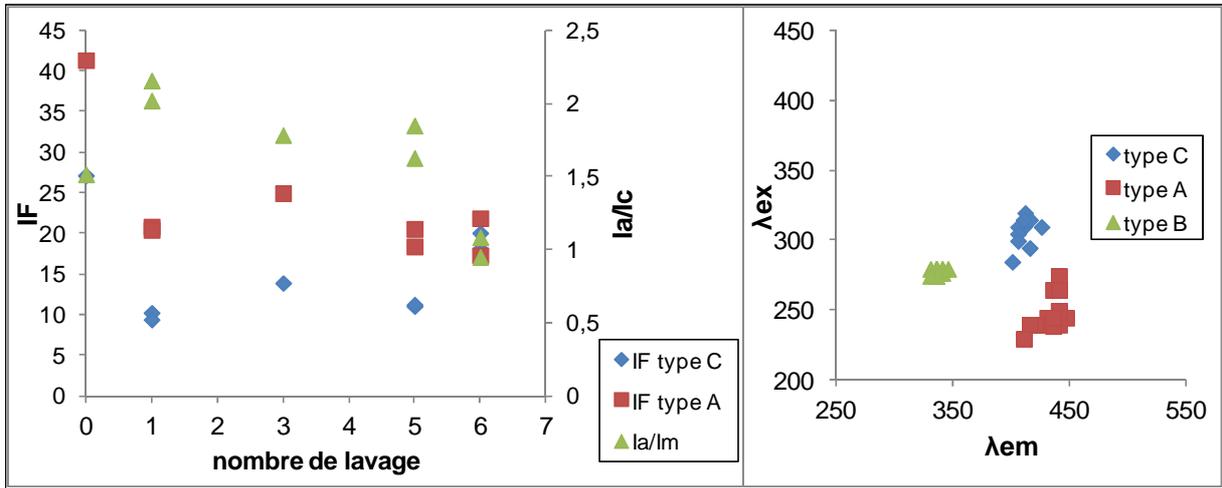


Figure 32 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence (λ_{ex} - λ_{em}) de la MOND lixiviée au cours du lavage du sédiment brut

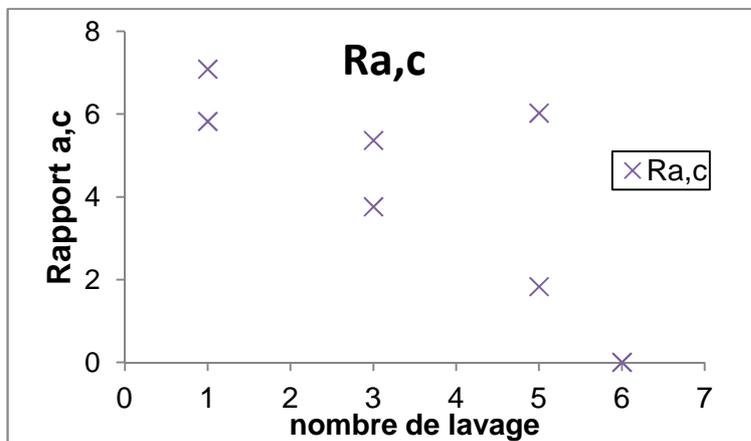


Figure 33 Evolution du rapport $R_{a,c}$ en fonction du nombre de lavage

3.6.2 MOND lixiviée au cours de l'essai de lixiviation en colonne

Le Tableau 8 et la Figure 34 présentent les intensités de fluorescence (IF) des fluorophores de type A et M, les rapports I_a/I_m et la position (λ_{ex} - λ_{em}) des pics de fluorescence de la MOND lixiviée au cours du test de lixiviation dynamique en colonne (NF CEN/TS 14405) de R_w . Le rapport I_a/I_m a diminué en début d'essai, entre les rapports L/S 0 et 2, mais a augmenté jusqu'à une valeur proche de la valeur de départ entre les rapports L/S 2 et L/S 10. Si elle est significative, cette augmentation est inattendue car l'augmentation du pH des lixiviats de 7,7 à 8,5 entre L/S 2 et 10 aurait dû faciliter la solubilisation d'acide humique, comme le suggèrent les résultats des ANC ou la littérature, et donc qui aurait dû entraîner la

diminution du ratio Ia/Im. De plus, l'observation d'une forte diminution de l'IF des fluorophores avec l'augmentation du ratio L/S indique que la MOND lixiviée contient progressivement moins de cycles aromatiques, révélant une baisse de l'humification. Le traitement PARAFAC des MEEF montre cependant que les composants de type humique et de type protéique suffisent à expliquer les signatures de fluorescence de la MOND en sortie de colonne (Tableau 9), suggérant que la majorité des acides fulviques a été mobilisée au cours du lavage du sédiment brut.

Tableau 8 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixiviée lors des tests de lixiviation dynamique en colonne (NF CEN/TS 14405)

Type de fluorophores	λ_{ex}	λ_{em}	
A	265-280	436-455	Substances humiques
M	315-340	410-440	Substances humiques marines
T	280-285	335-345	Protéinique, Tryptophane

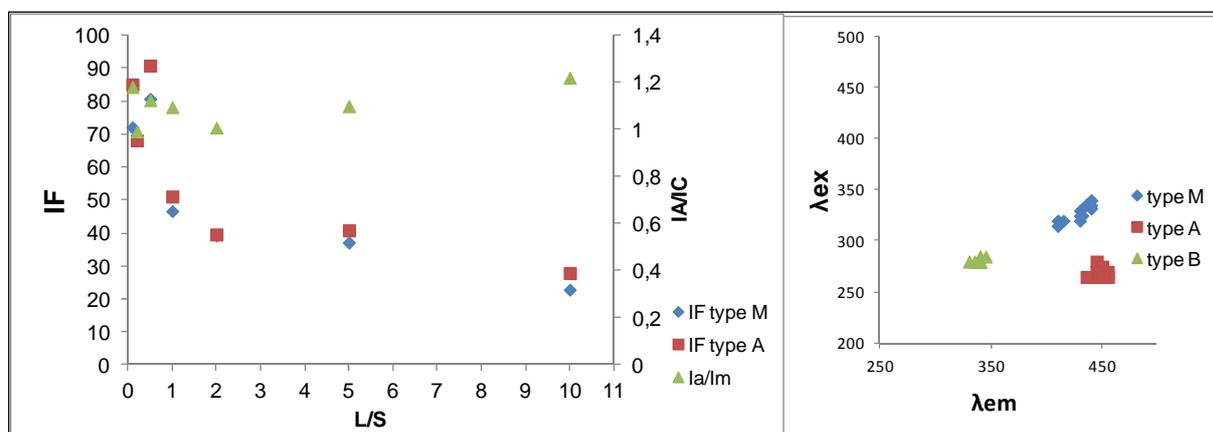


Figure 34 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) de la MOND lixiviée au cours du test de lixiviation dynamique en colonne (NF CEN/TS 14429) pour R_w et D_s .

Tableau 9 Contribution de fluorescence des composants et rapport $R_{a,c}$ des contributions des composants de type fulviques (a) sur les composants de type humiques (c).

Composant			$R_{a,c}$
(c)	(a)	(b)	
0,16	0	0	0
0,07	0	0,009	0
0,05	0	0,005	0
0,03	0	0	0
0,06	0	0,02	0
0,06	0	0,04	0

3.6.3 MOND lixiviée en fonction d'une gamme de pH

La Figure 35 et le Tableau 10 présentent les intensités de fluorescence (IF) des fluorophores de type A et M, les rapports I_a/I_m et la position ($\lambda_{ex}-\lambda_{em}$) des pics de fluorescence de la MOND lixiviée au cours des tests de lixiviation de Rw et Ds à pH statique ANC (XP CEN/TS 14429). L'intensité de fluorescence des pics A et M demeure faible à pH acide puis augmente de pH 7 à 13, l'intensité des fluorophores de type M augmentant plus fortement de pH 10 à 13. Cette observation est confirmée par l'évolution du rapport I_a/I_m entre pH 7 et 13. On notera que la variabilité des valeurs de ce rapport à pH inférieur à 7 est liée à la faible intensité de fluorescence des pics A et M. Ces observations sont cohérentes avec la lixiviation attendue d'une matière organique plus humique et condensée à pH alcalins.

D'une manière apparemment contradictoire, le rapport $R_{a,c}$ en fonction du pH calculé après traitement PARAFAC suggère qu'aucun composant fulvique n'est lixivié sur toute la gamme de pH. Ce résultat inapproprié résulte de l'absorbance à λ_{ex} 230 nm à pH acide. Les mesures ont donc été refaites après réajustement de toutes les solutions à pH 10 et le traitement sous PARAFAC a ensuite été réinitialisé donnant une valeur $R_{a,c}$ (corrigé) (Fig.36) qui retranscrit correctement les propriétés de solubilisation et les contributions des composés fulviques et humiques.

Tableau 10 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixiviée lors des tests de lixiviation ANC (XP CEN/TS 14429)

Type de fluorophores	λ_{ex}	λ_{em}	
A	245-275	420-460	Substances humiques
M	310-345	385-445	Substances humiques marines
T	255-280	330-350	Protéinique, Tryptophane

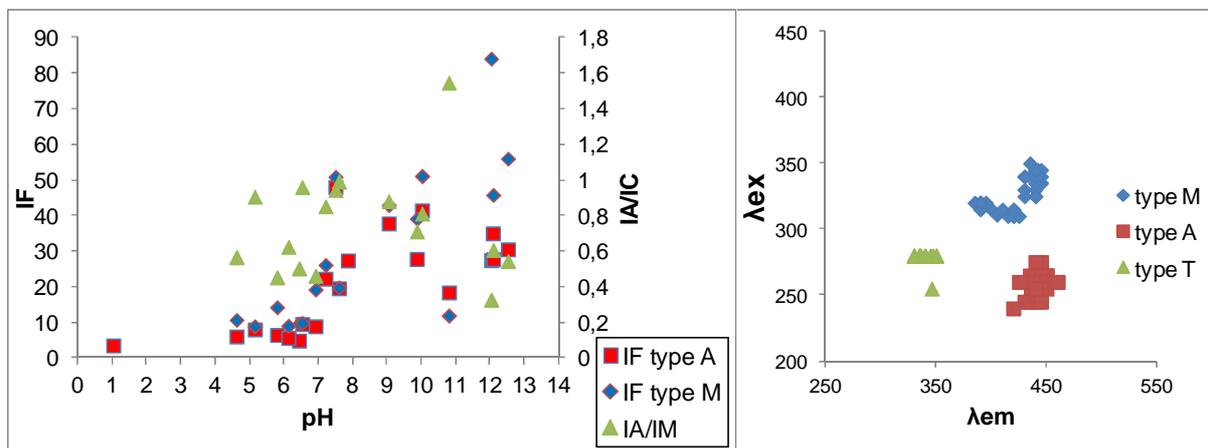


Figure 35 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) de la MOND lixiviée au cours des tests de lixiviation ANC (XP CEN/TS 14429) en fonction du pH pour Rw et Ds.

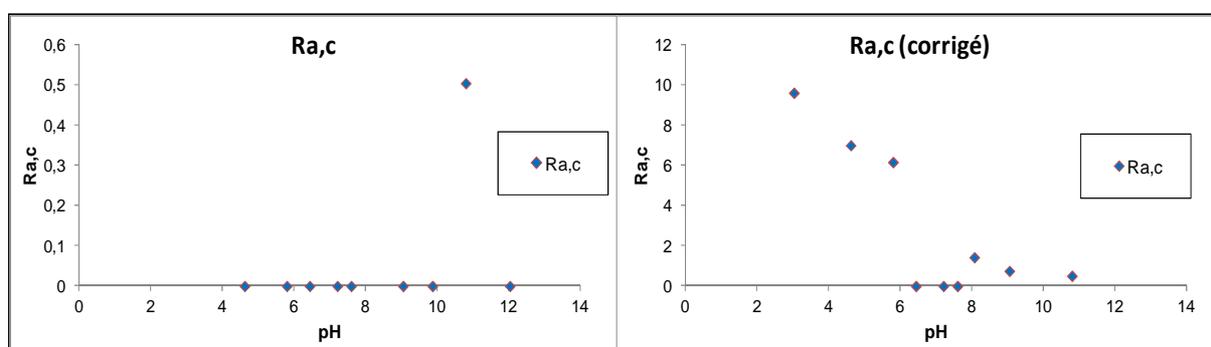


Figure 36 Evolution du rapport $R_{a,c}$ et du rapport $R_{a,c}$ (corrigé) en fonction du pH

3.6.4 MOND lixiviée en sortie de lysimètre

La Figure 37 et le Tableau 11 présentent les intensités de fluorescence (IF) des fluorophores de type A et M, les rapports I_a/I_m et la position ($\lambda_{ex}-\lambda_{em}$) des pics de fluorescence de la MOND lixiviée en lysimètre. Le rapport I_a/I_m pour les six premiers mois d'étude en sortie du lysimètre ont été globalement constant entre les valeurs 1 et 1,2. Lors de deux événements pluvieux (prélèvement n°6 du 24/06/2011 et prélèvement n°9 du 25/10/2011), le ratio a augmenté fortement autour de 1,8 soulignant la libération d'une matière organique moins humifiée. Ces valeurs plus élevées ont été observées pour le prélèvement n°6 six jours après la fin de la première période de dessiccation complète du sédiment et pour le prélèvement n°9 après la première longue période de sécheresse de 80 jours (Fig. 29). Une valeur de 1,8 a aussi été observée pour le ratio I_a/I_m des eaux interstitielles de surface et intermédiaire en date du 18/06, aucune valeur n'ayant pu être calculée pour l'eau interstitielle profonde faute de volume suffisant pour les analyses. Ce type de matière organique a pu migrer rapidement par les fentes de retrait lors des événements pluvieux suivants, expliquant la valeur 1,8 en sortie de lysimètre le 24/06.

Les eaux interstitielles du sédiment de la cuve ont présenté une augmentation avec le temps de l'intensité de fluorescence de la MOND (Fig.38) indiquant que celles-ci a gagné progressivement en aromaticité. Les positions des signatures des fluorophores (λ_{ex} - λ_{em}) n'ont pas changé: même au bout de 6 mois de dépôt, la MOND des eaux interstitielles demeure de type marine (Tableau 12), seuls quelques fluorophores de type C ayant pu être observés. Ceci indique que les populations bactériennes terrestres n'ont pas pu encore suffisamment se développer et orienter les processus de maturation de la MON.

Tableau 11 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND lixivée du lysimètre extérieur

Type de fluorophores	λ_{ex}	λ_{em}	
A	240-266	420-460	Substances humiques
M	310-320	410-440	Substances humiques marines

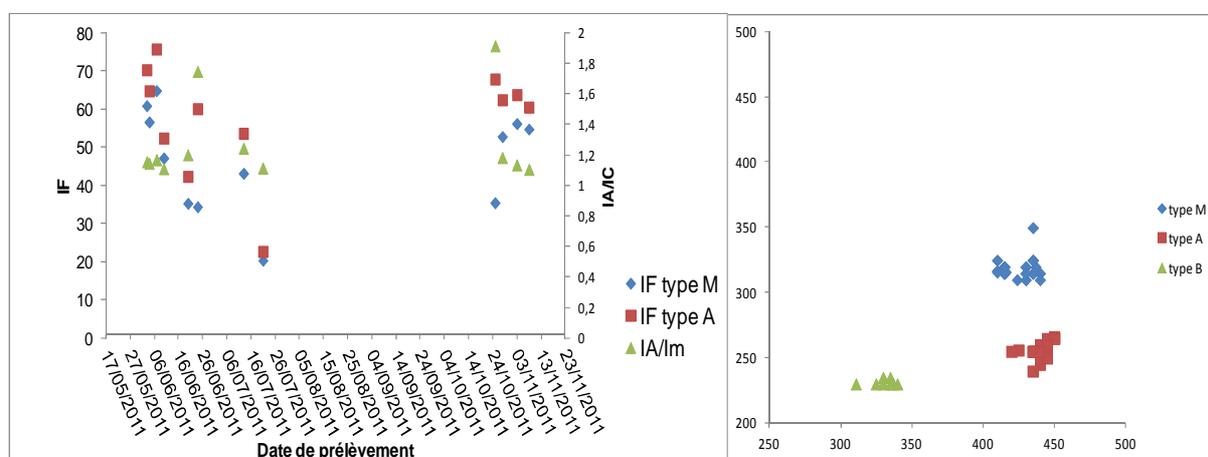


Figure 37 Intensité de fluorescence des fluorophores, rapport d'intensité et position des pics de fluorescence ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) de la MOND lixivée en sortie de lysimètre.

Tableau 12 Présentation des résultats de fluorescence 3D de la MOND contenue dans les eaux interstitielle du lysimètre

Type de fluorophores	λ_{ex}	λ_{em}	
A	240-265	405-445	Substances humiques
M	300-320	400-420	Substances humiques marines
T	265-270	325-335	Protéinique, Tryptophane

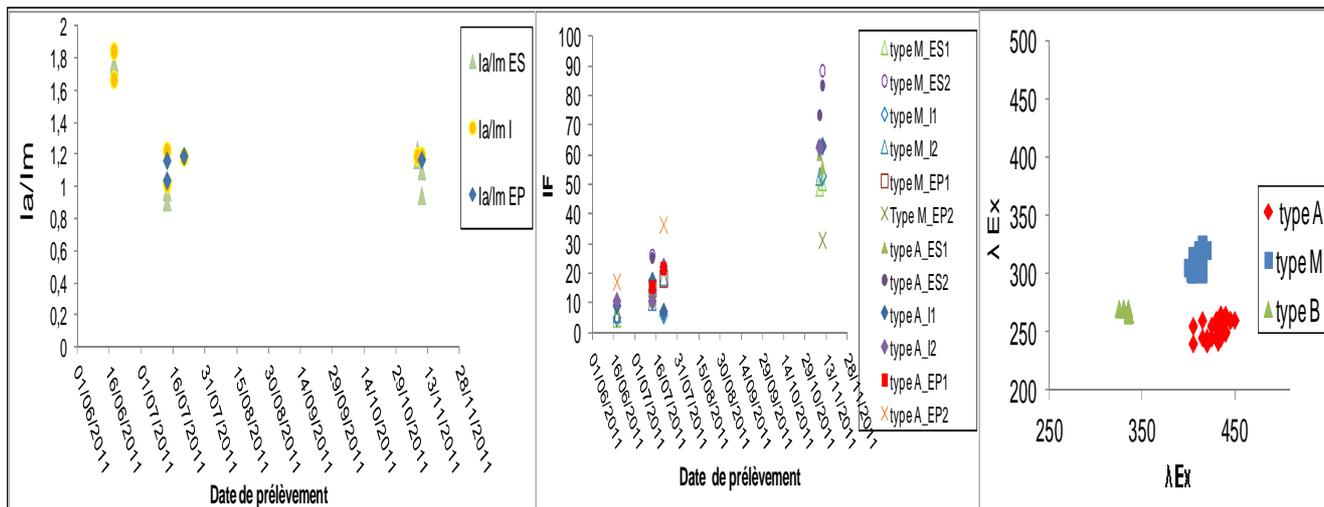


Figure 38 Rapport d'intensité et intensité de fluorescence des fluorophores, et position des pics de fluorescence ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) de la MOND des eaux interstitielle du lysimètre. Avec Es : échantillons de surface; I : échantillons intermédiaire; Ep échantillons profond.

3.7 Modélisation des résultats d'expériences de lixiviation – Article "Applied Geochemistry"

La modélisation géochimiques des données des tests de lixiviation normés permet de préciser les hypothèses sur les mécanismes impliqués dans la rétention ou la solubilisation des éléments en conditions spécifiques qui peuvent être rencontrés dans les *scenarii* de valorisation envisagés (butte paysagère, remblai technique ou encore sous couche routière). L'article, soumis à *Applied Geochemistry*, reprend les principes fondamentaux de la modélisation avec le code géochimique ORCHESTRA qui inclut un module NICA-Donnan ainsi que les différentes étapes nécessaires pour l'obtention d'un jeu de paramètres d'entrée directement applicable aux procédures en batch et transférable au transport en colonne.

Par rapport à la version soumise, la seule modification dans l'article présenté ci-après est la renumérotation des sections de manière à maintenir l'homogénéité de ce manuscrit.

Leaching of heavy metals from contaminated fresh marine sediment: Experimental and modeling study with the geochemical code ORCHESTRA

R. Achard^{1,2}, A. Benard¹, P. Merdy², G. Durrieu², C. Le Poupon², B. Campredon³, Y. Lucas²

¹*Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS), ARDEVIE, Domaine du Petit Arbois, BP 33, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, France*

²*PROTEE, Université de Toulon, Avenue de l'Université - BP20132- 83957 La Garde Cedex, France*

³*Laboratoire Ecosystèmes Côtiers Marins et Réponses aux Stress, Université de NICE Sophia Antipolis, 28 avenue Valrose 06108 Nice Cedex 2, France*

**Corresponding author: Fax: +33(0) 442971480 – E-mail: Romain-Achard@wanadoo.fr*

Abstract

In order to evaluate the long-term behavior of a contaminated marine sediment under different valorization scenarios, we investigated mechanisms controlling the leaching of major elements, heavy metals and metalloids (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mo, Mn, Pb and Zn) using standardized leaching tests for waste materials: batch pH-static test over a 1-12.5 range of pH and up-flow column percolations tests. The experimental results were modeled with the ORCHESTRA geochemical code. Quantification of reactive surfaces needed for modeling was obtained by selective chemical extraction of crystalline and amorphous iron (hydr)oxides, amorphous aluminum (hydr)oxides and reactive organic matter. A single set of input parameters was used to predict simultaneously the leaching and transport of elements under different conditions. Model predictions reproduced adequately the experimental data for a large range of major elements (Al, Cl, Fe, Ca, H₂CO₃, Mg, SO₄, Si) and trace elements (Cu, Cr, Mo, Pb, Zn). The NiCA-Donnan model included in ORCHESTRA permitted to highlight the important role of organic matter in controlling metal solubility and transport, especially for Cu, Cr, Pb and Zn. Inadequate predictions have occurred for Ni, Ba, As and, to a less extent, Mn, underlying that some processes stay unknown. An integration of interactions between As and organic matter in NiCA-Donnan seems necessary to improve As behavior prediction. Finally, ORCHESTRA can be a useful tool to evaluate the long term environmental impact of dredged contaminated sediment or other waste materials in different reuse scenarios.

Key words: Dredged sediments, ORCHESTRA, potentially toxic elements (PTEs), leaching tests, organic matter, modeling, NiCA-Donnan

3.7.1 Introduction

Contaminated sediments, nowadays considered as waste, must be managed in order to prevent migration of contaminants to soils and groundwater. Choosing a sediment management processes, such as deposit on confined areas, technical embankments or road engineering, requires evaluating the middle- and long-term fate and behavior of the contaminants initially contained in the sediment. The

leaching and transport of a given element depend on its speciation in the solid phase and in the liquid phase, on its speciation and affinity for the sediment reactive surfaces, both mineral surfaces (i.e. sulphurs, clays, metal (hydr)oxides surfaces) and organic matter surfaces (Buffle et al., 1988; Dijkstra et al., 2004); ecotoxicity for most elements or compounds also depend on their speciation in the liquid phase (Dijkstra et al., 2004; McBride et al., 1997; Sauvé et al., 2000). The elements behavior and the related risk are therefore better evaluated by characterizing their solid-solution partitioning and speciation in the liquid phase than by their total content in the sediment.

Element speciation and mobility are, however, difficult to assess from direct measurements. Element mobility can be controlled by changes in physico-chemical parameters as pH, Eh, liquid/solid ratio (L/S) or ionic strength (Cappuyns and Swennen, 2005; Cappuyns et al., 2004; Dijkstra et al., 2004; Lions et al., 2010; Lors et al., 2004; Piou et al., 2009) or by formation or degradation of organic and inorganic complexes (Buffle et al., 1988; Dijkstra et al., 2004). Laboratory experiments were thus introduced to better characterize the waste behaviour with regard to contaminants. The pH-dependence of elements release can be evaluated by batch experiments (Cappuyns et al., 2004; Dijkstra et al., 2008; Dijkstra et al., 2004); percolation tests at defined L/S ratios allow estimating elements dynamics in a porous media. Results of such measurements can be used to feed geochemical and transport reactive models which are valuable tools to characterize the dynamic processes of leaching from the waste material "source term" (Dijkstra et al., 2008).

Mechanistic geochemical models with multiple reactive surfaces were used in various studies to describe heavy metal concentration in solids (soils, sediments and wastes) and in aqueous solutions. Several authors have showed that multisurface models may provide valuable insights into speciation of metals in solution (Dijkstra et al., 2008; Dijkstra et al., 2004; Meima and Comans, 1998; Van der Lee, 1997). Amongst available models, the ORCHESTRA geochemical model is one of the most comprehensive, including minerals precipitation/dissolution, mineral surfaces surface sorption/precipitation and complexation with humic substances (Dijkstra et al., 2008; Dijkstra et al., 2004; Meeussen, 2003). ORCHESTRA sorption modeling uses consistent generic parameters having general validity. ORCHESTRA also includes a one-dimensional solution transport model linked to a first-order mass transfer between mobile and immobile solution compartments to establish reactive transport calculations (Dijkstra et al., 2008; Meeussen, 2003).

In this paper, we characterized the leaching of major elements, heavy metals, metalloids, DIC (dissolved inorganic carbon) and DOC (dissolved organic carbon) from a contaminated marine sediment, using an approach combining selective extraction (ISO 12782, 2012)[186], pH-static batch tests over a 1-12.5 pH range (XP CEN/TS 14429, 2006), percolation tests (NF CEN/TS 14405, 2005) and modeling with ORCHESTRA in order to reproduce experimental data and to predict the leaching of a wide range of elements. The aim of the study was identifying the main mechanisms controlling leaching in different controlled conditions in order to evaluate the environmental impact of long-term management or reuse scenarios.

3.7.2 Material and methods

3.7.2.1 Sediment sampling and characterization

The sediment was sampled in the Toulon Harbor, France, by 43°05.3644 N and 05°54.6679 S. The dredging area was established from previously available data concerning the spatial distribution of inorganic contaminants in the Toulon Bay sediments (Tessier et al., 2011), in order to obtain an intermediate contamination between action levels (ALs) N1 and N2, according to French regulation (French law 2000, 2006; Tessier, 2012). If contaminant contents are lower than N1, no specific management of the dredged sediment is needed. Content between N1 and N2 requires complementary investigations are needed. Content higher than N2 requires evaluation of the sediment ecotoxicity and behavior in the spreading or deposit area. Prior to laboratory tests, the raw sediment (Rw) was wet-sieved to pass through 4 mm or 2 mm stainless steel sieves, according to the test. A part of Rw was desalinated by diluting with tap water until the electrical conductivity (EC) was lower than 4.5 mS cm⁻¹; the desalinated sediment was called Ds. Elements leaching and changes in the sediment composition through desalination process were described in a previous work (Achard et al., 2013). Natural pH of Rw and Ds were measured without addition of acid or base, according to European standard XP CEN/TS 14429 (2006).

3.7.2.2 pH-static batch tests

The pH-static batch tests (acid neutralization capacity (ANC) test) followed the XP CEN/TS 14429 standard, they are described in details elsewhere (Dijkstra et al., 2008; Dijkstra et al., 2004; XP CEN/TS 14429). Sub-samples were equilibrated for 48 h at 10 L kg⁻¹ at pH values ranging between pH 1 and 12.5, including the natural pH of the sediment. HNO₃ and NaOH solutions (Analytical Reagent Grade, Fisher Scientific) were used to adjust the pH of suspensions. After equilibration, solutions were centrifuged then filtrated through 0.45 µm acetate cellulose (AC) syringe membranes (Minisart) before analysis of trace and major elements, DIC and DOC.

3.7.2.3 Percolation tests: dynamic leaching

Up-flow column percolation tests were performed according to the NF CEN/TS 14405 standard. Each column (PEHD, inner Ø 10 cm, length 30 cm) was equipped with 10 µm filter plates (PEHD) at inlet and outlet. The body of the column was progressively filled by five layers of wet sediment which were compacted by shaking and pushing gently with a rod until a filling of 30 cm. The sediment columns were saturated with deionized water and after 72-h pre-equilibration period columns were up-flow percolated with deionized water at 24 mL/h. Seven fractions were collected at cumulative L/S ratios equal to 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 and 10 in pre-cleaned PEHD bottles. Eh, pH and EC were measured at the outlet of the columns using sealed cell to prevent carbonation and oxidation. Collected fractions were filtered through 0.45µm AC syringe membranes before analyses of trace and major elements, DIC and DOC.

3.7.2.4 Selective chemical extractions

Selective chemical extractions were realized in order to determine the model input parameters for reactive surfaces. OM plays an important role on metal mobility (Buffle et al., 1988); the total amount of reactive OM can be estimated as the sum of extractable fulvic and humic acid (extractable FA and extractable HA, respectively). Extractable FA and extractable HA were determined using the

procedure proposed by Van Zomeren and Comans (2007). The sum of crystalline and amorphous Fe (hydr)oxides (Fe-Dith) was quantified by dithionite extraction following the standard ISO 12782-2 (2012). Amorphous Fe (hydr)oxides (Fe-Asc) were determined by ascorbate extraction following the standard ISO 12782-1 (2012). Amorphous Al (hydr)oxides (Al-Ox) were determined by oxalate extraction following the standard ISO 12782-3.

3.7.2.5 Elemental analysis

DOC and particulate organic carbon (POC) and DIC and particulate inorganic carbon (PIC) concentrations were measured using a TOC-V analyzer (Shimadzu) coupled with a SSM-5000A (Benner and Strom, 1993). Concentrations of trace metals and major elements in sediments were respectively measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer Elan DRC II) and ICP-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Perkin Elmer-Optima 7200-DV). Ionic chromatography (Dionex-120) was also used to measure Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ and Ca^{2+} .

3.7.3 Geochemical calculations and transport modeling.

Modeling of experimental data from batch and percolation tests was realized with the geochemical code ORCHESTRA.

3.7.3.1 Fundamentals of ORCHESTRA

Mineral solubility and element speciation were calculated using the thermodynamic database MINTQA2, in combination with the Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Donnan model which takes into consideration the complexation with organic matter (Milne et al., 2003; Milne et al., 2001). Specific sorption of protons and metal ions to dissolved organic matter (DOM) and particulate organic matter (POM) was calculated using the set of generic binding parameters and constants of Milne et al. (2001) incorporated in the NICA-Donnan model (Benedetti et al., 1995; Milne et al., 2003). The amount of POM was calculated as the sum of the sample extractable HA and AF (ISO 12782, 2012) minus the DOC leached in batch tests or at each step in percolation tests (Dijkstra et al., 2004; Dijkstra et al., 2008). Goethite and amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ were assumed to control Fe and Al solubility and their total amount set were equal to Fe-DITH and Al-OX, respectively (Dijkstra et al. 2004). In all calculations, it was assumed that $\text{pe} + \text{pH} = 15$, which is in agreement with pH and Eh measurements. Component activities were calculated using the Davies equation. Complexation and surface precipitation of ions to hydrous ferric oxide (HFO) were described using the generalized double layer model of Dzombak and Morel (1990). The HFO term was used as a surrogate to include all Al and Fe (hydr)oxides, based on similarities in the surface structure and reactivity (Meima and Comans, 1998) but also because no complete and systematic database is available for sorption reactions on Al (hydr)oxides (Dijkstra et al., 2008). Site densities of crystalline Fe (hydr)oxide surfaces were calculated using a specific surface area of $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Hiemstra et al., 1989) while the specific surface of amorphous Fe or Al (hydr)oxides was $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Dzombak and Morel, 1990). The adsorption constants of Dzombak and Morel were included in the model for H, As, Ca, Ba, Mg, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, Mo, Si, SO_4 and PO_4 . Adsorption onto carbonate surfaces was modeled using the surface complexation constants derived by Appelo et al. (2002). The binding to clay surfaces was simulated using a Donnan model assuming a charge density of 0.25 eq kg^{-1} and a fixed Donnan volume of 1 L kg^{-1} , which corresponds to average values for illitic clay minerals (Benedetti et al., 1995,

McBride et al., 1994). It was only taken in account the nonspecific sorption to permanently charged clay surfaces (Dijkstra et al., 2004; Weng et al., 2001). The amount of clay in the soils was considered as the grain size fraction $< 2\mu\text{m}$ measured by laser size particle analyzer (Beckman Coulter LS 13 320).

3.7.3.2 Model input

In a first step, mineral saturation indexes were calculated taking into account experimental pH, Eh values and total concentrations in solution of Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, Si, Fe, Ba, Zn, Cu, Cd, Ni, Pb, S, P, Cl, DIC and DOC, neutralizing any solid precipitation. The obtained indexes were inserted in the input files also containing (i) pH, Eh and EC fixed at the measured values in each solution; (ii) total concentrations in solution of major and trace elements; (iii) concentrations of the different reactive surfaces (POM and DOC, clays, Fe and Al (hydr)oxides); (iv) measured concentrations at pH 1 in the pH-static test (L/S 10) of elements which were considered as active in mineral dissolution/precipitation and sorption processes – cations are fully desorbed from (hydr)oxide and carbonate minerals at pH 1; (v) measured concentrations at pH 12 of MoO_4^{2-} and HA (Dijkstra et al., 2008); (vi) the total concentrations of carbonate in sediment. Speciation of major and trace elements in pH-static tests was then predicted at pH values ranging from 1 to 12.5 with 0.1 pH unit step, with a single model run at each step without any fitting excepting an adjustment of carbonation in solutions in which calcite precipitates. The same set of parameters was used to predict element leaching in percolation tests.

3.7.3.3 Transport model

In order to predict leaching in percolation tests, the model was extended with a one dimensional, dual porosity solution transport code (Dijkstra et al., 2008; Toride et al., 1999). The solution in the column was divided into an immobile and a mobile phases, the model can be used even when the parameters of the immobile phase remain unknown. Transport of dissolved components was assumed to be similar to Cl transport (Toride et al., 1999). A first-order equation describes the transport between the mobile and stagnant zone:

- $\theta_{\text{im}} dC_{\text{im}}/dt = \alpha(C_{\text{m}} - C_{\text{im}})$
- $\theta = \theta_{\text{m}} + \theta_{\text{im}}$
- $\beta = (\theta_{\text{m}}/\theta)$

where α is the mass transfer coefficient (s^{-1}); C_{m} and C_{im} are concentrations of the solute in the mobile and immobile phases, respectively; θ_{im} and θ_{m} are the volumes of the immobile and mobile phases, respectively; θ is the total porosity; β is the proportion of mobile phase in total porosity. θ was obtained from the weight difference between water-saturated and dry column. The α and β parameters were calculated from Cl behavior considered as conservative (Dijkstra et al., 2008).

3.7.4 Results and discussion

3.7.4.1 Sample characterization

Both Rw and Ds had high initial moisture content, around 61%. According to the USDA soil textural classes, both materials were light sandy silt, with 65 and 51% of particles smaller than $\text{Ø } 50\mu\text{m}$ for Rw and Ds, respectively. OM content was 5.6 and 6.02 % for Rw and Ds, respectively, values close to

average values of Spanish and French Mediterranean harbours (Casado-Martinez et al., 2009; Guevara-Riba et al., 2004; REPOM 1997-2008). Table 1 presents general characteristics of Rw and Ds and the reactive surfaces quantification issued from selective chemical extractions and used for modeling

Table 1 General characteristics and reactive surfaces quantification of Rw marine sediment and its desalinated fraction Ds

	Rw	Ds
natural pH	7.8	7.5
PIC (g C kg ⁻¹)	33	36
POC (g C kg ⁻¹)	34	35
Fraction < 2µm	7.3	5.0
Fe-Dith (mg Fe kg ⁻¹)	1097	1092
Fe-Asc (mg Fe kg ⁻¹)	72	48
Al-Ox (mg Al kg ⁻¹)	878	1090
Extractable HA (mg C kg ⁻¹)	195	297
Extractable FA (mg C kg ⁻¹)	520	292
Extractable OM (mg C kg ⁻¹)	715	590
Reactive OM (%) ^a	2.1	1.7

^a Apparent reactivity (%) of OM in the sediment expressed as (Extractable OM)/TOC

3.7.4.2 pH-static tests : experimental and modeled results

The physico-chemical parameters and the solubility of Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Si, SO₄²⁻, Zn and DOC at various pH are shown in pH-concentration diagrams in Fig.1 and 2 for Rw and Ds, respectively. Modeled solution/solid speciations of Cr, Cu, Pb, Mn, Fe and Zn for the Rw sediment are given in Fig. 3. Phosphate predictions have not been made possible because high variability without clear trends of concentrations in pH-static leachates, likely due to high variability of P distribution in sediment or to measurement artifacts.

3.7.4.2.1 Major species

Major species (Al, Ca, Fe, Mg and SO₄²⁻) play an important part in controlling pH of leachates, so that modeling has to predict properly the major species leaching in pH-static tests over the full range of pH before considering reactive transport modeling (Dijkstra et al., 2008).

The minerals likely controlling the solubility of major elements for Rw and Ds are given in Table 2. For most major species, these mineral combinations provided adequate leaching predictions. Slight misestimating as overestimation of Ca solubility at pH higher than 10 for both Rw and Ds or of Mn solubility at pH higher than 6 for Rw indicates that some minerals were not taken into account in the calculation of saturation indexes or that the mechanisms controlling the solubility of these elements in the studied sediments are insufficiently understood. K solubility was adequately modeled for Rw, but for Ds the progressive diminution of solubility from pH 5 to 10, likely due to adsorption on mineral surfaces (Mitra and Prakash, 1957), was not satisfactorily modeled. The solubility of Fe was mainly controlled by dissolved free/hydroxylated species and Cl-complexes at acid pH, by hydroxylated species at alkaline pH and, at intermediate pH around 7-8, by precipitation of ferrihydrite and adsorption on POM. Solubility of Al was mainly controlled by dissolved free/hydroxylated species and at acid pH, by hydroxylated species at alkaline pH and, at intermediate pH around 8, by

precipitation of gibbsite and adsorption on POM. For both Fe and Al, at lowest solubilities the main dissolved species were DOM complexes. Solubility of Mn was mainly controlled by free Mn^{2+} and Cl^- -complexes at acid pH, hydroxylated species at alkaline pH and, at intermediate pH between 8 and 11, precipitation of rhodochrosite and adsorption on HFO and POM. At pH higher than 9, the main of dissolved species were DOM complexes. The slight overestimation of Mn solubility at pH 7-8 is likely due to the lack of a control mineral in modeling.

3.7.4.2.2 Trace elements

Solubility of Cu, As, Zn, Ni, Mn, Pb, Cr, and Cd presented a typical V-shape more or less pronounced, with lowest solubility varying between pH 4 and 9 according to element and material. Most of these release patterns can be explained by adsorption / desorption processes of their ionic species on protonation sites, precipitation / solubility of mineral species and, at basic pH, by the release of OM-complexes for species having a high affinity with OM (Achard et al, 2012).

The anionic specie MoO_4^{2-} solubility was adequately predicted for pH between 4 to 12 for both Rw and Ds, but was overestimated for $pH < 3$. Mo had a particular behavior, with low release at $pH < 5$ and high release at $pH > 6$. Low release at acid pH could be explained by formation of wulfenite mineral $[PbMoO_4(s)]$ (Fig.1), that was taken in account in the model, or by adsorption of molybdate anion or highly polar molybdic acid on positively charged surfaces of minerals (Aveston et al., 1964; Golberg et al., 1996; Joliver et al., 2000), that was not considered by the model.

Zn and Pb solubilities were adequately predicted for both Rw and Ds. According to modeling, Zn solubility was mainly controlled between pH 6 and 12 by precipitation of $ZnSiO_3$, adsorption on POM and formation of DOM complexes, adsorption on HFO playing a minor role. Sequential extraction from the same sediment, however, showed in a previous study a significant adsorption on Fe- and Mn-oxides surfaces (Achard et al., 2013). Pb solubility was controlled by wulfenite $[PbMoO_4]$ precipitation from pH 2 to 7 and by adsorption on HFO and POM from pH 6 to 12. It can be noticed that Pb release under acid conditions occurred at higher pH than observed by Cappuyns (Cappuyns et al., 2004; Lors et al., 2004) from land-disposed dredged sediments.

Cu solubility was adequately predicted for both Rw and Ds. From pH 6 to 12, Cu solubility was mainly controlled in the model by formation of DOM complexes and adsorption on POM and HFO. The slight model overestimation of Cu solubility between pH 3 and 5 can be due, as suggested by sequential extractions, to an underestimation of complexation to POM (Achard et al., 2013).

Solubility of As was largely overestimated by modeling. Like for Cu, previous results from Achard et al. (2012) suggested that OM plays a key role on As solubility. As-OM relationships were not taken into account in ORCHESTRA because of the lack of generic parameters and constants in the Milne set of data for the NiCA-Donnan model (Milne et al., 2001; Milne et al., 2003).

Cr solubility in the model was mainly controlled by Cr^{VI} adsorption on POM in solid phase and formation of DOC complexes. Slight overestimation around pH 6-7 could result from underestimation of adsorption on POM or precipitation of a mineral phase not considered in the model.

Cd measured concentrations were very low, resulting in no clear trends then inadequate data to compare with model results. Ba and Ni solubility predictions were adequate for pH values < 6.5 , but slightly overestimated at $pH > 7$.

Table 2 Estimated available concentrations of elements and mineral surfaces selected as input parameter in geochemical and transport model

	Elements or species content (mg Kg ⁻¹ dry matter)		Minerals allowed to dissolve or precipitate	
	Rw	Ds	Rw	Ds
Ca	1,85E+05	1,70E+05	Bunsenite	Alunite KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Cl	3,42E+04	1,99E+03	Ferrihydrite (Fe) ₂ O ₃ ·0.5H ₂ O _{0.5})	Brucite (Mg(OH) ₂)
Na	1,51E+04	4,08E+04	Halite (NaCl)	Cu(OH) ₂
SO ₄	6,88E+03	1,88E+03	Microcline (KAlSi ₃ O ₈)	Fe ₃ OH ₈
Mg	4,87E+03	2,33E+03		Fe-chromate FeCr ₂ O ₄
Al	9,41E+02	5,64E+02		Jarosite-K KFe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Fe	7,30E+02	4,83E+02		Laumontite CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·4H ₂ O
Si	4,19E+02	6,09E+02		
PO ₄	8,54E+02	8,30E+02		Albite low NaAlSi ₃ O ₈
K	9,31E+02	5,44E+02		Barite BaSO ₄
B	6,80E+01	6,55E+01		Calcite CaCO ₃
Mn	1,62E+01	4,64E+01		Dolomite CaMg(CO ₃) ₂
Zn	2,25E+01	3,46E+01		Gibbsite (c) Al(OH) ₃
Ni	4,87E+00	1,39E+01		Gypsum-barium BaCaSO ₄
Pb	2,19E+01	1,13E+01		Illite (1) K _{0.6} (H ₃ O) _{0.4} Al _{1.3} Mg _{0.3} Fe ²⁺ _{0.1} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂ ·(H ₂ O)
As	4,91E+00	9,88E+00		LDH-Ni (Li-Al hydroxyde)
Cu	4,04E+00	8,08E+00		PbMoO ₄
Ba	3,67E+00	4,09E+00		Pyrochroite Mn(OH) ₂
Mo	5,56E+00	4,83E+00		Rhodocrosite MnCO ₃
Cr	1,24E+00	1,70E+00		Zinc silicate ZnSiO ₃
Cd	4,71E-02	3,76E-02		

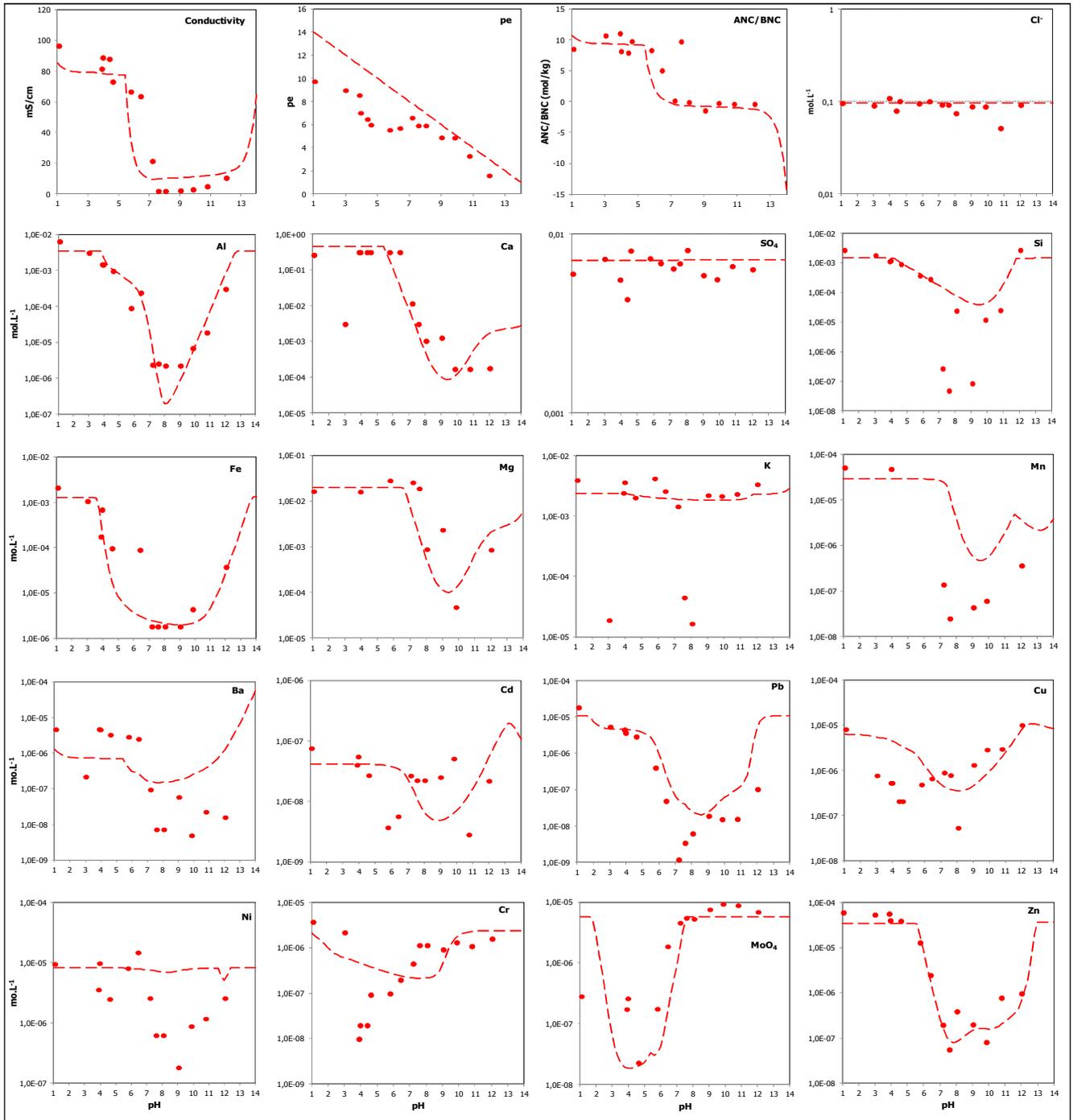


Figure 1 Physico-chemical parameters and leached concentrations as a function of pH for Rw sediment. Circles: experimental data; dashed line: model

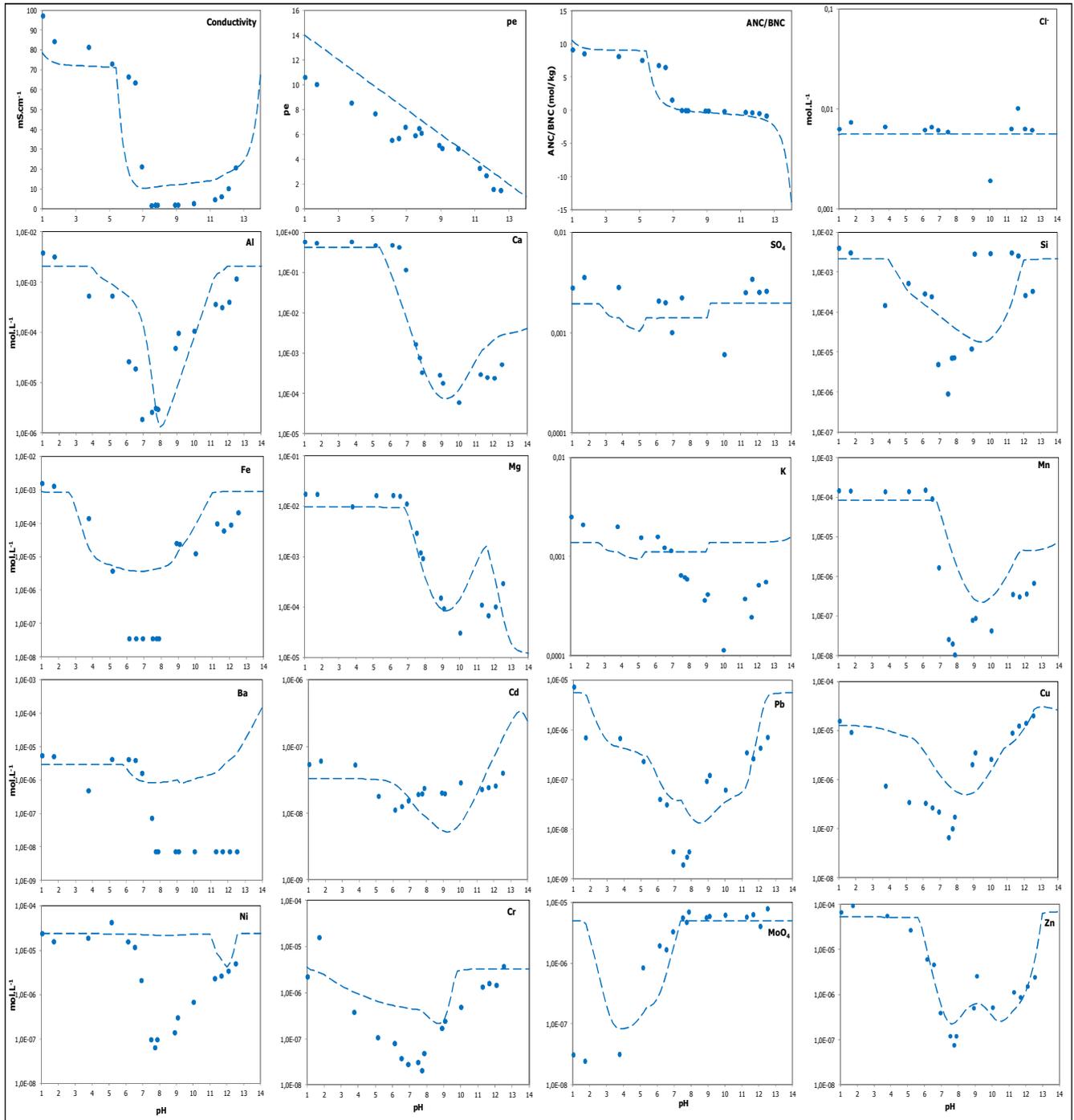


Figure 2 Physico-chemical parameters and leached concentrations as a function of pH for Ds sediment. Circles: experimental data; dashed line: model

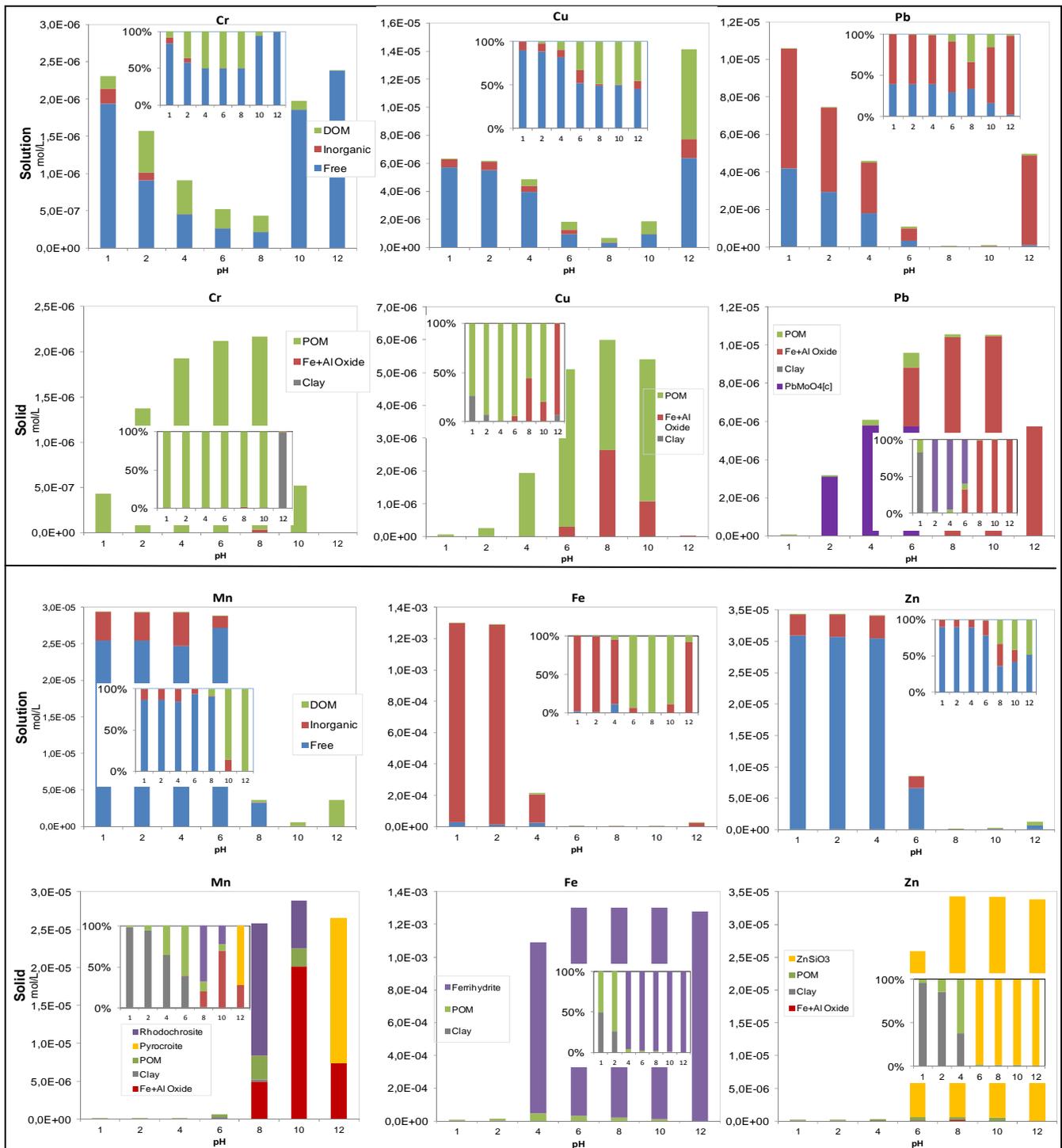


Figure 3 Predicted solution and solid speciation (in mol.L⁻¹ and %) of Cr, Cu, Pb, Mn, Fe and Zn from modeling ANC test results of Rw. In solution, Inorganic = inorganic complexes as Cl or OH species, Free = free ions Meⁿ⁺, DOM = complexes with dissolved organic matter complexes. In solid phase: POM = sorption on particulate organic matter; Fe+Al oxide = sorption on amorphous/crystalline Fe (hydr)oxides and amorphous Al oxide; Clay = sorption on clay surfaces.

3.7.4.3 Dynamic leaching tests

Results of the column experiments are given on Fig. 4 and 5 for Rw and Ds, respectively.

3.7.4.3.1 Physico-chemical parameters

Initial pH of leachate was 7.6 ± 0.2 for both Rw and Ds, it remained constant until $L/S=1$ for Rw and $L/S=2$ for Ds, then increased to reach $pH 8.6 \pm 0.2$ at the end of the percolation test. Model pH predictions were sufficient for both Rw and Ds, excepting overestimation around 0.7 pH units for Rw at $L/S = 10$. Modeled conductivity was overestimated for both Rw and Ds at $L/S < 1$, then adequately predicted. The high concentrations of soluble salt at the beginning of leaching could explain the discrepancy at $L/S < 1$, at least for Rw. A better prediction of the conductivity was obtained by reducing by 2 orders of magnitude the initial chloride concentration. The modified chloride concentration was, however, not realistic.

3.7.4.3.2 Major species

Cumulative leaching of Cl from columns showed patterns close to linearity as a function of L/S . Model predictions overestimated Cl leaching up to $L/S=1$, then curves shown a plateau finishing close to experimental results at $L/S=10$. The discrepancy between modeling and observation can be due to overestimation of diffusion between stagnant and mobile zone within the columns. For Rw, the overestimation of Cl leaching at $L/S=10$ could be due to the fact that the available concentration from ANC pH-static test (34.2 g kg^{-1} dry matter) was high compared to percolation test which has presented a maximum Cl leaching of 26.4 g kg^{-1} dry matter.

Modeled cumulative leaching curves of other major elements or species (Al, Ca, H_2CO_3 , SO_4 , Fe and Mg) presented roughly the same trends than experimental curves, but fitting was better for Ds than for Rw. For Rw, most of differences were due to misestimating at the very beginning of the leaching, likely because inaccurate valuation of the available concentrations presented in Table 2, to which transport predictions are very sensitive, and/or a still insufficient representation of processes in the pH-static model. For Ds, fitting was good for Al, Ca, Mg and H_2CO_3 . Fe cumulative leaching was underestimated at $L/S < 1$ but reached close to the experimental value at $L/S=10$, when Mn cumulative leaching remained overestimated along the whole range of pH, in coherence with the discrepancy between experimental and modeling observed for pH-static experiment.

Si was adequately predicted for Rw but not for Ds, likely because experimental data shown a plateau due to a release under detection limit at $L/S > 0.5$). Leaching prediction of SO_4 presented similar behaviour than Cl predictions for both Rw and Ds.

3.7.4.3.3 Trace elements

Mo model predictions correctly reproduced trends of experimental data, with overestimation of one order of magnitude for Ds. Cd and Pb model predictions were strongly overestimated (more than 2 orders of magnitude) for Rw over the full L/S range. For Ds, at the opposite, Cd and Pb predictions were close to experimental data. Zn model predictions were moderately overestimated and underestimated for Rw and Ds, respectively. Ni and As model predictions (data not shown for As)

were highly overestimated with regard to experimental data, which is consistent with observations from pH-static experiment. Se and Sb model predictions (data not shown for Sb) were highly underestimated at $L/S < 1$, then reach values closer to experimental values at $L/S = 10$, for both Rw and Ds. Cr model predictions were excellent for Rw, for Ds, they were adequate up to $L/S = 1$ then increasingly overestimated to reach 2 orders of magnitude above experimental data at $L/S = 10$. Cu model predictions were excellent over the full L/S range for both Rw and Ds.

As for pH-static tests, the discrepancy between modeling and experimental may be due to (i) measurements inappropriate to a sedimentary matrix or close to detection limit, (ii) incomplete list of minerals able to dissolved or precipitate, (iii) lack of knowledge on sorption/desorption mechanisms on mineral surfaces and particulate and dissolved OM. Under- or overestimation could be corrected in future works by performing additional model calculations for each data point separately, using measured pH and HA and FA concentrations as model input without considering transport, as proposed by Dijkstra et al. (2008).

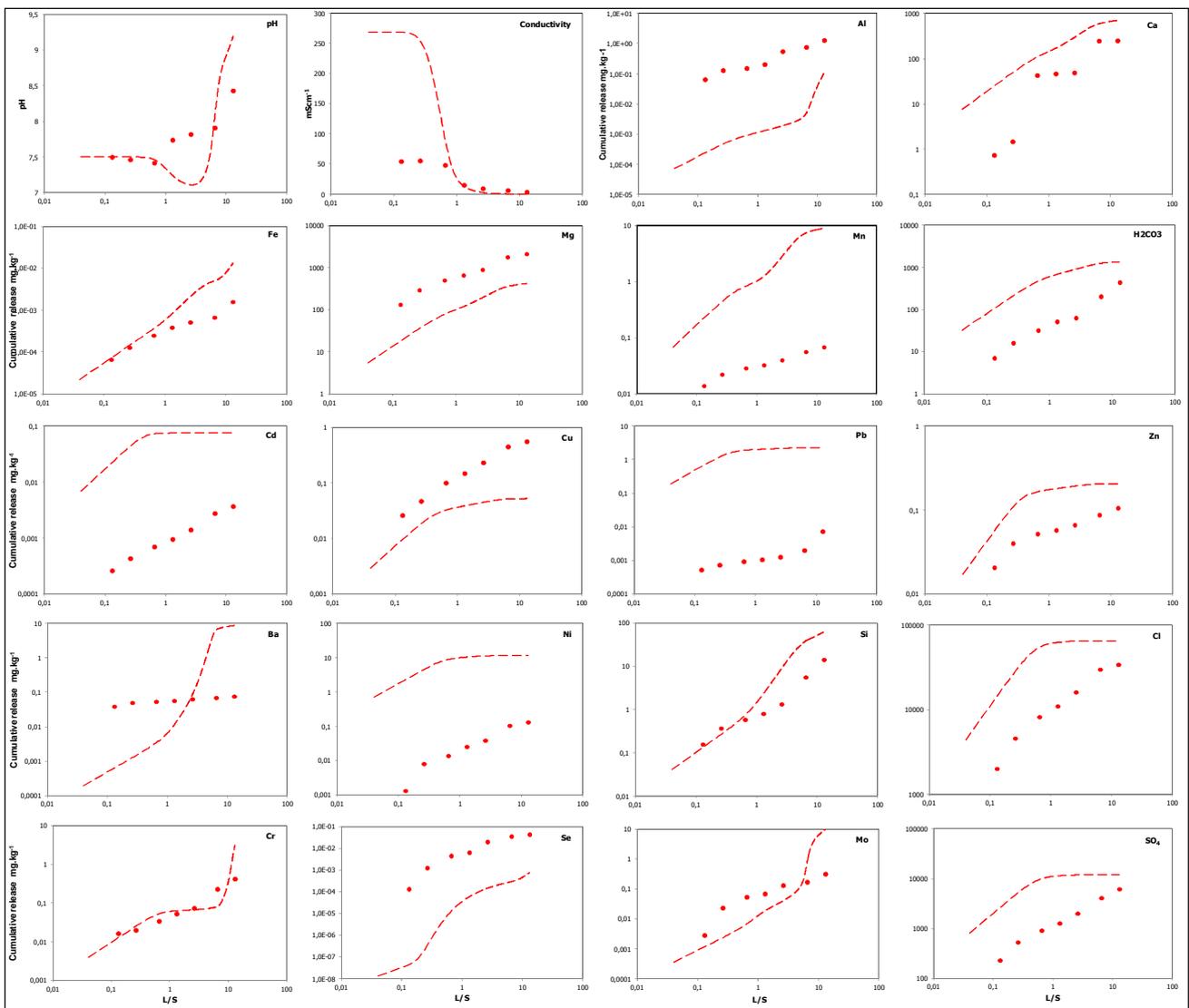


Figure 4 Physico-chemical parameters and cumulative release of Al, Ca, Fe, Mg, Mn, H₂CO₃, Cd, Cu, Pb, Zn, Ba, Ni, Si, Cl, Cr, Se, Mo, SO₄ for Rw as a function of L/S ratio for the Rw sediment. Circles: experimental data; dashed lines: model

3.7.4.3.4 Speciation

The predicted behavior of Cu, Cr, Pb and Zn for both sediments could be explained by diagrams of calculated speciation (Fig.6). The solution speciation is subdivided between 'Free' species= (Me^{n+}), 'inorganic' complexes and 'DOC' complexes. Cu and Cr have presented a strong complexation with humic substances over the full L/S range, although the Cr release for the Ds sediment after L/S 2 is mainly controlled by free species. Pb and Zn speciation until the L/S of 0.5 were controlled by free and inorganic species for the Rw sediment then the speciation was mainly controlled by organic complexes. For the Ds sediment, initially, Pb and Zn release were controlled by free, inorganic and organic species and then when the L/S ratio increase the organic species became majority (Fig.6).

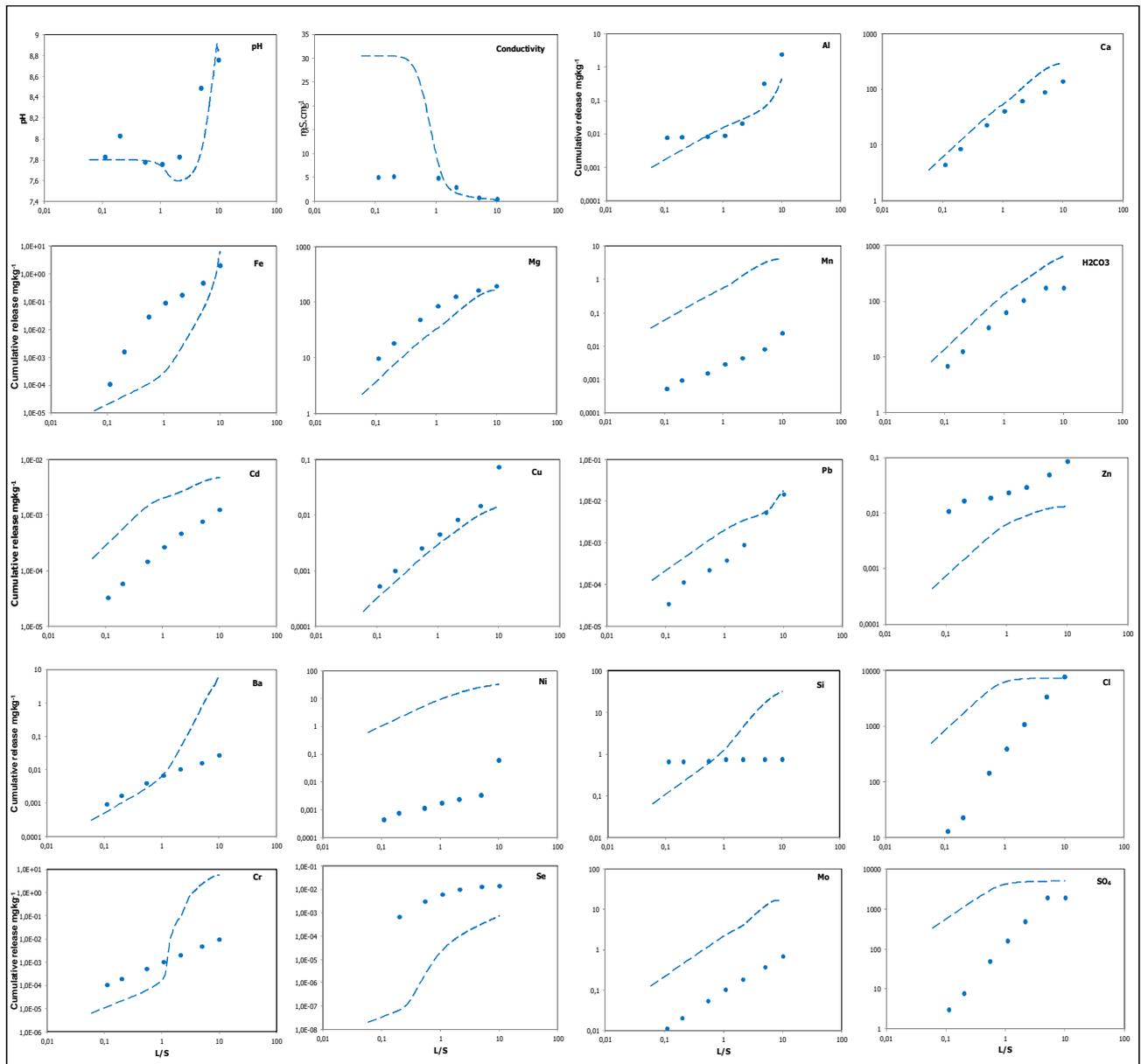


Figure 5 Physico-chemical parameters and cumulative release of Al, Ca, Fe, Mg, Mn, H_2CO_3 , Cd, Cu, Pb, Zn, Ba, Ni, Si, Cl, Cr, Se, Mo, SO_4 for Ds as a function of L/S ratio for the Rw sediment. Circles: experimental data; dashed lines: model

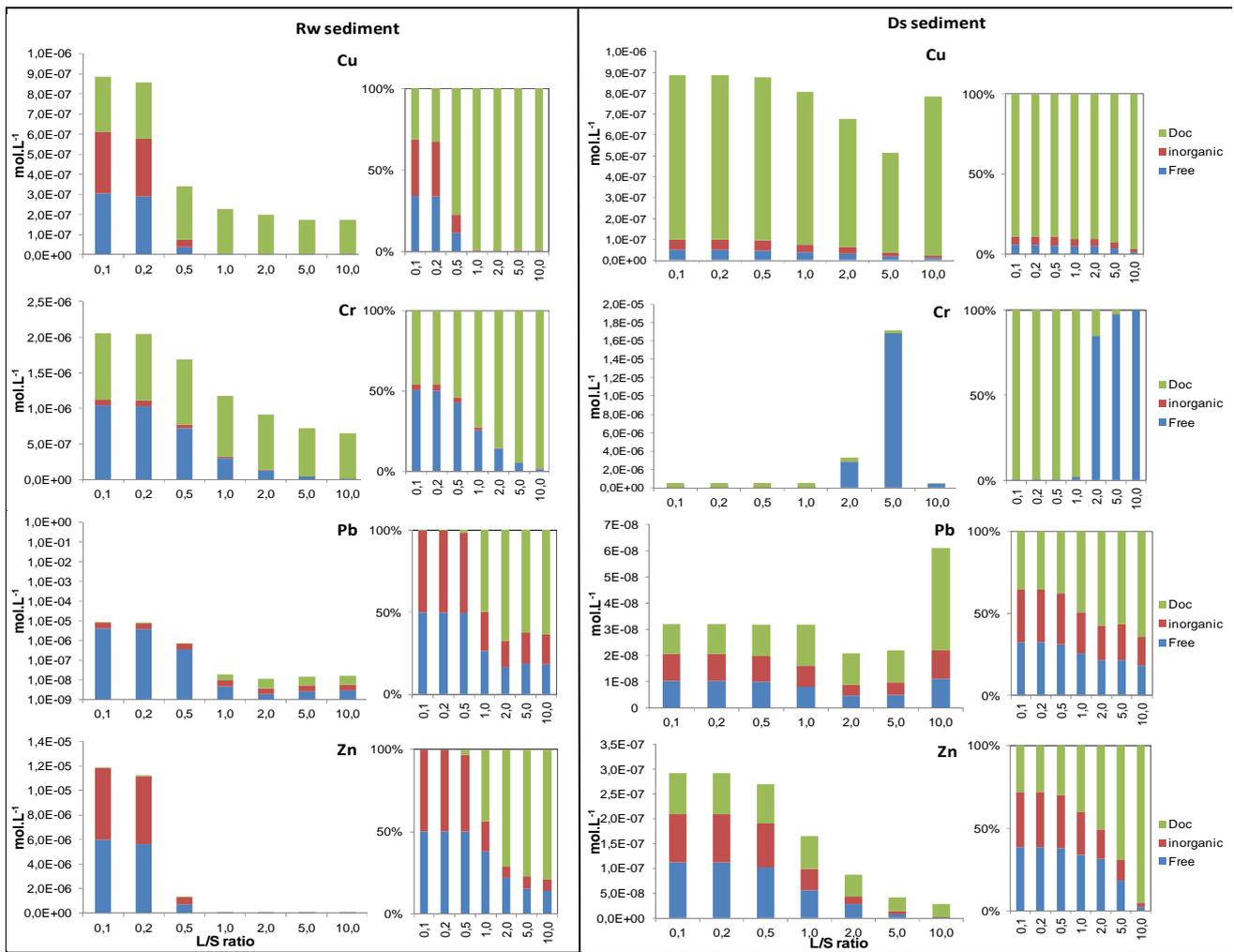


Figure 6 Predicted solution speciation of column leaching for Cu, Cr, Pb and Zn (mol.L-1 and %) as function of L/S ratio for both Rw and Ds sediment. In solution, Inorganic= inorganic complexes as Cl or OH species, Free= free ions Men+, DOM= Dissolved organic matter complexes

3.7.5 Conclusion

In order to assess the long term behaviour of dredged sediments we used standardized leaching tests for waste materials over a large range of conditions that could occur in reuse scenarios. The results of these tests were used as input data in the ORCHESTRA model that is derived from the works of Dijkstra et al. (2008). Model predictions were calculated with the same set of input parameters for the two leaching tests, without any fitting except for the available concentration of H_2CO_3 that controls Ca solubility in alkaline conditions. It was confirmed that adequate model prediction of the batch pH-static test experimental results is a requisite for adequate modeling of reactive transport of elements or species. Modeling results were better for the desalinated sediment than for the raw sediment, likely because of high ionic strength of initial solutions in raw sediment. Model predictions were adequate for the most of major elements (Al, Cl, Fe, Ca, H_2CO_3 , Mg, SO_4^{2-} , Si) and trace elements (Cu, Cr, Mo, Pb, Zn). The NiCA-Donnan model permitted to highlight the

important role of organic matter in controlling metal solubility and transport, especially for Cu, Cr, Pb and Zn at alkaline pH. Inadequate predictions have occurred for Ni, Ba, As and, to a less extent, Mn. Regarding As, complexation with OM has to be considered. Finally, ORCHESTRA can be a useful tool to evaluate the long term environmental impact of sediment in different reuse scenarios.

Acknowledgements

This research was financed by INERIS and the Conseil Régional de Provence-Alpes-Côte d'Azur authority. The authors thank Joris Dijkstra, André Van Zomeren, Paul Seignette, Rob Comans and Hans Van der Sloot for their helpful advises.

3.7.6 References

- Achard, R., Benard, A., Merdy, P., Durrieu, G., Le Poupon, C., Campredon, B., Lucas, Y., 2013. Environmental quality assessment for valorization of raw and desalinated dredged marine sediment contaminated by potentially toxic elements. *Biomass and Waste Management*. In Press.
- Appelo, C.A.J., Van Der Weiden, M.J.J., Tournassat, C., Charlet, L., 2002. Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3096-3103.
- Aveston, J., Anacker, E.W., and Johnson, J.S., 1964. Hydrolysis of molybdenum (IV). Ultracentrifugation, acidity measurements, and Raman spectra of polymolybdates. *Inorg. Chem.* 3, 735-746.
- Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1995. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* 29, 446-457.
- Benner, R., Strom, M., 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Mar.Chem.* 41, 153-160.
- Buffle, J., Chalmers, R.A., Masson, M.R., Midgley, D., 1988. Complexation reactions in aquatic system.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2005. Kinetics of elements release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments *Applied Geochemistry* 20, 1169-1179.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J., 2004. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the Total Environment* 333, 233-247
- Casado-Martinez, M.-C., Forja, J.-M., Delvalls, T.-A., 2009. A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports *Journal of Hazardous Materials* 163, 1353-1359.
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., 2004. Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An experimental and Modeling Study. *Environ.Sci.Technol.* 38, pp 4390-4395
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., 2008. A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactivetransport of major and trace elements in MSWI bottom ash. *Applied Geochemistry* 23.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley and sons: New York.
- French law, 2000. Arrêté du 14/06/00 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire du 14/06/00.

- French law, 2006. Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée au décret n° 93-743 du 29 mars 1993.
- Goldberg, S., Forster, H.S., Godfrey, C.L., 1996. Sorption of Molybdenum on Oxides, Clay Minerals, and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 425-432.
- Guevara-Riba, A., Shuquilo, A., Rubio, R., Rauret, G., 2004. Assessment of metal mobility in dredged sediments from Barcelona, Spain. *Science of total Environment* 321.
- Hiemstra, T., De Wit, J.C.M., Van Riemsdijk, W.H., 1989. *J. Colloid Interface Sci.* 133, 105-117.
- ISO 12782, 2012. Soil Quality-Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials.
- Jolivet, J.P., 2000. Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Wiley, Hoboken
- Lions, J., Guérin, V., Bataillard, P., Van der Lee, J., Laboudigue, A., 2010. Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. *Environmental Pollution* 158, 2857-2864.
- Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A., 2004. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere* 56, 619-630.
- McBride, M.B., 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford university press.
- McBride, M.B., Sauve, S., Hendershot, W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 337-346.
- Meeussen, J.C., 2003. Orchestra: an object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environ Sci Technol.* Mar 15, 1175-1182.
- Meima, J.A., Comans, R.N.J., 1998. Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environ. Sci. Technol.* 32, 688-693.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E., 2001. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 35 2049-2059.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Tipping, E., 2003. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 37, 958-971.
- Mitra, S.P., Prakash, D., 1957. Adsorption of potassium as influenced by concentration and pH of the solution. *Clay minerals* 3 151-153.
- NF CEN/TS 14405, 2005. Leaching behaviour tests—Up-flow percolation test (under specified conditions). *Caractérisation des déchets: Essais de comportement à la lixiviation: Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées).*
- Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Ferard, J.-F., Masfarau, J.-F., 2009. Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment overtime after land disposal. *Environmental Research* 109, 712–720.
- REPOM, 1997-2008. Monitoring network of water quality and sediments of seaports (France). Réseau de surveillance de la qualité des eaux et sédiments de ports maritimes (France). Monitoring network of water quality and sediments of seaports (France)
- Sauve, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34.
- Tessier, E., 2012. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thesis, University of Toulon.
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S., 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France) *Mar. Pollut. Bull.* 2011.07.022.
- Toride, N., Leij, F.J., van Genuchten, M.T., 1999. The CXTFIT code for estimating transport parameters for laboratory or field tracer experiments, Version 2.1 Research report n°137, US Salinity, USDA, ARS, Riverside CA, USA.

- Van Der Lee, J., 1997. Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. Thesis, Ecole des Mines de Paris.
- Van Zomeren, A., Comans, R.N.J., 2007. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. Environ. Sci. Technol., 6755-6761.
- Weng, L.P., Temminghoff, E.J.M., Van Riemsdijk, W.H., 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. Environ Sci Technol. 35, 4436-4443.
- XP CEN/TS 14429, 2006. Characterization of waste. Leaching test: Influence of pH on leaching with initial acid / base. Caractérisation des déchets. Essais de comportement à la lixiviation: Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base.

3.8 Résumé des résultats obtenus / Recommandations pour la gestion des sédiments de la rade de Toulon

La gestion au long terme des sédiments de dragage contaminés soulève le problème du devenir des éléments potentiellement toxiques contenus dans ces matrices. Lors des opérations de dragage, du dépôt ou lors des valorisations envisagées, les paramètres physico-chimiques évoluent vers de nouveaux équilibres qui vont influencer la spéciation et la distribution des contaminants sur les différentes phases porteuses organiques ou minérales. En effet, les sédiments *in situ* présentent un potentiel d'oxydoréduction qui devient rapidement réducteur en profondeur par consommation progressive des oxydants disponibles (processus lié à la diagénèse précoce). Lors de la gestion à terre des sédiments dragués, divers facteurs tels que l'aération, les cycles d'humectation/séchage et la modification consécutive de l'activité bactérienne vont influencer les paramètres physico-chimiques. Par exemple l'oxydation suite au séchage et à l'aération des sédiments de dragage déposés à terre peut provoquer la solubilisation de certaines phases initialement stables (sulfures) et la néoformation de phases secondaires plus facilement solubles (oxyhydroxydes). Les contaminants associés peuvent ainsi être redistribués en solution, réadsorbés ou encore précipités et co-précipités selon leur spéciation et l'affinité pour les différents ligands.

Afin de préciser les mécanismes responsables de la mobilité des éléments potentiellement toxiques et d'estimer l'acceptabilité environnementale des sédiments de dragage en scénario de valorisation type butte paysagère, remblai technique ou encore sous couche routière, l'étude a été réalisée en trois principales étapes sur un sédiment modérément contaminé (>N1) prélevé dans la baie du Lazaret incluse dans la petite Rade de Toulon.

La première étape de l'étude a consisté à établir la caractérisation totale des sédiments : granulométrie, minéralogie, teneur en eau, composition de la phase solide, composition de l'eau interstitielle, mais aussi à évaluer, en particulier selon des procédures normalisées, l'influence d'un certain nombre de facteurs (pH, L/S, température, cycle alternant humectation et séchage) sur la lixiviation des éléments et sur les mécanismes géochimiques impliqués.

La seconde étape a été réalisée pour développer le jeu de paramètres d'entrée du modèle géochimique ORCHESTRA, selon des procédures normalisées. Il s'agissait de quantifier les phases porteuses considérées comme les plus réactives à savoir les argiles, les carbonates, les oxy-hydroxydes de fer ou d'aluminium et la matière organique (acide fulviques et humiques).

La troisième étape a permis la modélisation et la prédiction des courbes de solubilité des éléments décrites lors des tests normalisés issus de l'étape 1 par l'intermédiaire du jeu de paramètres d'entrée défini dans l'étape 2. Les tests de lixiviation et la réalisation de modèles sont ainsi des approches complémentaires, indispensables pour appréhender et préciser les mécanismes contrôlant la mobilité et la rétention des éléments.

Les résultats de la caractérisation ont montré que les sédiments de la baie du Lazaret en rade de Toulon ont des concentrations en As, Hg et une fraction soluble critiques aux regards des seuils en vigueur. Le lavage du sédiment brut a permis de s'affranchir efficacement du problème lié à la fraction soluble, principalement causée par Cl^- et Na^+ , sans pour autant entraîner une lixiviation significative des métaux contenus dans la matrice. Seuls As et Mo ont présentés une lixiviation de 1,8 et 1,43 % respectivement, indiquant un caractère un peu plus mobile. Les sédiments brut (Rw) et lavé (Ds) sont caractéristiques de limons légèrement sableux et ils composent de minéraux communs : calcite, aragonite, quartz, muscovite, kaolinite, clinocllore, albite, pyrite, halite (avec un signal DRX très faible pour Ds comparé à Rw) et en moindre proportion dolomite et vatérite. Des traces d'anhydrite, bassanite et sarcopside ont été constatés dans le sédiment brut seulement, suggérant leur dissolution au cours du lavage. L'alunite, observée seulement dans le sédiment lavé, a indiqué l'oxydation de phases sulfures et la réprécipitation d'espèces sulfates provenant de la dissolution de la bassanite et-ou de l'anhydrite.

La distribution des éléments dans la phase solide, avant et après stockage dans le lysimètre extérieur, a été estimée à partir d'extractions sélectives simples et séquentielles. Les extractions sélectives simples ont permis une estimation rapide de la mobilité et des cinétiques de lixiviation des éléments avant et après lavage du sédiment, ainsi que l'évaluation de leur biodisponibilité. Elles ont indiqué que B, Mo et Mg étaient des éléments facilement solubles dans l'eau déionisée (avec plus de 50% de Mo lixivié au bout de 48 heures d'agitation) et que l'extraction à l'acide acétique mobilisait une fraction acido-soluble plus large de B, Mn et Mg mais aussi 18 à 5 % de Ni, Cd, Co, Zn, Mo et Pb (lixiviés par ordre décroissant), seuls Si, Al, Fe, Cr et Cu n'ayant pas été sensibles à ce traitement. La différence entre le pourcentage de Mo extrait à l'eau déionisée et à l'acide acétique (pH 4) pourrait s'expliquer par la précipitation de wulfenite ($\text{PbMoO}_{4(s)}$) en conditions acides, comme il a été suggéré par les modélisations des tests de lixiviation à pH statique (ANC). L'extraction simple à l'eau a montré des tendances similaires au processus de dessalage du sédiment brut avec une lixiviation plus importante pour Mo et Mg, probablement due au temps de contact plus long et à une agitation plus forte dans les batchs d'extraction. Les extractions sélectives ont aussi souligné que le pourcentage de Cu, Pb, Cd, Mo et As associé à la fraction oxydable avaient fortement augmenté dans les huit premiers centimètres de surface des sédiments déposés en lysimètre depuis cinq mois. Les résultats d'analyse DRX sur le sédiment dessalé et la quantité de sulfate retrouvée dans les percolats en sortie de lysimètre ont suggérés l'oxydation progressive de phases sulfures et donc l'augmentation du pourcentage associé à la fraction oxydable est essentiellement due à la dynamique de la MON.

L'étude du comportement des éléments soumis à la lixiviation a été entreprise par la réalisation d'essais normés en batch à pH statique et en colonne de percolation ascendante. Les tests ANC à pH statique ont permis l'évaluation du comportement des éléments et de leur spéciation à pH donné tandis que les tests de percolation en colonne informent des cinétiques de lixiviation et de l'évolution des processus de relargage selon le mode de gestion des sédiments; par exemple le séchage favorise la mobilité de certains éléments comme Cd, Pb, Mo, Ba, As. Au niveau de la valorisation des sédiments en matériaux alternatifs, d'après les résultats des tests de percolation, le sédiment brut (Rw) ne pourra pas être réutilisé en matériau secondaires et alternatifs car il a présenté une trop forte fraction soluble par rapport aux recommandations du guide Sétra [163]. Le sédiment lavé (Ds) a montré des caractéristiques intéressantes pour une valorisation, bien que le séchage ait favorisé la

mobilité de Mo qui limite l'utilisation du sédiment lavé et séché (Dsdry) au seul matériau de sous-couche routière selon le guide Sétra, à condition que les solutions de percolation, qui peuvent présenter des concentrations en polluants supérieures aux seuils de potabilité, soient collectées et traitées.

Au regard des mécanismes contrôlant la mobilité des éléments, les résultats des tests en batch à pH statique et la réalisation d'ACP sur ces mêmes résultats suggèrent que Cu et As présentent une forte affinité pour la MON. Na, Cl, B, et Mo au dessus de pH 5, sont apparus très mobiles. Al, Fe, Cr, Mn, Ca, Mg, Ni, Pb et Zn ont présenté un comportement caractéristique d'espèces associés aux oxydes ou aux carbonates, fortement lixiviés à pH 4 et pH 6,7 pour les oxydes et les carbonates, respectivement. Afin de mieux décrire les mécanismes qui contrôlent la spéciation et la lixiviation des contaminants lors des tests de lixiviation en batch et en colonne, des modélisations des données expérimentales ont été réalisées avec le code géochimique ORCHESTRA et la base de données thermodynamiques MINETEQA2. La caractérisation des sédiments et l'étude de la lixiviation des éléments en conditions contrôlées, combinées à la modélisation géochimique ont permis de mieux appréhender les mécanismes responsables de la mobilité des éléments et d'estimer l'évolution temporelle du comportement des sédiments. Les modélisations des batchs et des colonnes ont été réalisées avec un même jeu de paramètres d'entrée, déterminé lors de la modélisation des expériences de lixiviation à pH statique; seul un léger ajustement a été réalisé pour H_2CO_3 qui contrôle la solubilité de Ca, Mg et Mn et donc indirectement le pH. Il est important d'avoir à l'esprit que les modélisations des tests de lixiviation dynamique en colonne sont très sensibles aux variations des paramètres d'entrée, c'est pourquoi les modèles pour les éléments majeurs dans les tests ANC à pH statique doivent être le plus adéquats possible. En général, les prédictions pour Al, Ca, Cl, Fe, H_2CO_3 , Mg, Si, SO_4 , Cu, Cr, Mo, Pb et Zn ont été proches des données expérimentales, bien qu'elles aient été plus complexes à produire pour le sédiment brut, ce qui a indiqué que les processus majoritaires contrôlant la solubilité des éléments ont été pris en compte. Par contre, les prédictions pour Ni, Ba et As n'ont pas été satisfaisantes, montrant que certains processus de rétention restent encore inconnus et qu'ils ne sont pas pris en compte par la base de données MINETEQA2, à la fois pour les batchs et les colonnes. Pour mieux décrire le comportement de l'As, il semblerait intéressant d'intégrer, dans le module NiCA-Donan, la complexation potentielle d'As par la MON.

D'autres résultats issus de la réalisation de tests non standardisés, comme la succession de cycles de séchage/ennoyage réalisée sur les colonnes de sédiment Ds, a entraîné l'oxydation progressive de la matrice. Le séchage provoque l'augmentation de la conductivité dans les premiers percolats issus de l'ennoyage suivant en raison de la solubilisation de phases néoformées. Le séchage influence et contrôle la spéciation des éléments, rendant Ba, Ca, Cd, Mg et Mo plus facilement mobilisables tandis que la lixiviation de Co, Mn, Ni et Pb serait limité par le maintien d'un état d'oxydation. Les courbes de lixiviation de Ni et Mn ont présenté des allures très proches suggérant que ces éléments sont portés par les mêmes phases. L'allure des courbes de lixiviation pour B, Cu, K, Na, Zn et IC sont restées inchangées, ces éléments n'étant pas sensible au séchage. Les mêmes observations ont pu être faites entre les colonnes Ds et Dsdry.

Le suivi environnemental du sédiment lavé Ds de la baie du Lazaret réalisé en lysimètre extérieur pendant 8 mois de stockage a produit des résultats en cohérence avec l'ensemble de ces résultats. Il a montré que les paramètres pH et Eh pouvaient varier fortement selon les conditions d'aération et d'humidité du sédiment. Les quantités cumulées lixiviées en sortie de lysimètre au ratio L/S de 0,7 ont été très faibles pour Pb, Al, TOC, Fe, Cr, Si, Zn, Cu, Mn et Ca tandis que As, Cd, Ni, K, Mg, SO_4^{2-} et Mo ont été un peu plus lixiviés. Les éléments majeurs Na^+ et Cl^- ont été eux très largement lixiviés. La lixiviation de Cu et As en sortie de lysimètre a été proche de celle observée en colonne Dsdry tandis que le comportement de Pb et Cd étaient proches de celui observé en colonne Ds. Seul Ni et Mn ont présenté des quantités lixiviées supérieures à celles observées pour les colonnes. La lixiviation de ces deux éléments a été favorisée par l'alternance des cycles climatiques de séchage/aération/humectation, confirmant les observations faites par comparaison entre colonnes (Ds/ Dsdry et Ds/Ds hiver). Le caractère mobile du Mo a été souligné au cours d'essais de lixiviation en laboratoire. En sortie de lysimètre, Mo a présenté une mobilité entre le comportement en colonne Ds et Dsdry, avec 2,2% du Mo total lixivié au ratio L/S 0,7. L'extrapolation de ce résultat pour un L/S=10 estime la lixiviation à 32% du contenu initial. Par une extrapolation semblable, on peut estimer que 100% du soufre total serait libéré sous forme de sulfates pour un ratio L/S=10. Cette production de sulfates induit une acidification qui ne sera pas susceptible d'altérer la capacité tampon du sédiment. Cette propriété suggère une stabilité à moyen terme de la matrice associée à de faibles relargages autour du pH naturels (comme il a été montré en sortie de lysimètre ou des tests de lixiviation).

Cependant l'étude en lysimètre a montré qu'après 5 mois de dépôt du sédiment Ds une lixiviation variant de 42 à 12 % s'était produite dans les premiers centimètres pour Mn, Cu, Ni, Co, As, Cd, B, Si, Zn, Pb, K et Mg, alors que les teneurs en Mo, Ca et Na restaient constantes. Ces résultats, comparés aux pourcentages lixiviés en sortie de lysimètre, suggèrent que les premiers éléments auraient migré de la surface vers la profondeur alors que Mo, Ca et Na auraient été mobilisés à partir des horizons profonds. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par la réalisation de minéralisations semi-totale à l'eau régale, en combinaison avec des extractions sélectives et des tests de lixiviations sur des tranches de 5 cm d'épaisseur de sédiments prélevés le long de profils verticaux.

4 Les sédiments de Courrières

4.1 Introduction

L'entretien des voies navigables ou le dragage des cours d'eau sont des opérations nécessaires partout dans le monde pour le maintien des bonnes conditions de navigation. Par le passé, les sédiments curés étaient régalés sur les berges ou déposés directement à terre sans précautions particulières. Dans de telles conditions, les éléments potentiellement toxiques (EPT) peuvent migrer vers les sols, les eaux de surfaces et souterraines (Isaure et al., 2005).

Les sédiments étudiés dans ce chapitre correspondent à des sédiments continentaux contaminés déposés depuis plus de dix ans à terre sans aucune précaution pour l'environnement. Ces sédiments, fortement contaminés en hydrocarbures et en EPT, ont donc eu le temps d'évoluer, de murer et de se transformer si bien qu'une importante végétalisation a crû depuis. Les sédiments ont progressivement été soumis à des processus pédogénétiques, qui ont pris le relais de la diagenèse: des différences physico-chimiques, minéralogiques et texturales ont été observées entre les sédiments de surface et ceux retrouvés plus en profondeur, suggérant de potentielles variations du comportement des sédiments soumis aux variations climatiques. Afin de déterminer les processus régissant la mobilité des EPT dans ces sédiments, des tests de lixiviation à pH statique (XP CEN/TS 14997) ont été effectués sur les sédiments de surface P1 (0-20 cm) et de profondeur P2 (190-210 cm), séchés et légèrement concassés (<1 mm), prélevés à différentes saisons. Les résultats expérimentaux ont été modélisés à l'aide du code géochimique ORCHESTRA pour préciser les mécanismes régissant la mobilité des éléments. Ces nouvelles modélisations apportent des informations complémentaires sur la robustesse et la capacité du code géochimique ORCHESTRA à prédire la lixiviation des éléments en conditions contrôlées selon divers niveaux de contamination, de force ionique et de composition des matrices sédimentaires.

La caractérisation des sédiments de Courrières a révélée une forte contamination en EPT (contamination largement supérieure au seuil S1) et en HAP (contamination deux fois plus élevée que le seuil S1 fixé à 22, 8 mg.kg⁻¹ de matière sèche) quelle que soit la profondeur, mais aussi un taux élevé en hydrocarbures totaux avec 1420 et 3550 mg.kg⁻¹ de matière sèche respectivement pour P1 et P2. Le sédiment P2 a aussi présenté une

contamination en PCB totaux supérieure à S1 avec une valeur de $0,72 \text{ mg.kg}^{-1}$ de matière sèche tandis que P1 était inférieur à S1. Les premières extractions réalisées à pH naturel et les extractions des SH de la MON pour la quantification des phases porteuses (paramètre d'entrée d'ORCHESTRA) ont été caractérisées par fluorescence 3D. Les matrices d'émission et d'excitation de fluorescence (MEEF) ont présenté des signatures de fluorescence complexes et bruitées qui ne correspondaient pas aux signatures spécifiques de la MON mais plutôt en un mélange de pics d'hydrocarbures et de MON. Ces résultats suggéraient que le taux de SH extraites (acides fulviques et humiques) des sédiments étaient surestimés. C'est pourquoi, dans le but de réaliser des modélisations précises des tests de lixiviations qui prennent en compte le rôle spécifique de la MON, un protocole d'extraction des hydrocarbures a été mis en place pour permettre, dans un second temps, l'extraction et la caractérisation des substances humiques seules et l'intégration correcte de ce paramètre d'entrée dans ORCHESTRA. Le protocole d'extraction des hydrocarbures a été réalisé et décrit dans l'article *Experimental procedure for selective extraction of a PAH mixture from a sediment with structural preservation of Natural Organic Matter*. L'étude du comportement des sédiments soumis à la lixiviation en batch à pH statique et la modélisation des résultats expérimentaux sont décrites dans l'article '*Leaching behavior of a heavily contaminated field-deposited dredged sediment studied by pH-stationary batch experiments*'.

4.2 Procédure expérimentale d'extraction des hydrocarbures avec conservation structurale de la MON: article-Analytical Chemistry

Experimental procedure for selective extraction of a PAH mixture from a sediment with structural preservation of Natural Organic Matter.

Patricia MERDY^{1*}, Romain ACHARD^{1,2}, Ismahen SAMAALI¹, Yves LUCAS¹

¹*Institut National de l'Environnement industriel et des Risques (INERIS), ARDEVIE, Domaine du Petit Arbois, BP 33, 13545 Aix-en-Provence Cedex 04, France*

²*PROTEE, Université de Toulon, Avenue de l'Université - BP20132- 83957 La Garde Cedex, France*

**Corresponding author: Fax: +33() – E-mai: Merdy@univ-tln.fr*

ABSTRACT

Many different extractions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from environmental samples can be found in the literature but none of them consider the likely presence of Natural Organic Matter (NOM) in the sample. Nevertheless, the selective extraction of PAH without any structural modification of the NOM in a solid sample is important to be made for quantitative interests of these two separate organic type molecules, commonly found in polluted environmental samples. This paper is giving a rapid, selective and quantitative procedure to extract a mixture of PAH contained in a contaminated sediment with non-polar solvents under temperature and time controlled conditions. The yields of PAH extractions obtained with the various solvents mixture (dichloromethane, acetonitrile, cyclohexane) were determined. In parallel to each extraction, synchronous 3D-fluorescence spectra (Emission and Excitation Matrix Fluorescence) of the NOM before and after extraction of PAH were achieved to monitor any eventual structural modifications. A final optimized procedure was finally selected on the basis of maximum PAH extraction and preservation of NOM structural integrity. This experimental procedure can be used for any natural solid sample such as sediments and soils.

Keywords : PAH, Natural Organic Matter, Humic, extraction, fluorescence

4.2.1 Introduction

The study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and natural organic matter (NOM) interactions with potentially toxic metals in heavily contaminated material involves separating them in a non-destructive way. PAH are produced during combustion reactions occurring either from natural events (forest fires, volcanic eruptions) or from human activities (petrol refining, wood treatment, fuel combustion...) (Menzie et al., 1992). These compounds are widely distributed in sediments, air, plants and animals; they are considered as major pollutants. About 50 PAH compounds were listed and 16

among them are considered as priority by the United States Environment Protection Agency (USEPA) because they present toxic properties and some of them are potentially carcinogenic. Because of their hydrophobic nature, PAH are soluble in non-polar solvents. On one hand, however, most studies regarding their extraction have been done without considering NOM preservation. PAH from heavily contaminated sediments were for example extracted using acetone (WH Rulkens, 1998) or hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 (Chiel Cuypers, 2002). Such methods are not adapted when NOM has to be preserved. On the other hand, NOM extraction procedures were developed without considering PAH. NOM remains a difficult material to study: its extraction procedures by chemical fractionation, according to its polarity and pH-dependence solubility, and by physical fractionation, according to the size of NOM-bearing particles, showed some limitations due to the structural complexity, variability and heterogeneity of NOM molecules. The extraction of organic matter from soil or sediments by solvents was the object of numerous studies, such as in particular Wiesemuller (1965) and Fliag (1970), who compared humic and fulvic acids extractions. Ogner and Schnitzer (Canadian Journal of Chemistry, vol 49, 1971) tried to extract humic substances by several solvents and their experiences with n-hexane showed that only 0,02 g of fulvic acids were extracted starting from 100 g.

Taking into account these considerations, the choice of non-polar solvent would favor the dissolution of PAH but not the one of fulvic type molecules. On the other side, fulvic and humic substances are known to be soluble in aqueous media but their solubility strongly depends on the pH: humic molecules are soluble in aqueous basic media while fulvic molecules are soluble at all pH. On the contrary, the solubility of PAH in aqueous media is globally low: the two PAH the most soluble in water are naphthalene (31 mg L^{-1}) and acenaphthylene (16.1 mg L^{-1}). Solubility in water of the other PAH ranges from $6 \cdot 10^{-4}$ to 3 mg L^{-1} .

Preservation of NOM through extraction procedures has to be tested by characterizing possible changes in the structural organization of NOM. Despite numerous studies, (Schnitzer et Khan, 1978; Stevenson, 1994), the exact structural organization of humic substances remains unknown but some spectroscopic techniques can give useful characterization. Fluorescence spectroscopy was shown to give structural information from the typical fluorophores types that can be identified in NOM-containing environmental sample (Chin et al., 1994 ; Chen et al., 2003 ; Ghosh et al., 1980). Synchronous spectra (Emission-Excitation Matrix: EEM) consist in scanning excitation and emission wavelengths while fluorescence intensity is measured. EEM of natural NOM usually show 3 typical signals (Coble, 1996, Parlanti et al., 2000; Stedmon et al., 2003): (i) the peak representative of fulvic-like molecules (excitation wavelength 230-270 nm, emission wavelength 380-480 nm), (ii) the peak representative of humic-like molecules (excitation wavelength 330- 370 nm, emission wavelength 420- 480 nm and (iii) the peak representative of protein-like molecules (excitation wavelength 330- 370 nm, emission wavelength 420- 480 nm). EEM spectra can thus be used to detect any structural changes in the fluorophore groups since it would induce a shift in the emission and/or excitation wavelengths.

In this paper we propose an extraction procedure able to extract at once a wide range of PAH with a maximum of yield without inducing structural modifications of NOM, so that PAH or NOM could be in a second step studied separately by the classical methods. The procedure was developed using a heavily contaminated sediment and EEM spectra were used to monitor the impact of the PAH extraction solvents on the structure of the NOM.

4.2.2 Material and Methods

4.2.2.1 Samples

Standards. The extraction procedures and fluorescence spectra were tested on the following humic substances standards: (1) Fulvic acids (FA): FA-IHSS, Suwannee river FA purchased from

International Humic Substances Society (IHSS); FA-F, FA purchased from FLUKA; (2) Humic acids (HA): HA-IHSS, Suwannee river HA purchased from (IHSS); HA-F: HA purchased from FLUKA; (3) NOM: NOM-IHSS, Suwannee River purchased from IHSS; NOM-F: NOM purchased from FLUKA

Sediment samples. The sediment originated from the Lens River where it was deposited after high contamination by an industrial group set in Courrières city (North of France). It was dredged from the river and ground-deposited 10 years ago, forming a 2-m thick layer without any geochemical barrier. The sediment from the 0-20cm depth was chosen for its higher content in PAH and NOM.

4.2.2.2 NOM extraction

Fluorescence study of the NOM being performed in solution, it requires a previous extraction from the solid samples. NOM was extracted from raw sediment and from sediment after PAH extraction using a NaOH aqueous solution at pH 10 at a liquid/solid ratio equal to 10.

4.2.2.3 PAH extraction

The extraction solution (100mL) was introduced in a round bottom flask with 10g of sediments. Stirring of the suspension was done under reflux heating for a set time. The progress of PAH extraction and the absence of NOM extraction were controlled from 1 to 25 hours by taking an aliquot with a syringe. Then, the sample was filtered on a glass filtration system. The carbon content of the filtrate was determined, total PAH analysis was done, and the 3-D fluorescence analysis was achieved to evaluate the nature and content of the molecules extracted. The different extraction procedures were tested on the different NOM standards before to be tested on the contaminated sediment. After the extraction and the subsequent filtration, the filtrate was evaporated under vacuum and finally dissolved in NaOH 1M in order to solubilize both FA and HA. Control of NOM absence in the filtrates was achieved through carbon analysis. Three main extraction trials were made: (i) acetonitrile (Ac), (ii) acetonitrile / cyclohexane in 80/20 volumetric proportions (Ac/Cyclo), (iii) dichloromethane / cyclohexane in 20/80 volumetric proportions (DCM/Cyclo).

4.2.2.4 Molecular Fluorescence

Characterization of NOM was determined by Emission-Excitation Matrix fluorescence spectra on a Hitachi F4500 spectrometer. The synchronous spectra were generated by recording 17 successive emission spectra from 250 to 500 nm at excitation wavelengths ranging from 200 to 500 nm, with a 5-nm scan step. Scan speed was 2400 nm min⁻¹. The 3-D fluorescence spectra were obtained after subtraction of the water EEM spectra and screen effects were discarded by successive dilutions. Excitation and emission slits were 5 nm and 10 nm, respectively.

4.2.2.5 Carbon measurement

The dissolved organic carbon in extracts was determined with a Shimadzu-TOC analyser VCSH. Calibration curve was achieved with potassium hydrogenophthalate from 0.5 to 50 mg L⁻¹.

4.2.3 Results and Discussion

4.2.3.1 Properties of the sediment sample

The total organic carbon in the solid sample, corresponding to both NOM and PAH molecules, was $90.1 \pm 0,25 \text{ g kg}^{-1}$ when inorganic carbon was $2.33 \pm 0,05 \text{ g kg}^{-1}$.

The fluorescence spectra of the raw sediment NOM showed a wide band of fluorescence peaks from the emission wavelength of peak B to the emission wavelength of peak A (Fig. 1). This wide band corresponds to PAH. PAH are fluorescing within the ranges $\lambda_{\text{ex}} = 240\text{-}305 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 330\text{-}470 \text{ nm}$ (Jiji et al., 1999; Vatsavai et al., 2008). These PAH signals are overlaying the NOM A and B peaks, typically found in the range $\lambda_{\text{ex}} = 237\text{-}260 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 400\text{-}500 \text{ nm}$ for peak A and $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{-}370 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 400\text{-}500 \text{ nm}$ for peak C (Hudson et al, 2007).

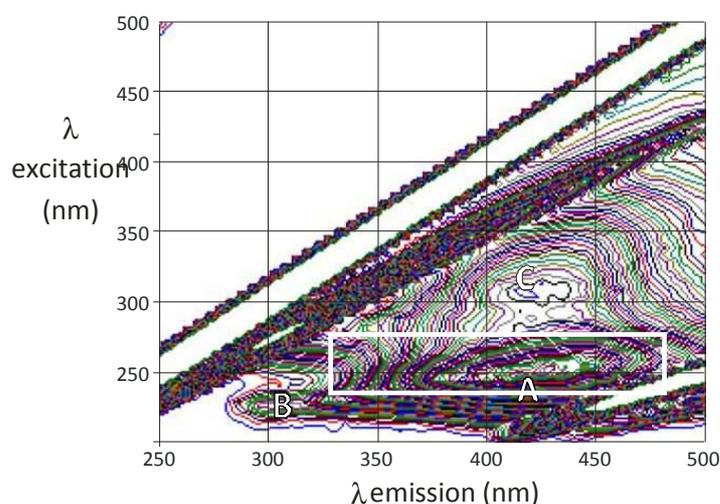


Fig. 1. EEM fluorescence spectrum of the raw sediment NOM. Letters indicate the maximum intensity of NOM peaks. The white rectangle indicates the fluorescence range of PAH.

After PAH extraction, selective classical NOM extraction was achieved according to the modified IHSS standard method (International Humic Substances Society, 1981). The fluorescence spectra obtained are typical of natural NOM samples showing the peaks A and C, without any PAH signal (Fig. 2).

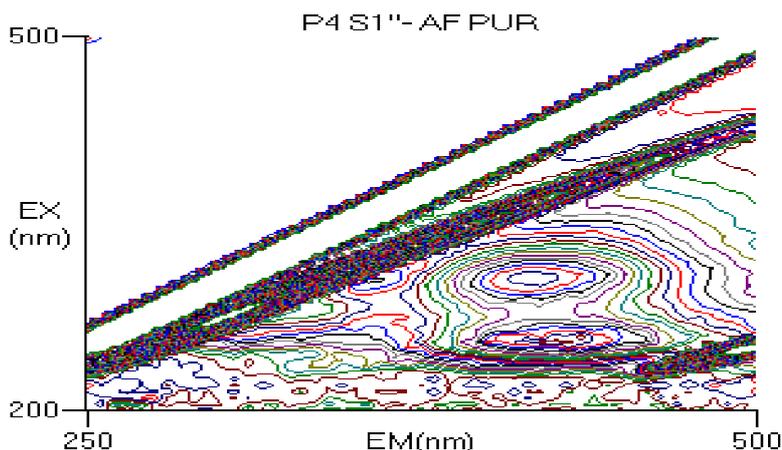


Fig. 2. EEM fluorescence spectrum of NOM extracts. (a) fulvic acid fraction (b) non-humified fraction

4.2.3.2 Effect of extraction solutions on NOM standards

The NOM standards were tested by the three extraction procedures, with the same liquid/solid ratio to ensure that they were not extracted by the tested solvents over a 25-h time of contact. Each experiment was repeated 3 times. Fig. 3 describes the evolution of carbon extracted over time in the filtrates of the NOM-F standard. None of the three tested solutions extracted more than 2.2% of the NOM standard, even after 25 hours of solvent contact.

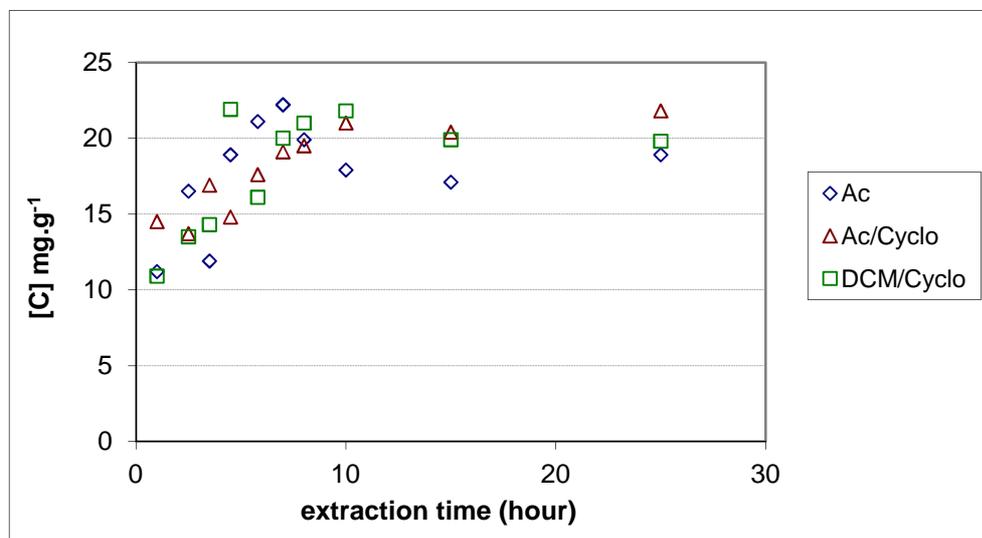


Fig. 3. Carbon analysis of the extraction filtrates of the NOM-F standard

Subsequently to the 25-h extraction, the NOM standards suspensions were filtered, and, after evaporation of the solvents, dissolved in a NaOH aqueous solution at pH 10 before to be controlled with fluorescence measurement to test if structural modifications had occurred. Results are given in Fig. 4. Changes in both emission and excitation wavelengths of peaks A and B were not significant, indicating that none of the three tested extraction solutions affected significantly the humic-, fulvic- and protein-like structure of the NOM. The tests were performed on both Fluka and IHSS standards samples.

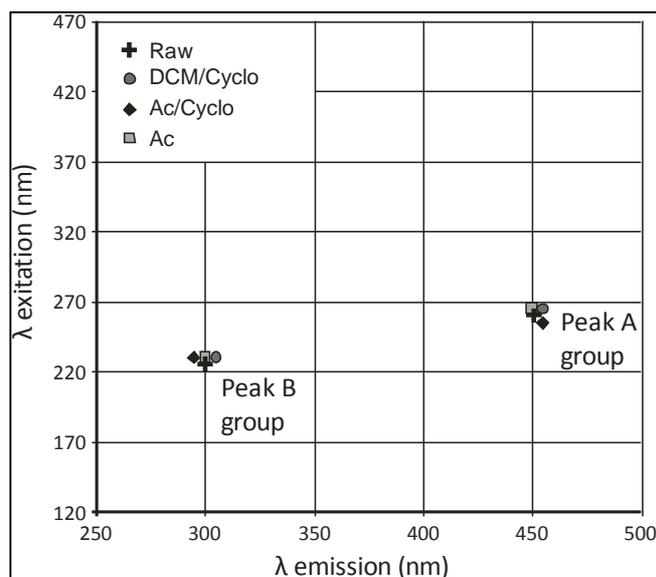


Fig.4. NOM fluorescence peaks for the FLUKA standards before and after PAH extraction

4.2.3.3 Optimization and checking of the extraction method

The sediment sample was submitted to PAH extraction by the three tested solutions. Carbon concentrations determination and fluorescence measurements were achieved for each filtrate to identify the nature of the molecules extracted.

No increase of the extracted carbon was observed after 16 hours of stirring, when significant EEFM peaks wavelength shift of the sediment NOM were observed after 20 hours of stirring, showing a solvent effect on NOM. The optimal extraction time was therefore set to 16 hours.

The global yields of PAH extraction were 48%, 36% and 28% for DCM/cyclo, Ac/Cyclo and Ac, respectively. The 48% value for DCM/Cyclo is satisfactory with regard to values commonly observed in the literature (Hollender et al., 2002). The specific yield for each investigated PAH was variable, ranging from 31% up to 79% for the CM/Cyclo extraction (Table 1), all values that can also be considered as satisfactory.

Table 1. Yields of the various PAH extractions obtained with the DCM/cyclohexane solvent mixture

HAP	yield (%)
Fluorene	67
Acenaphthylene	69
Acénaphtene	79
Fluoranthene	62
Benzo(b)fluoranthene	57
Anthracene	51
Naphtalene	52
Benzo(a)pyrene	42
Phénanthrene	42
Pyrene	39
Benzo(a)anthracene	38
Benzo(k)fluoranthene	39
Benzo(ghi)Pérylene	38
Chrysene	31
Dibenzo(ah)anthracene	31
Indeno-(1,2,3-cd)-Pyrene	31
Total :	48

The last step of the study consisted in verifying if, in optimized 16-h, DCM/Cyclo conditions, specific FA and HA NOM fluorescence signals were not modified. Fluorescence properties of sediment NOM, FA-IHSS and HA-IHSS standards before and after PAH extraction are given in Fig. 5 and Table 2. The average quadratic shift was 9 and 7 nm for excitation and emission peak values, respectively, the highest shifts being for excitation values 20 nm (FA-IHSS peak A) and for emission values 15 nm (HA-IHSS peak A). The observed emission and excitation peak shifts for all specific A, B and C peaks were small when compared to the observed range of variation of these peaks in NOM samples.

Moreover, the combined results of carbon and fluorescence showed that the solvent mixture DCM/Cyclohexane was extracting the most of PAH (hydrocarbons!) compared to the other experiments..

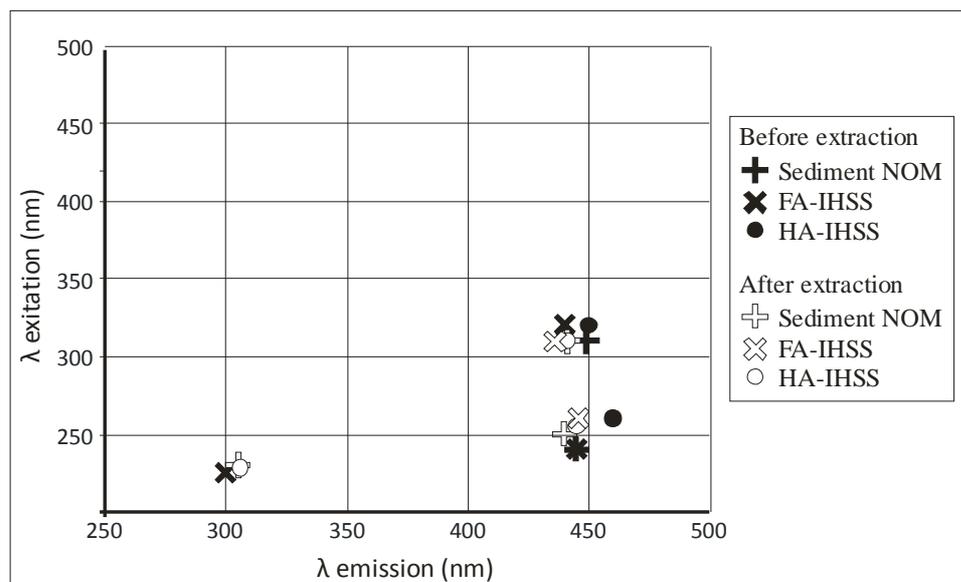


Fig.5. Fluorescence maximum signals for Sediment NOM and IHSS standards before and after PAH extraction with DCM/Cyclo.

Table 2. Fluorescence data obtained on the IHSS standards before and after the 15 hours extraction with the DCM/cyclohexane solvent mixture

SAMPLE	FLUORESCENCE MAXIMUM SIGNALS			peak name
	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	I (au)	
MON IHSS				
before extraction				
FA IHSS	320	440	171,8	peak C
	240	445	330,8	peak A
	225	300	93,43	peak B
HA IHSS	320	450	137,3	peak C
	260	460	155,7	peak A
	xxx	xxx	xxx	peak B
NOM	310	449	162,1	peak C
	240	445	267,1	peak A
	xxx	xxx	xxx	peak B
after DCM/Cyclohexane extraction				
FA IHSS	310	436	85,19	peak C
	260	446	97,82	peak A
	xxx	xxx	xxx	peak B
HA IHSS	310	441	139	peak C
	255	445	xxx	peak A
	228	306	46,29	peak B
NOM	310	441	271,4	peak C
	250	440	344,2	peak A
	230	305	74,24	peak B

4.2.4 Conclusion

A new experimental procedure of extraction for the separation of a PAH mixture with NOM was optimized. The optimum solvent extraction time is 15 hours to extract a maximum of PAH without denaturizing NOM. The solvent mixture under reflux that gave the maximum PAH extraction was DCM/ Cyclohexane 20/80. The presence of PAH in the sediment filtrates was quantified and the absence of PAH in the basic solutions obtained in the remaining solid sample was checked.

BIBLIOGRAPHY

- Chen, J., LeBoeuf, E.J., Dai, S. and Gu, B., 2003. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 50: 639–647
- Chin, Y., Aiken, G.R. and O'Loughlin, E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environm. Sci. Technol.* 28:1853-1858.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation–emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346.
- Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T. and Rulkens, W., 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* 46: 1235–1245,
- Flaig W., 1970. Contribution à la connaissance de la constitution et de la synthèse des acides humiques. *Science du sol* 2 : 39-72
- Ghosh, K., . and Schnitzer, M., 1980. Fluorescence excitation spectra of humic substances. *Can. J. Soil Sci.* 60, 373–379.
- Hollender, J., Koch, B., Lutermann, C. and Dott, W., 2002. Efficiency of different methods and solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 83: 21–32.
- Hudson, N., Baker, A. and Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – A review. *River. Res. Applic.* 23: 631–649.
- International Humic Substances Society, 1981: Outline of extraction procedures, distributed to the members of International Humic Substances Society
- Jiji, R.D., Cooper, G.A., Booksh, K.S., 1999. Excitation-emission matrix fluorescence based determination of carbamate pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta* 397: 61-72.
- Menzie C.A. Potoki, B.B. and Santodonato, J., 1992. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 26: 1278-1284.
- Ogner, G., Schnitzer, M., 1971. Chemistry of fulvic acid, a soil humic fraction, and its relation to lignin. *Canadian J. Chem.* 49: 1053-1063.
- Parlanti, E., Wörz, K., eoffroy, L. and Lamotte, M., 2000. Organic Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Geochemistry*, 31: Vol 31(12), 2000, p. 1765–1781
- Rulkens, W. H.; Bruning, H.; van Hasselt, H. J.; Rienks, J.; van Veen, H. J.; Terlingen, J. P. M. Design of a solvent extraction process for PAH-contaminated sediments: the wau-acetone process. *Water Science and Technology* vol. 37 issue 6-7 (1998). p. 411-418
- Schnitzer et Khan, In: *Humic substances in the environment* Dekker M. (Ed), New York. 1978
- Stedmon, C.A., and Markager, S., 2005., Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnol. Oceanogr.* 50: 686-697.
- Stevenson, F.J., 1994. In : *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions.* 2nd Ed, John Wiley & Sons (Eds), New York.
- Vatsavai, K., Goicoechea, H.C. and Campiglia, A.D., 2008. Direct quantification of monohydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in synthetic urine samples via solid-phase extraction–room-temperature fluorescence excitation–emission matrix spectroscopy. *Anal. Biochem.* 376: 213-220.

4.3 Caractérisation des sédiments, Tests de lixiviation et modélisation: article-"Hazardous Materials"

Modelling the leaching behaviour of heavily contaminated field-deposited freshwater sediment

Romain ACHARD^{1,2}, Patricia MERDY¹, Anne BENARD², Yves LUCAS¹

¹ *Laboratoire des PROcessus de Transfert et d'Echange en Environnement, Université Sud Toulon Var, Bât R Avenue de l'Université – BP20132- 83957 La Garde Cedex, France*

² *Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), ARDEVIE, Domaine du Petit Arbois, BP 33, 13545 Aix-en-Provence Cedex France*

ABSTRACT

In order to assess the long-term behaviour of highly metal-contaminated, field-deposited freshwater sediment, we modelled element leaching as a function of pH with the geochemical code ORCHESTRA. Quantification of reactive surfaces needed for modelling was obtained by selective chemical extraction of crystalline and amorphous iron (hydr)oxides, amorphous aluminium hydroxide and reactive organic matter. Model accuracy was evaluated using results of batch pH-static leaching experiments at pH ranging from 3 to 10.

ORCHESTRA provided adequate prediction for major elements (Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn and Si) and Cd, Cu, Pb and Zn. Model database has to be improved for a better modelling of Mo and Ni and, at acid pH, As, Co and Cr. The results of modelling highlighted the role of particulate organic matter in POM in retaining most of modelled species, especially Cd, Cr and Cu. Regarding leaching sensitivity to long-term acidification of the deposited sediment, most of leachable Co, Ni, Cd and Zn would be released when passing from pH 8 to 6, when pH values lower than 4 are needed to release most of the leachable fraction of these elements. The obtained results showed that modelling by ORCHESTRA can be effective to predict the leaching of contaminants into a scenario of gradual acidification of a deposited sediment or waste.

Keywords: Freshwater sediment, Natural Organic Matter, Potential toxic elements PTEs, Modelling, ORCHESTRA, Leaching tests

4.3.1 Introduction

Dredging of sediments is a worldwide operation that is necessary for navigation. In France, about 50 millions of tons of sediments have to be yearly dredged for the maintenance of harbours and rivers. As a consequence, it is necessary to find an environmentally friendly way to process or re-use the sediments with a constraint of economic feasibility.

Contamination of sediments is usually evaluated from total contaminant thresholds values that define (1) sediments that do not represent any environmental issue and may be clapped in the sea, valorised in materials such as asphalt, or used in agriculture as amendment; (2) sediments moderately contaminated need a complementary characterization before management decision; (3) highly contaminated sediments that have to be processed before any subsequent re-use or deposition [1]. The French's Sediment quality guidelines (SQGs) have defined various action levels (ALs): the N1 and N2 thresholds for marine sediments and the S1 threshold for freshwater sediments.

Management of dredged sediments, however, has to consider not only the total content of contaminants, but also the long-term behaviour of each contaminant with regard to the management technique. Migration in the environment of contaminants initially contained in the dredged sediment is due to the combination of physical processes (convective and dispersive transport), chemical processes (adsorption reactions, precipitation, dissolution and complexation) and biological processes (biodegradation or speciation change by microorganisms). Their fate depends on the geochemical conditions of the medium, the specific properties of contaminants and the composition of the solid and aqueous phases. Regarding the solid phase retention capacity for both metallic and organic contaminants, Fe, Al and Mn (hydr)oxydes, clays and natural OM are of crucial importance [2, 3]. Therefore, evaluating the long-term behaviour of dredged sediment requires characterizing the sediment solid phase and assessing by laboratory studies the contaminant mobility at the solid-liquid interface under various physico-chemical conditions.

Sequential selective extractions [4] are widely used to evaluate element speciation in the solid phase by quantifying a labile, weak acid-extractible fraction, a fraction linked to reducible components as Fe and Mn-oxides, a fraction linked to oxidizable components as OM or sulfurs, and a residual fraction. Such information allows inferring on physico-chemical changes that may induce leaching of contaminants from the solid phase [5, 6].

Direct measurements of element leaching from soils or sediments were usually performed in closed reactors (batch systems) or using column percolation systems. The batch method allows a good control of physico-chemical conditions (pH, ionic strength, liquid/solid (L/S) ratio) [7], when column percolations can be closer to on the field conditions, taking in account dynamic lixiviation [8, 9].

A step forward can be done by using mechanistic geochemical models with multiple reactive surfaces to describe contaminants fractionation between solid components and aqueous solution as a function of physico-chemical parameters. Such models may provide valuable insights into speciation of metals in solution and are valuable tools to evaluate long-term behaviour of sediments [10-14]. They have to be fed by accurate solid phase characterization and measurements of elements leaching under a sufficient range of physico-chemical reactions, as given for example by batch pH-static experiments [10, 15]. Amongst available models, the ORCHESTRA geochemical model is one of the most comprehensive. It uses consistent generic parameters having general validity and takes in account minerals precipitation and dissolution, sorption on mineral surfaces, complexation with humic substances [10, 11, 16].

Here we studied a freshwater sediment heavily contaminated, particularly with As, Co, Cu, Pb, Zn and PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons), dredged from a waterway and deposited 11 years ago in a field, nowadays forming a 3-m thick layer without geochemical barrier or collection basin. With the objective to determine in what conditions the pollutant could migrate towards groundwaters, we characterized the leaching of major elements, heavy metals, metalloids, DIC (Dissolved Inorganic Carbon) and DOC (Dissolved Organic Carbon) using an approach combining sequential selective extraction, pH-static batch tests over a 3-10 pH range, and modelling with the ORCHESTRA model in order to identify, by reproducing experimental data, the main mechanisms controlling leaching under different physico-chemical conditions and to predict the leaching of a wide range of elements.

4.3.2 Materials and Methods

4.3.2.1 Sampling area and sampling

Contaminated dredged sediments from Lens waterways were deposited on land in Courrières-les-Lens (North France) since 2000, without any precaution to prevent migration of potential toxic elements (PTEs). The sediments were contaminated by industrial activities related to Zn, Co and Pb production, transformation and valorisation. Sampling campaigns were organized in April 2010, September 2010 and April 2011. At each campaign, 6 sampling boreholes were realized in the

deposited sediment and samples were taken using a 7-cm-Ø hand auger at the following depth: 0 to 20 cm, 80 to 100 cm, 190 to 210 cm, 290 to 310 cm, 310 to 330 cm. The samples were air-dried, 2-mm sieved and stored at 4°C in HDPE bottles. Two sampling depth, 0-20 and 190-210 cm (hereafter called 200 cm) were chosen for detailed investigations. Composite samples were produced by mixing samples of a given depth of the 6 boreholes of a given sampling period.

4.3.2.2 Requisite for modelling

4.3.2.2.1 Fundamentals of ORCHESTRA

Element speciation and mineral solubility were calculated using the thermodynamic database MINTQA2, in combination with the Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Donnan model which takes into consideration sorption of protons and metal ions to dissolved organic matter (DOM) and particulate organic matter (POM) [17-19]. Goethite and amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ were assumed to control Fe and Al solubility; the HFO (hydrated ferric oxide) term was used as a surrogate to include all Al and Fe (hydr)oxides, based on similarities in the surface structure and reactivity [12] but also because no complete and systematic database is available for sorption reactions on Al (hydr)oxides [11]. Complexation and surface precipitation of ions to HFO were described using the generalized double layer model of Dzombak and Morel [20]. Site densities were calculated using specific surface areas equal to $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for crystalline Fe (hydr)oxide and amorphous Fe or Al (hydr)oxides, respectively [20, 21]. The adsorption constants of Dzombak and Morel were included in the model for H, As, Ca, Ba, Mg, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, Mo, Si, SO_4 and PO_4 . Adsorption onto carbonate surfaces was modelled using the surface complexation constants derived by Appelo et al. [22]. Binding to clay surfaces was simulated assuming a charge density of 0.25 eq kg^{-1} and a fixed Donnan volume equal to 1 L kg^{-1} , which corresponds to average values for illitic clay minerals [19, 23]. It was only taken in account the nonspecific sorption to permanently charged clay surfaces [10, 24].

4.3.2.2.2 Model input

In a first step, experimental pH, Eh values and total concentrations in solution of Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, Si, Fe, Ba, Zn, Cu, Cd, Ni, Pb, S, P, Cl, DIC and DOC were fixed to calculate mineral saturation indexes while neutralizing any solid precipitation. In all calculations, it was assumed $p_e + \text{pH} = 15$, which is in agreement with pH and Eh measurements. Component activities were calculated using the Davies equation. The obtained indexes were inserted in the input files also containing (i) pH and EC fixed at the measured values in each solution; (ii) total contents of POM, clays, carbonate, Fe and Al (hydr)oxides) needed to calculate active sites; (iii) measured concentrations in the pH 3 static test of all elements or compounds considered as active in mineral dissolution/precipitation and sorption processes; (iv) measured concentrations in the pH 10 static test of MoO_4^{2-} and DOC [11, 25].

Speciation of major and trace elements was then predicted at pH values ranging from 3 to 10 with 0.1 pH unit step, with a single model run at each step without any fitting excepting an adjustment of carbonate species in solutions in which calcite precipitates.

4.3.2.3 Physical and chemical characterization

Size particles distribution was determined using a laser diffraction particle-size analyzer (LS 200 Beckman Coulter) –with a 0.03 - 2000 μm range. Minerals were identified by X-Ray Diffraction (XRD, Panalytical X'pert pro NPD) on total sample (fraction <2 mm).

Redox potential (Eh) and pH were determined with a platinum electrode and a reference Ag/AgCl electrode, respectively. Electro-conductivity (Ec) was measured with a WTW Tetracon 320i conductimeter. Sample pH was measured using the NF ISO 10390 protocol [26].

POM was considered like the sum of extractable HA and AF minus the DOC leached in batch tests [10, 11]. Extractable HA and AF were measured following the standard ISO [27]. The same standard was used to quantify the sum of crystalline and amorphous Fe (hydr)oxides (Fe-Dith) by dithionite extraction, amorphous Fe (hydr)oxides (Fe-Asc) by ascorbate extraction and amorphous Al (hydr)oxides (Al-Ox) by oxalate extraction.

Organic and inorganic carbon content in the dissolved and solid phases were determined with a Shimadzu-TOC Analyser V coupled with a solid sample module SSM-5000A. Each measurement was given as an average of at least three successive measurements statistically similar with a standard variation coefficient < 5%. The accuracy of the methods was tested by certified solutions MISSIPI-03 (National Research Council, Canada).

Metal and major element contents in the solid phase were measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRC II) and ICP-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 7200-DV) after aqua-regia digestion using an Anton Paar Multiwave 3000 microwave oven (100 mg of sediment and 10 mL of aqua-regia (HNO₃: HCl in proportions 1/3 V (Fisher Scientific Trace Analysis grade) [28]. Analysis accuracy and precision of the total procedure were checked using the certified solid sediment PACS-2 (National Research Council, Canada) analysed in triplicate.

Major anions (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻, HPO₃²⁻, SO₄²⁻) and cations (Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) in leachates were measured by ionic chromatography (Dionex, DX-120) using Na₂(CO₃) at 950 mg L⁻¹ and methanesulfonic acid at 20 mg L⁻¹ for anions and cations elution, respectively. The accuracy of the methods was tested by certified solutions MISSIPI-03 (National Research Council, Canada) analysed in duplicate before and after sample measurements.

Metal concentrations (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Sr, V, Zn) in leachates were measured by ICP/AES (Perkin Elmer Optima 2000 DV). Measurements were realized in triplicate to obtain a relative deviation standard RSD < 10% and checked using certified solutions SLRS-5 (National Research Council, Canada).

4.3.2.4 pH-static batch tests

Leaching experiments were carried out on following the standardized method XP CEN/TS 14997 [15]. They were conducted at two L/S, 5 and 10, and from pH 3 to 10. Solution pH was adjusted using metal trace analysis grade HNO₃ and KOH. Mass of sample put in suspension was 30 g and 15 g for L/S=5 and L/S=10, respectively. Suspensions were mechanically stirred during 48 hours, pH was checked and adjusted if needed. After stirring, samples were centrifuged at 4000 rpm min⁻¹ during 30 minutes. Supernatant was filtered through a nitrocellulose 0.45 µm filter membrane. 10 mL of the filtrate were poisoned with NaN₃ (final NaN₃ concentration equal to 1mM) for carbon analysis, 5 mL were kept as is for major ion analysis by ionic chromatography and around 20 mL were acidified with HNO₃ 72% (trace metal analysis grade) for metal analysis by ICP/AES.

4.3.2.5 Sequential selective extractions

Sequential selective extractions were performed in triplicate using the BCR protocol after Quevauviller et al. [4]. Four consecutive fractions were obtained, depending on the reagent. The acid-extractable fraction, usually attributed to the leaching of weakly-bound bioavailable elements and elements associated to carbonates, was extracted with 0.11 M acetic acid. The reducible fraction, corresponding to elements linked to Fe and Mn oxides, was extracted with 0.5 M hydroxylamine hydrochloride. The oxidizable fraction, corresponding to elements associated to OM and sulphides was extracted with 8.8 M H₂O₂ adjusted to pH 2 with HNO₃ followed by ammonium acetate 1 M adjusted

to pH 2. The residual fraction, associated to silicates minerals other than quartz, was estimated by difference with total content obtained after aqua-regia digestion.

4.3.3 Results and Discussions

4.3.3.1 Characteristics of the studied sediment

The main characteristics of the studied deposit at 0-20 cm and 200 cm in depth are given in Table 1. The pH_w was neutral in the upper layer (7.2) and progressively increased in depth up to 8.0. These variations with depth can be related to progressive leaching with time of alkaline and alkaline-earth cations from the upper layers by percolating rainwater, or to sulphide mineral oxidation in the upper layers [29, 30]. This latter hypothesis is strengthened by the fact that gypsum [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] was only identified by XRD in the upper layer, where the difference between pH_{KCl} and pH_w (ΔpH) was nearby zero, when in depth ΔpH was around 0.5 pH units in depth, indicating the presence of negatively charged surfaces. Higher total organic carbon (TOC) in depth with regard to upper layers can also be related to more reducing conditions decreasing OM mineralisation. Hydrocarbons and PAH values indicates a very high contamination [31, 32].

The high metallic contamination was evenly distributed between the two studied layers. Arsenic contents were close to the S1 French action level when Pb, Zn and Cu contents were far over this threshold. If S1 level was not yet defined for Co, Co contents also denoted high contamination after Beyer [33].

Table 1 Main characteristics of samples collected on September, 2010. Standard deviations on triplicates are given under brackets. S1: French action level.

	Sample depth (cm)		S1
	0-20	200	
pH _w	7.2	8.0	
pH _{KCl}	7.1	7.8	
ΔpH	-0.1	-0.2	
CEC (meq/100g)	87,8 (1.2)	73,0 (7,2)	
As (mg kg ⁻¹)	20.7 (0.5)	50.97 (8.2)	50
Ba (mg kg ⁻¹)	367 (27)	405 (6.9)	
Co (mg kg ⁻¹)	464 (18)	321 (24)	
Cu (mg kg ⁻¹)	247 (33)	263 (21)	90
Mn (mg kg ⁻¹)	271 (17.6)	395 (153)	
Mo (mg kg ⁻¹)	5.6 (3.5)	6.1 (0.7)	
Ni (mg kg ⁻¹)	22.1 (6.2)	19.2 (5.4)	74
Pb (mg kg ⁻¹)	394 (29)	637 (136)	200
Zn (mg kg ⁻¹)	1528 (127)	1371 (104)	552
Ca (g kg ⁻¹)	97.0 (5.1)	90.2 (4.9)	
Fe (g kg ⁻¹)	13.0 (0.01)	22.2 (0.3)	
K (g kg ⁻¹)	6.0 (0.4)	7.9 (1.0)	
Mg (g kg ⁻¹)	4.5 (0.3)	5.8 (0.3)	
Na (g kg ⁻¹)	0,70 (0.06)	1.2 (0.24)	
Si (g kg ⁻¹)	6.3 (0.9)	5.7 (0.2)	
TOC (g kg ⁻¹)	90.1 (4.5)	139.6 (7.0)	
TIC (g kg ⁻¹)	23.3 (1.4)	22.6 (0.4)	
Total hydrocarbons (g kg ⁻¹)	1.42	3.55	
Total PAH (mg kg ⁻¹)	54.4	55.1	
Clay (kg kg ⁻¹)	0.103	0.181	
HFO (kg kg ⁻¹)	0.013	0.002	
Extractable OM (kg kg ⁻¹)	0.015	0.017	

4.3.3.2 Speciation in the solid phase

Results of sequential selective extraction are presented in Fig.1. The element distributions were roughly similar for both depths, but with a larger reducible fraction at 0-20 cm for Mn, Ni, Zn, Ba, Pb and Co, which emphasizes the oxidation of the sediment in the upper layers and the important part of (oxi)hydroxide as metal bearing phase. It can be noticed that, at both depth, As was mainly bound to the reducible fraction, Mo mainly bound to the oxidizable fraction and Cu more evenly distributed between oxidizable and reducible fractions. Lower values in the acido-soluble fraction at 0-20 cm compared to 200 cm for Mn, Ni, Zn, Ca, Na and Co can be related to leaching and acidification of the upper horizons.

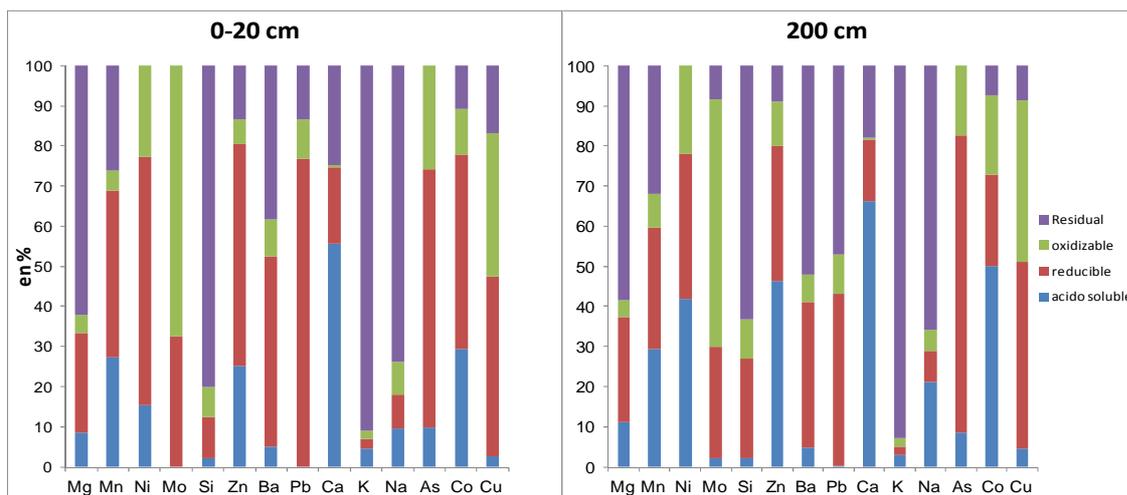


Figure 1 Sequential selective extraction realized on the September 2010 sampling

4.3.3.3 Leaching experiments and modelling

The pH-static batch experiments were achieved on the 0-20 cm and 200 cm samples sampled during the April and September 2010 campaigns. Modelling of the experimental data was achieved for batch experiments executed with the April 2010 samples. A first run without permitting dissolution/precipitation allowed estimating of the highest labile content of elements or compounds and choosing minerals allowed to dissolve or precipitate during next steps, results (given in Table 2) were used as the basis for modelling.

Table 2 Estimated available concentrations of elements and mineral surfaces selected as input pa162lkalinitfor modeling.

	Highest labile content (mg Kg ⁻¹ dry matter)		Minerals allowed to dissolve or precipitate	
	P 0-20 cm	P 200 cm	P 0-20 cm	P 200 cm
Al	2,416E+03	2,494E+03	Ba[ScR]O ₄ [96%SO ₄]	Ca ₂ Zn ₂ [PO ₄] ₃ OH
As	1,417E+00	2,108E+00		Ca ₃ Zn ₂ [PO ₄] ₂
B	2,890E+00	4,226E+00		Scholzite
Ba	1,201E+02	2,915E+01		
Ca	9,400E+04	7,270E+04		Gibbsite
Cd	1,349E+01	2,252E+01		Laumontite
Cl	5,281E+00	5,440E+00		Calcite
Cr	8,347E+00	7,254E+00		Fe(OH) ₃
Cu	1,703E+02	1,579E+02		Magnesite
H ₂ CO ₃	2,849E+04	2,396E+04		Manganite
F	3,064E+01	2,259E+01		Willemite
Fe	7,752E+02	2,708E+03		
K	9,176E+04	3,734E+03		
Li	6,563E+00	6,489E+00		
Mg	1,639E+03	1,824E+03		
Mn	1,580E+02	1,865E+02		
Mo	9,090E-02	-		
Na	7,362E+02	6,056E+02		
Ni	4,486E+01	3,803E+01		
Pb	8,094E+01	5,578E+01		
PO ₄ ⁻³	1,071E+04	1,579E+03		
Se	6,242E-01	1,033E-03		
Si	8,736E+02	1,171E+03		
SO ₄ ²⁻	2,515E+03	5,649E+04		
Zn	8,794E+02	8,016E+02		

4.3.3.4 Dissolved Organic Carbon

Results for DOC leaching are given in Fig. 2. The V-shape of leaching curves is related to the solubility of humic substances [34], most of them being soluble at high pH when only fulvic type molecules are soluble at acid pH. In most cases, the values for L/S=5 were very lower than values for L/S=10. The 0-20 cm samples exhibited differences between the April and the September campaigns, with lower leaching at acid pH for the September campaign when compared to the April campaign, indicating high seasonal variation of fulvic-like molecules. The 200 cm samples exhibited a good reproducibility between April and September sampling for L/S 10, indicating small seasonal variations of extractable DOC.

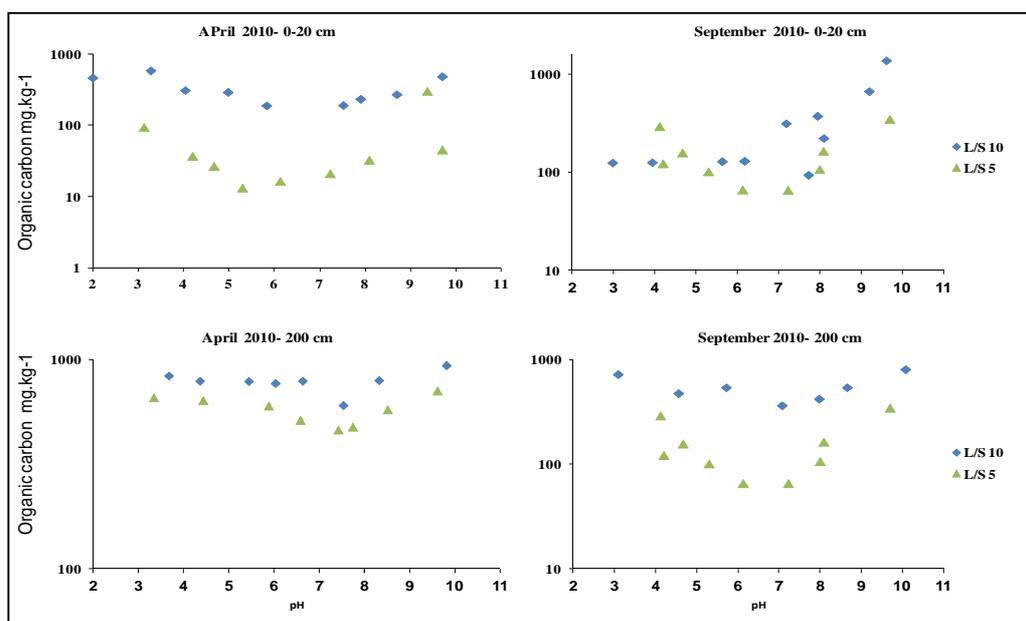


Figure 2 DOC leaching from pH-static experiments.

4.3.3.5 Dissolved species

Results for Ca, Mg, Ba, Mn, Al, Fe, H_4SiO_4 , Zn Cd, Cu, Ni and Pb leaching and modelling are given on Fig. 3 to 5. As, B, Co, Ga, Li, Mo, Rb, U and V behaviours were not modelled but their leaching curves are given in Fig. 6. Comparison between leaching curves for a given element or specie shows the good consistency of the data. For many species, leaching at L/S = 5 was lower than leaching at L/S = 10, especially for the surface (0-20 cm) samples. This behaviour has to be considered when evaluating the mid- or long-term behaviour of such sediment under limited infiltration, such as below a semi-permeable layer as road surfaces.

For deep samples (200 cm), leaching curves were similar between April and September when for surface samples (0-20 cm) the leaching was usually lower for the April samples compared to the September samples, especially in the medium range of pH values (5 to 8). This can be related, as suggested by Piou et al. [6], to seasonal differences of OM and oxides complexation capacity.

4.3.3.5.1 Major species

Results for major cations and anions are given in Fig. 3 and 4. Leaching curves for Ca, Mg, Mn and to a lesser extent Ba exhibited lower leaching for the 0-20 cm samples than for the 200 cm sample, which is likely related to leaching of the upper layers by infiltrating rainwater since deposit and consistent with the lower pH of the surface horizons due to lower alkalinity. Leaching curves for Ca, Mg, Ba and Mn exhibited decreasing solubility from pH 3 to pH 10, excepting for the April, 0-20 cm, L/S=5 samples that exhibited increase of solubility from pH 9 to 10, maybe due to higher MO-binding of these species. Modelling of Ba, Ca, Mn was satisfactory, with a quite overestimation of Ca solubility at pH 8-10 and a quite underestimation of Mn solubility at pH 7-8. Mn solubility was overestimated at pH 5 to 10 for the 0-20 cm sample. Ca was mainly controlled by calcite, Ba by POM in depth and by BaSCrO₄ in the upper horizons and Mn by POM and manganite at both depths. Mg solubility was overestimated for the 0-20 cm sample. It is likely that magnesite is not really suitable for such modelling: rare in sedimentary rocks, it hardly precipitates in aqueous medium and its dissolution kinetic is 10¹⁰ lower than the one of calcite [35]. Al, Fe and Si were adequately modelled, with a quite underestimation of Fe and Al solubility at pH 9 for the surface sample. Al solubility was mainly controlled by POM and gibbsite when Fe was controlled by POM and Fe(OH)₃. The best fitting for a satisfactory modelling of Si was obtained by using laumontite, which is questionable because laumontite is a primary mineral found in alkaline igneous rock and whose presence in the studied material is unlikely. Modelling of K and H₂CO₃ was inadequate.

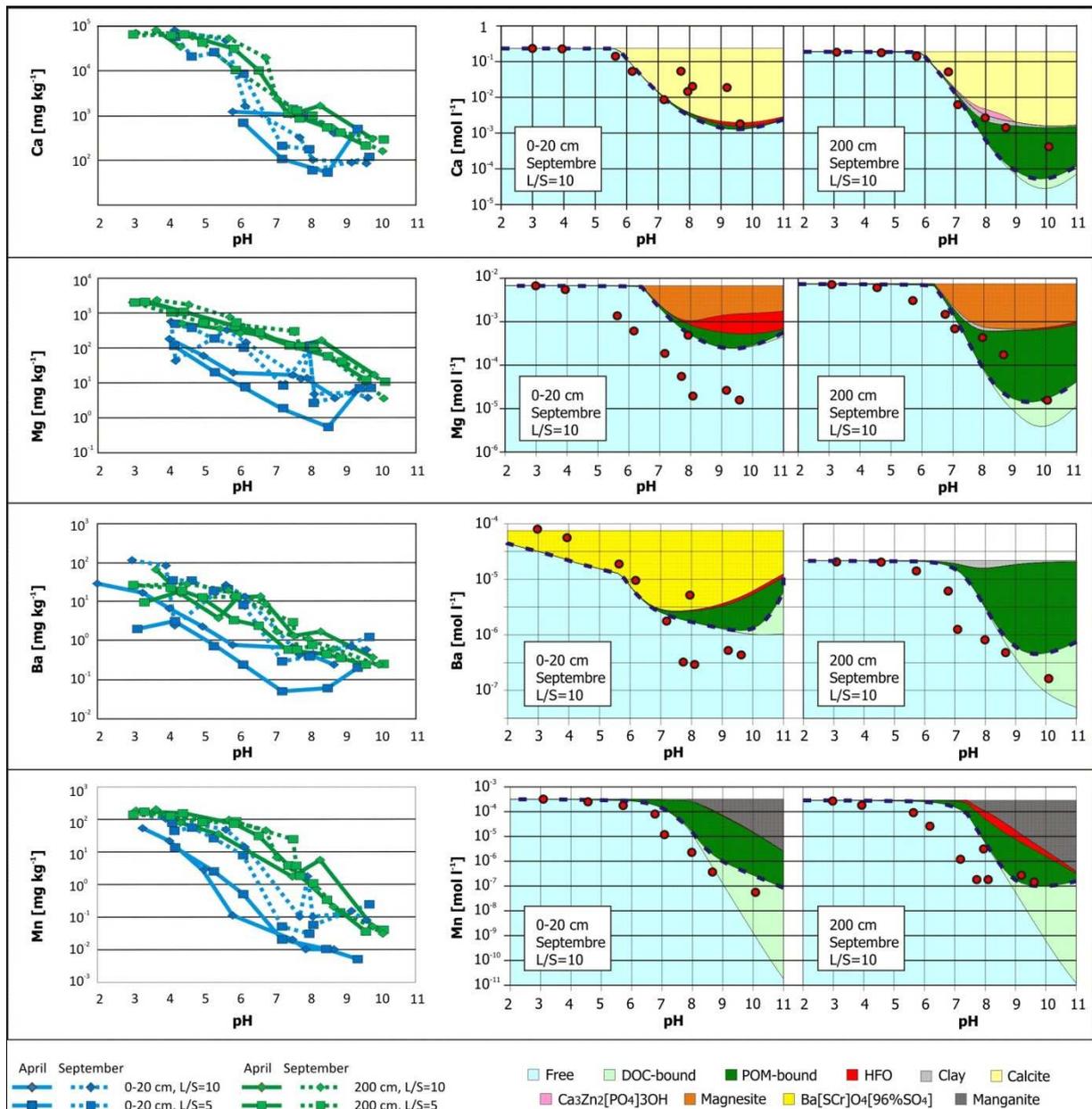


Figure 3 At left, leaching curves of Ca, Mg, Ba and Mn as a function of pH for two L/S ratio, two soil depths and two sampling periods. At right, liquid-solid partitioning as a function of pH, the September sampling and at L/S = 10: red circles, experimental data; blue dotted line, model solubility prediction; coloured areas, speciation after modelling.

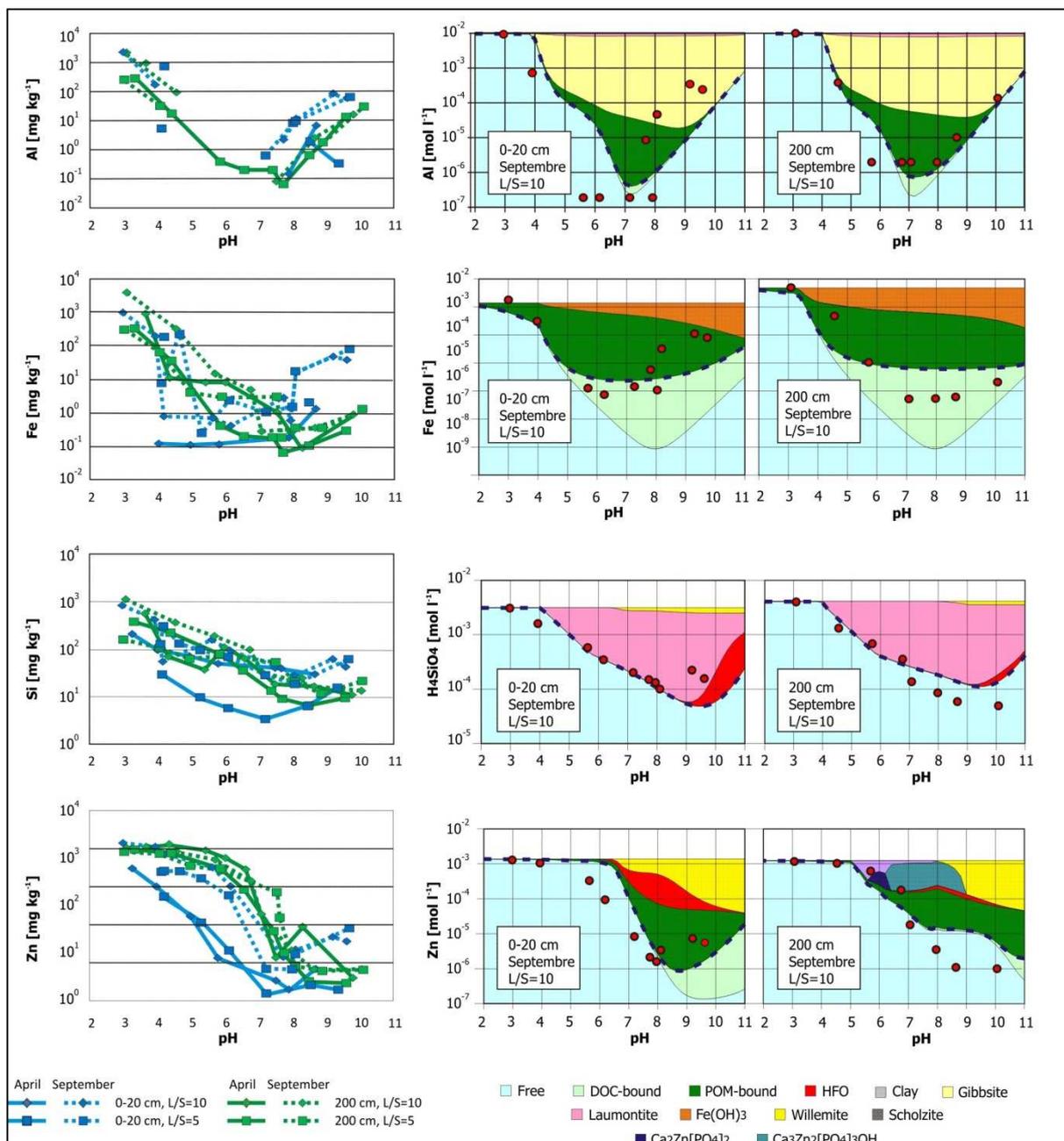


Figure 4 At left, leaching curves of Al, Fe, H_4SiO_4 and Zn as a function of pH for two L/S ratio, two soil depths and two sampling periods. At right, liquid-solid partitioning as a function of pH the September sampling and at L/S = 10: red circles, experimental data; blue dotted line, model solubility prediction; coloured areas, speciation after modelling.

4.3.3.5.2 Trace elements

Zn, Cd, B, Li and to a lesser extent Co, Mo and V exhibited a lower leaching for the 0-20 cm samples than for the 200 cm sample over the whole range of pH. As for Ca, Mg or Mn, such behaviour can be related to higher leaching of the upper layers by infiltrating rainwater since deposit. These elements were therefore the most mobile under outdoor conditions.

B and Li leaching curves exhibited a decreasing trend with increasing pH. Cd, Co, Ni, Pb and Zn exhibited also a decreasing trend with increasing pH up to pH 8, remaining constant or slightly increasing from pH 8 to 10. Arsenic, Cu, Cr, Ga, Rb, U and V leaching curves exhibited U- or V-shape with a minimum leaching between pH 5 to 7 for Cu, Cr, Rb, U and V and around 8 for As and Ga. Mo leaching curve was the only to exhibit increasing trend with increasing pH along the whole range of pH.

Zn leaching was adequately modelled, with a marked difference between the two studied depths: for the 0-20 cm sample, Zn solubility was mainly controlled by POM, HFO, willemite [ZnSiO_4] and, at $\text{pH} > 8$, DOC; for the 200 cm sample, Zn solubility was mainly controlled by POM, Zn and Ca phosphate minerals and, at $\text{pH} > 9$, willemite. Cd and Cu leaching was also adequately modelled; it was mainly controlled by POM and DOC for both 0-20 and 200 cm samples. Cu and Cr leaching curves presented a typical U-shape with lower release at pH 5 to 7. Cr leaching modelling, however, underestimated solubility at pH lowers than 4.5. Cd solubility diminished from pH 3 to 8 and remained constant at higher pH; the slight overestimation by the model of its solubility at pH 6 to 8 for the surface sample and at pH 7 to 10 for the deeper sample could be due to the lack of a mineral able to precipitate or to a small inaccuracy in the DOC-POM parameterization. Pb leaching modelling was quite adequate, mainly controlled by HFO, POM and DOC for both 0-20 and 200 cm samples but with a slight overestimation of solubility at pH 8 to 10 for the 200 cm sample. Ni leaching modelling took into account mainly POM and HFO for the 0-20 sample and POM only for the 200 cm sample, but overestimation of leaching at pH 6-8 for the 0-20 cm sample and at pH 7-10 for the 200 cm sample suggests the lack of a Ni-bearing mineral able to precipitate in the database or an underestimation of adsorption on HFO or POM.

Arsenic and Mo modelling (not shown) was inadequate. Modelled As leaching curve was adequately U-shaped but solubility was overestimated, suggesting the lack of As-bearing mineral precipitation or underestimation of As affinity for POM. Modelled Mo leaching curve overestimated solubility, but suggested precipitation of Mo as wulfenite [PbMoO_4] at pH between 2 and 6. Low Mo release at acidic pH can also be explained by adsorption of molybdate anion or highly polar neutral molybdic acid on positively charged surfaces of minerals [36, 37].

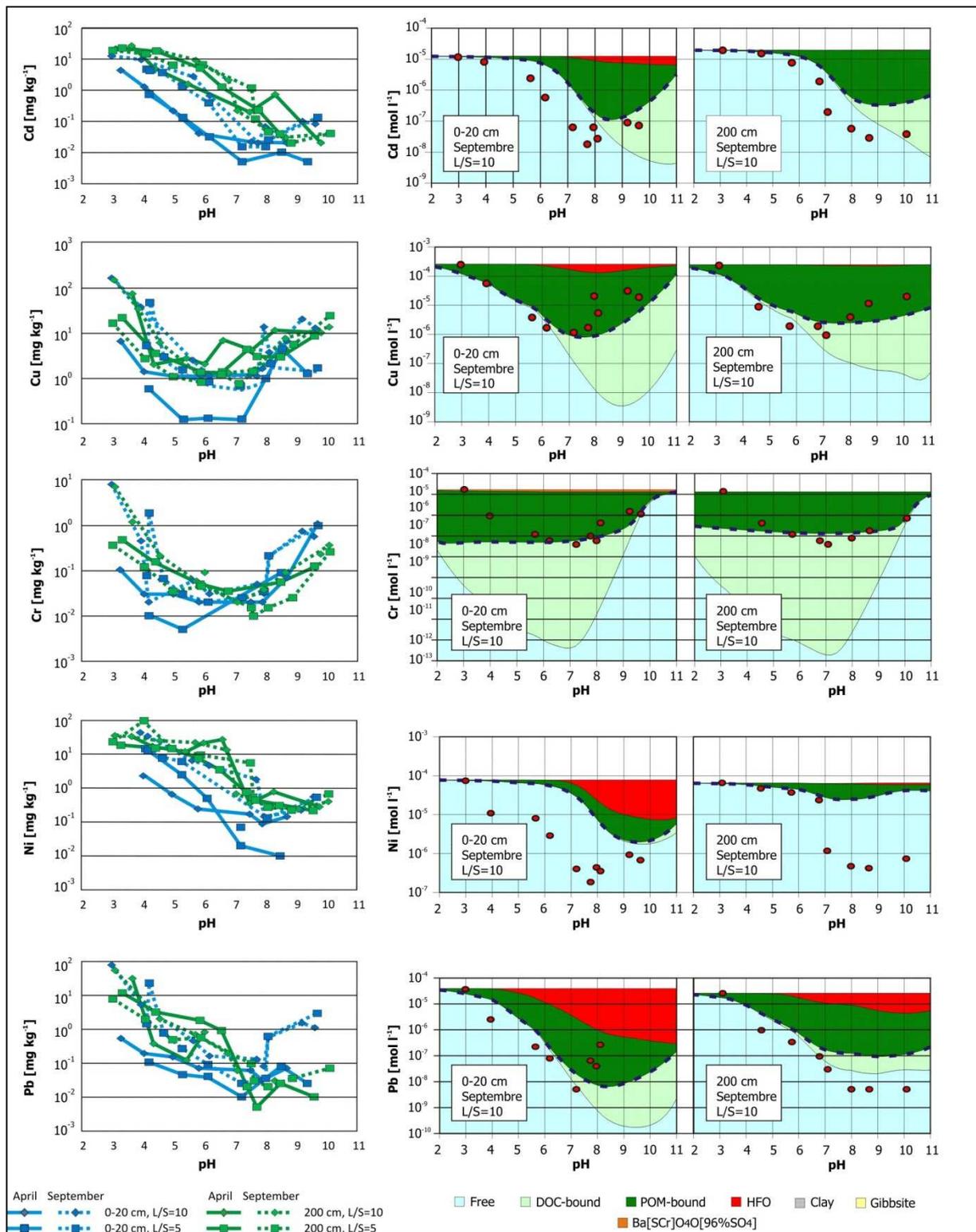


Figure 5 At left, leaching curves of Cd, Cu, Ni and Pb as a function of pH for two L/S ratio, two soil depths and two sampling periods. At right, liquid-solid partitioning as a function of pH the September sampling and at L/S = 10: red circles, experimental data; blue dotted line, model solubility prediction; coloured areas, speciation after modelling.

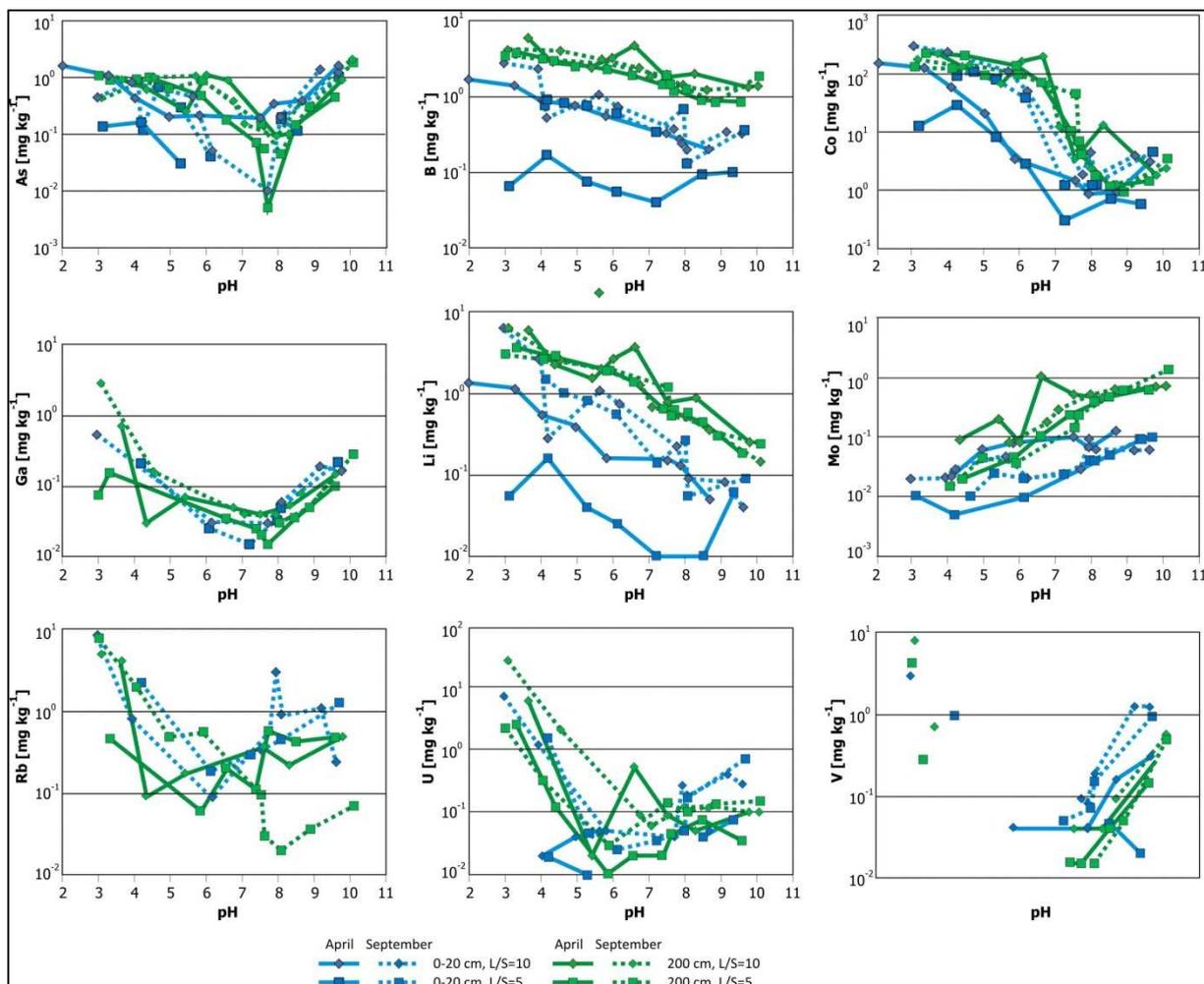


Figure 6 Leaching curves of As, B, Co, Ga, Li, Mo, Rb, U and V as a function of pH for two L/S ratio, two soil depths and two sampling periods.

4.3.4 Conclusion

The obtained results showed that modelling by ORCHESTRA can be effective to predict the leaching of contaminants into a scenario of gradual acidification of a deposited sediment or waste. ORCHESTRA provided adequate prediction for major elements (Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn and Si) and potential toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn). Model database (mineral species and sorption parameters to POM and mineral surfaces) has to be improved for a better modelling of some elements behaviour, especially for Mo and Ni and, at acid pH, for As, Co and Cr.

The results of modelling highlighted the role of POM in retaining most of modelled major or trace species, as already observed by Achard et al. [38] for marine sediments: at pH lower than 8, POM was the main binding specie for Cd, Cr and Cu, and played an important role after HFO for Pb, and after Zn-bearing minerals and HFO for Zn.

Regarding leaching sensitivity to acidification, most of leachable Co, Ni, Cd and Zn would be released when passing from pH 8 to 6. The release of Cr, Cu and Pb also begins when the pH turns lower than 8, but pH values lower than 4 are needed to release most of the leachable fraction of these elements from the considered sediment.

Acknowledgement:

This research was financed by INERIS and the Conseil Régional de Provence-Alpes-Côte d'Azur authority. The authors thank the members of the GEDSET projet and the members of Voies Navigables de France to open the access to the deposit site of Courrières-lès-Lens.

References

- [1] F. Agostini, Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins. Thesis, Ecole Centrale de Lille, 2006.
- [2] Sanghwa Oh, Moon Yong Kwak, Won Sik Shin, Competitive sorption of lead and cadmium onto sediments, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 376–388.
- [3] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Caseignau, G. Matejka, Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par des sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment, *Rev. Sci. Eau* 7 (1994) 343-365.
- [4] P. Quevauviller, G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, A. Ure, H. Muntau, Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure, *Sci. Total Environ.* 205 (1997) 223-234.
- [5] L. Tarchouna Gharbi, P. Merdy, Y. Lucas, Effects of long-term irrigation with treated waste water : Part II Role of organic carbon on Cu, Pb and Cr behaviour, *Appl. Geochem.* 25 (2010) 1721-1721.
- [6] S. Piou, P. Bataillard, A. Laboudigue, J.F. Féraud, J.F. Masfaraud, Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal, *Environ. Res.* 109 (2009) 712–720.
- [7] J.J. Dijkstra, H.A. van der Sloot, R.N.J. Comans. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time, *Appl. Geochem.* 21 (2006), 335-351.
- [8] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 249–275.
- [9] L. Marcos, M. Legret, G. Raimbault, P. Le Cloirec, Experimental study and modelling of zinc and lead migration in sandy soils due to stormwater infiltration, *Water Sci. Technol.* 45 (2002) 57-64.
- [10] J.J. Dijkstra, J.C.L. Meeussen, R.N.J. Comans, Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modelling study, *Environ.Sci.Technol.* 38 (2004) 4390-4395.
- [11] J.J. Dijkstra, J.C.L. Meeussen, H.A. Van der Sloot, R.N.J. Comans, A consistent geochemical modelling approach of the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash, *Appl. Geochem.* 23 (2008) 1544-1562.
- [12] J.A. Meima, R.J.N. Comans, Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash, *Environ.Sci.Technol.* 32 (1998) 688-693.
- [13] J. Van der Lee, Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence des colloïdes, Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 1997.
- [14] J.J. Dijkstra, J.C.L. Meeussen, R.N.J. Comans, Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6196–6201.
- [15] XP CEN/TS 14997, Characterization of waste- leaching behaviour tests- influence of pH on leaching with continuous control of pH. Essais de comportement à la lixiviation. Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH, AFNOR, Paris, 2006.
- [16] J.C. Meeussen, Orchestra: an object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1175-1182.
- [17] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, E. Tipping, Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), 2049-2059.

- [18] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk, E. Tipping, Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 958-971.
- [19] M.F. Benedetti, W.H. Van Riemsdijk, L. Koopal, D.G. Kinniburgh, Metal ion binding by natural organic matter: from the model to field, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1995) 2503-2513.
- [20] D.A. Dzombak, F.M. Morel, *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [21] T. Hiemstra, J.C.M. De Wit, W.H. Van Riemsdijk, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. II. Application to various important (hydr)oxides, *J. Colloid Interface Sci.* **133** (1989) 105-117.
- [22] C.A.J. Appelo, M.J.J. Van Der Weiden, C. Tournassat, L. Charlet Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 3096-3103.
- [23] M.B. McBride, *Environmental chemistry of soils*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [24] L.P. Weng, E.J.M. Temminghoff, W.H. Van Riemsdijk, Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 4436-4443.
- [25] R. Achard, A. Benard, P. Merdy, G. Durrieu, C. Le Poupon, B. Campredon, Y. Lucas, Environmental quality assessment for valorization of raw and desalinated dredged marine sediment contaminated by potentially toxic elements, *Waste Biomass Valor.* (2013) in press.
- [26] NF ISO 10390, *Soil Quality-Determination of pH*, ISO, Geneva, 2005.
- [27] ISO 12782 part I-IV, *Soil Quality-Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials*, ISO, Geneva, 2012.
- [28] E. Tessier, C. Garnier, J.U. Mullot, V. Lenoble, M. Arnaud, M. Raynaud, S. Mounier, Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France), *Mar. Pollut. Bull.* **62** (2011) 2075-2086.
- [29] V. Cappuyns, R. Swennen, J. Verhulst, Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments, *Sci. Total Environ.* **333** (2004) 233-247.
- [30] F.M. Tack, W.J.J. Callewaert, M.G. Verloo, Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment, *Environ. Pollut.* **91** (1996) 199-208.
- [31] L.J.N. Bradley, B.H. Magee, S.L. Allen, Background levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and selected metals in New England urban soils, *J. Soil Contam.* **3** (1994) 1-13.
- [32] E. Wcisło, Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Poland - a review, *Polish J. Environ. Stud.* **7** (1998) 267-272.
- [33] W.N. Beyer, *Evaluating Soil Contamination*, Biological Report 90(2), U.S. Fish and Wildlife Service, Washington DC, 1990.
- [34] N. Senesi, T.M. Miano, G. Brunetti, Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances, in: A. Piccolo (Ed.), *Humic substances in terrestrial ecosystems*, Elsevier, Amsterdam, 1996, pp. 531-593.
- [35] O.S. Pokrovsky, S.V. Golubev, J. Schott, A. Castillo, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins, *Chem. Geol.* **265** (2009) 20-32.
- [36] J. Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnson, Hydrolysis of molybdenum (IV). Ultracentrifugation, acidity measurements, and Raman spectra of polymolybdates, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 735-746.
- [37] S. Goldberg, C. Su, H.S. Forster, Sorption of molybdenum on oxides, clay minerals, and soils: Mechanisms and model, in: *Adsorption of metals by geosolids: variables, mechanisms and model applications*, A.J. Everett (Ed.), Academic Press, San Diego, CA, 1998, pp. 401-426.
- [38] R. Achard, A. Benard, P. Merdy, B. Campredon, G. Durrieu, C. Le Poupon, Y. Lucas, Leaching of heavy metals from contaminated fresh marine sediment: Experimental and modeling study with the geochemical code ORCHESTRA, *Appl. Geochem.* (2013) submitted.

4.4 Conclusion

Le dragage est un véritable enjeu à la fois économique et écologique. Des solutions de valorisation doivent être envisagées pour résoudre le problème des tonnages importants de sédiments résultant de la pratique de dragage. Dans ce but, il est important de comprendre les mécanismes contrôlant la mobilité des contaminants dans les sédiments pour assurer la sécurité des différents compartiments de l'environnement. Afin de préciser ces mécanismes et d'estimer les principales différences de comportement entre les sédiments de surface et de profondeur du site de dépôt de Courrières, des tests de lixiviation en batch à pH statique ont été réalisés sur une gamme de pH allant de 3 à 10. La réalisation de modèles prédictifs des données expérimentales a permis d'identifier les principaux mécanismes de rétention et ceux responsables de la mobilité des éléments. Les modélisations et les résultats indiquent une corrélation entre la plupart des EPT et la MON, confirmant le rôle de celle-ci en tant que vecteur de contamination pour les autres compartiments de l'environnement, en milieu acide et plus particulièrement en conditions alcalines où la solubilisation des SH est la plus importante. Les modèles suggèrent aussi l'oxydation des sédiments de surface accompagnées de la présence d'oxydes et de minéraux sulfatés en accord avec les observations des résultats DRX. La modélisation géochimique des données expérimentales est une approche complémentaire indispensable pour mieux comprendre et prévoir les mécanismes impliqués dans le maintien ou la mobilisation d'éléments potentiellement toxiques. ORCHESTRA a fourni des modèles prédictifs satisfaisant pour les éléments majeurs (Al, Ca, Ba, Fe, H_4SiO_4 , Mg et Mn) et les éléments potentiellement toxiques (Zn, Cd, Cu, Cr et Pb) avec la sélection d'un seul jeu de paramètres d'entrée. Pourtant, les modèles n'ont pas satisfait la représentation des données expérimentales à la fois pour Ni et As, ce qui sous-tend que certains processus étaient inconnus ou qu'ils ne sont pas pris en compte, notamment au niveau de la rétention des éléments.

La procédure d'extraction pour la séparation des hydrocarbures et de la MON a été optimisée. Le temps d'extraction optimale est de 15 heures pour extraire un maximum de HAP sans pour autant dénaturer la MON. Le mélange de solvants le plus approprié est le DCM / Cyclohexane 20/80 et présente l'avantage de ne pas dénaturer la MON. Les substances humiques ont ensuite été extraites et quantifiées puis incorporées en tant que paramètre d'entrée pour la réalisation des modèles.

5 Conclusion générale et perspectives

L'étude de la dynamique des contaminants inorganiques réalisée dans le cadre de la gestion à terre des sédiments de dragage contaminés a permis non seulement d'estimer les quantités de contaminants potentiellement relarguées en conditions spécifiques, aux travers de différents essais de lixiviation (batch, colonnes et lysimètre), mais aussi d'évaluer la spéciation et le transport des contaminants à partir du code géochimique ORCHESTRA, ce dernier intégrant le rôle de la matière organique à l'aide d'un module NICA-Donnan. Les principaux mécanismes de lixiviation ou de sorption ont pu être correctement décrits pour les éléments majeurs Al, Fe, Ca, H_4SiO_4 , Mg et Mn, Ba dans une moindre mesure, ainsi que pour les éléments potentiellement toxiques Cd, Cr, Cu, MoO_4 , Pb et Zn. Les courbes de solubilité des EPT décrivent pour la plupart des courbes en V avec une lixiviation très faible à pH environnemental et un maximum de libération à pH acide et alcalin. Seul MoO_4^{2-} présente une faible solubilité pour des valeurs de $\text{pH} < 5$ (induite par la précipitation de wulfénite) et une solubilité maximale pour une gamme de pH allant de 6,5 à 12. Les résultats expérimentaux menés en laboratoire, en lysimètre et les modèles suggèrent que MoO_4^{2-} est une espèce particulièrement mobile et qu'elle peut limiter la valorisation des sédiments de dragage.

Des études complémentaires devront être réalisées afin de préciser les mécanismes régissant le devenir de As et Ni car dans l'état actuel des connaissances, le code géochimique ORCHESTRA ne semble pas en mesure de décrire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de lixiviations sur les matrices sédimentaires. Des mécanismes inconnus, ou qui ne sont pas pris en compte, doivent être identifiés et étudiés sur ce type de matrice comme par exemple l'hypothèse d'une complexation d'As par la MON comme semblent indiquer les corrélations entre As et DOC issues des résultats des analyses en composantes principales sur les essais de lixiviation ANC.

La comparaison entre les essais de lixiviation en colonne et en lysimètre extérieur réalisés sur le sédiment lavé Ds de la baie du Lazaret a mis en évidence des similitudes dans le comportement à la lixiviation de certains éléments : la lixiviation de Cu et As en sortie de lysimètre est proche du comportement observé en colonne Dsdry tandis que le comportement de Pb et Cd est caractéristique de celui observé en colonne Ds. Le Mo présente une mobilité

intermédiaire entre le comportement en colonne Ds et Dsdry et son caractère mobile, déjà observé en laboratoire, se retrouve en lysimètre si bien que pour un rapport L/S 10, il est estimé que 32% du contenu initial en Mo serait lixivié. Par contre Ni et Mn ont présenté des quantités lixiviées supérieures à celles observées pour les colonnes et leur lixiviation serait favorisée par l'alternance des cycles de séchage/aération/humectation.

L'étude en lysimètre a montré qu'après 5 mois de dépôt du sédiment Ds une lixiviation variant de 42 à 12 % s'était produite dans les premiers centimètres pour Mn, Cu, Ni, Co, As, Cd, B, Si, Zn, Pb, K et Mg, alors que les teneurs en Mo, Ca et Na restaient constantes. Ces résultats, comparés aux pourcentages lixiviés en sortie de lysimètre, suggèrent que les premiers éléments auraient migré de la surface vers la profondeur alors que Mo, Ca et Na auraient été mobilisés à partir des horizons profonds. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par la réalisation de minéralisations semi-totale à l'eau régale, en combinaison avec des extractions sélectives et des tests de lixiviations sur des tranches de 5 cm d'épaisseur de sédiments prélevés le long de profils verticaux.

6 Références

1. Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J.: Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of the Total Environment* **333**, 233-247 (2004).
2. Scordia, P.Y.: Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers. Thesis, Ecole Centrale de Lille (2008).
3. LIONS J.: Etude hydrogéochemique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude *in situ* et modélisations (thèse). (2004).
4. Buffle, J., Chalmers, R.A., Masson, M.R., Midgley, D.: Complexation reactions in aquatic system. (1988).
5. Dijkstra, J.J., Meeussen, J.L., Comans, R.J.: Leaching of Heavy Metals from contaminated soils: an experimental and modelling study. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4390-4395 (2004).
6. Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E.: Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **35** 2049-2059 (2001).
7. Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Tipping, E.: Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 958-971 (2003).
8. Duclay, E., Syndique, H., David, O., Tchilian, N., (Groupe de travail n°11): Le Grenelle de la Mer (Sédiments de dragage). (2010).
9. Misko, P., Grosdemange, D., Bougio, Y.: Guide pour la gestion durable des déblais de dragage portuaires contaminés en France (CETMEF, INVIVO). (2008).
10. Arrêté: relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire du 14/06/00.
11. Arrêté: Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée au décret n° 93-743 du 29 mars 1993. (2006).
12. Padox, J.M., Hennebert, P.: Qualité chimique des sédiments fluviaux en France. Synthèse des bases de données disponibles. Rapport d'étude, Convention ONEMA INERIS 2009 **69** (2010).
13. Lourino-caban, B., Lesven, L., Charriau, A., Billon, G., Ouddane, B., Boughriet, A.: Potential risks of metals toxicity in contaminated sediments of Deûle river in Northern France. *Journal of Hazardous Materials* **186**, 2121-2137 (2011).
14. Bénard, A., Hazebrouck, B., Bureau, J.: Impacts sur les milieux aquatiques des sédiments de dragage gérés à terre: Problématique, contexte réglementaire, modélisation du transfert de contaminants organiques. Convention ONEMA-INERIS (2009).
15. Solvay.: Procédé d'inertage des boues. Publication EP 1341728 (2002).
16. Piantone, P., Bodenan, F., Lassin, A., Legendre, O., Perrin, P.: Evaluation environnementale de sédiments stabilisés par phosphatation. *Environnement & Technique* **271**, 41-48 (2007).
17. Benoit-Bonnemasson, C., Seby, F., Turlot, J.-C., Jourdan, M., Alzieu, C., Aqua, J.-L., Sannier, L., Donard, O.: ANalyse statistique des données obtenues sur les sédiments traités sur le site pilote de SEDI.MAR.D 83. *Revue Paralia* **5** (2012).
18. Tessier E.: Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. (2012).
19. Montes, C.R., Lucas, Y., Pereira, O.J.R., Achard, R., Grimald, i.M., Melfi, A.J.: Deep plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. *Biogeosciences* **8**, 113-120 (2011).
20. Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M., Matejka, G.: Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'Eau* **7**, 343-365 (1994).
21. Alloway, B.J.: Heavy metals in soils. Chapman and Hall (1995).

22. Subramaniam, K., Vithayaveroj, V., Yiacoumi, S., Tsouris, C.: Copper uptake by silica and iron oxide under high surface coverage conditions: surface charge and sorption equilibrium modeling. *Colloid and Interface Science* **268**, 12-22 ((2003)).
23. Sposito, G.: *The chemistry of soils*. Edition Oxford University Press., 277 (1989).
24. Majone, M., Petrangeli Papini, M., Rolle, E.: Modeling Lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms. *The Journal of Colloid and Interface Science* **179**, 412-425 (1996).
25. Sigg, L., Behra, P., Stumm, W.: *Chimie des milieux aquatiques*. Dunod (2000).
26. ZACHARA, J.C., Cowan, C., Resh, C.: Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica Cosmochimica Acta* **55**, 1549-1562 (1991).
27. Martin-Garin, A., Van Capellen, P., Charlet, L.: Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study. *Geochimica Cosmochimica Acta* **67**, 2763-2774 (2003).
28. Rimstidt, J.D., Balog, A., Webb, J.: Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta* **62**, 1851-1863 (1998).
29. Lions, J., Guérin, V., Bataillard, P., Van der Lee, J., Laboudigue, A.: Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. *Environmental Pollution* **158**(9), 2857-2864 (2010).
30. Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A.: Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere* **56**, 619-630 (2004).
31. Isaure, M.-P.: Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiments de curage contaminés: évolution le long du profil pédogénétique. (2001).
32. Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R.: Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* : **13**, 213-233 (1997).
33. Tack, F.M., Callewaert, W.J.J., Verloo, M.G.: Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment. *Environmental Pollution* **91**(No. 2), 199-208 (1996).
34. Cotter-Howells, J., Caporn, S.: Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphate. *Applied Geochemistry* **11**, 335-342 (1996).
35. Cao, R.X., Ma, L.Q., Chen, M., Singh, S.P., Harris, W.G.: Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Env. Poll.* **122**(19-28) (2003).
36. Bruland, K.W., Donat, J.R., Hutchins, D.A.: Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology Oceanography* **36**, 1555-1577 (1991).
37. Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y. Characterisation of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent, *Water research*(35), 985-996 (2001).
38. Aoustin, E., Schafer, A.I., Fane, A.G., Waite T.D.: Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology* **22-23**, 63-78 (2001).
39. Cabaniss, S.E., Shuman, M.S.: Copper binding by dissolved organic matter: Suwannee river fulvic acid equilibria. *Geochimica Cosmochimica Acta* **52**, 185-193 (1988).
40. Hedges J.I.: Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry* **39**, 67-93. (1992).
41. Evans, L.J.: The Chemistry of metal retention by soils. *Environmental sciences Technology* **23**, 1046-1056 (1989).
42. Buffle, J.: Natural organic matter and metal organic interactions in aquatic systems in: H. Sigel (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems* Dekker, New York, 165-221 (1984).
43. Stevenson, F.J.: *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons, New York., 512 ((1994)).
44. Filella, M.: Freshwaters: which NOM matters ? *Environmental chemistry letters* **6** (2008).
45. Garnier, C.: MODELISATION ET EVALUATION DES EQUILIBRES DE COMPLEXATION ENTRE LA MATIERE ORGANIQUE. NATURELLE, LES METAUX TRACES ET LE PROTON. APPLICATIONS AUX EAUX NATURELLES (2004).
46. Baron, J.: Interactions des métaux lourds avec des boues d'épuration et les sols, complexation de Cu et Cd par des boues et spéciations des les solutions de sols. In LCPC (ED.) *Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées -Ministère de l'équipement* **EG7**, 147 (1991).

47. Croué, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D., Leenheer, J.A.: Characterization and copper binding of humic and non humic organic matter isolated from the South Platte river: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science and Technology* **37**, 328-336 (2003).
48. Duchaufour, P.: *Introduction à la science du sol* Paris: Dunod (2001).
49. Stevenson, F.J., Cole, M.A.: *Cycles of soil.*, Second Edition., . John Wiley & Sons, London,, 428 (1999).
50. Paciolla, M.D., Kolla, S., Jansen, S.A.: The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species. *Adv. Env. Res.* **7**, 169-178 (2002).
51. Citeau, L.: *Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu).* . Thesis (INA-PG- Paris) (2004).
52. Thurman, E.M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters.*, Kluwer Academic, Boston, MA, USA, ISBN 9 02473 143 7, pp 516. (1985.).
53. Tack, F.M.G., Vandecasteele, B.: Cycling and ecosystem impact of metals in contaminated calcareous dredged sediment-derived soils (Flanders, Belgium). *Science of The Total Environment* **400**(1-3), 283-289 (2008).
54. Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Ferard, J.-F., Masfaraud, J.-F.: Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment overtime after land disposal. *Environmental Research* **109**, 712–720 (2009).
55. REPOM: Réseau de surveillance de la qualité des eaux et sédiments de ports maritimes (France). *Monitoring network of water quality and sediments of seaports (France)* (1997-2008).
56. Casado-Martinez, M.-C., Forja, J.-M., Delvalls, T.-A.: A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports *Journal of Hazardous Materials* **163**(2-3), 1353-1359 (2009).
57. Oste, L., Temminghoff, E., Van, R., W.,.: Solid-solution partitioning of organic matter in soils as influenced by an increase in pH or Ca concentration. *Environ. Sci. Technol.* **36**(208-214) (2002).
58. Jardine, P., Weber, N., McCarthy: Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 1378-1385 (1989).
59. Sparks, D.L.: *Environmental Soil chemistry.* USA: Academic Press (1995).
60. Sleighter, R.L., Hatcher, P.G.: Molecular characterization of Dissolved Organic Matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh spectrometry. *Marine chemistry* **110**, 140-152 (2008).
61. Louis, Y., Garnier, C., Lenoble, V., Omanovic, D., Mounier, S., Pizeta, I.: Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations. *Marine Environmental Research* **67**, 100–107 (2009).
62. Fiala, M., Cahet, G., Jacques, G., Neveux, J., Panouse, M.: Fertilisation de communautés phytoplanctoniques. Cas d'un milieu oligotrophe: Méditerranée nord-occidentale. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **24**(2), 151-163 (1976).
63. Fischer, G., Gersonde, R., Wefer, G.: Organic carbon, biogenic silica and diatom fluxes in the marginal winter sea-ice zone and in the Polar Front Region: interannual variations and differences in composition., *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **49**, 1721-1745 (2002).
64. Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.* (1996).
65. Rigaud S.: *Dynamique et biodisponibilité des ETM dans les sédiments de l'étang de Berre.* Thesis -Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III (2011).
66. Rollemberg, M.C., Correia dos Santos, M.M., Botelho, M.J.: Thermodynamics of uptake of cadmium by *Chlorella marina*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **48**(1), 61-68 (1999).
67. Burgess, R.M., Scott, K.J.: The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and effects. *Sediment Toxicity Assessment.* Burton G.A.J. Eds Lewis, Chelsea, MI, USA, 129-165 (1992).

68. Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S.: Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France) *Mar.Pollut.Bull.*2011.07.022 (2011).
69. Rigaud, S., Radakovitch, O., Nerini, D., Picon, P., Garnier, J.M.: Reconstructing historical trends of Berre lagoon contamination from surface sediment datasets: Influences of industrial regulations and anthropogenic silt inputs. *Journal of Environmental Management* **92**(9), 2201-2210 (2011).
70. Rollemberg, M.C., Simões Gonçalves, M.S.L.: Kinetics of uptake of cadmium by *Chlorella marina* in different media. *Bioelectrochemistry* **52**(1), 57-62 (2000).
71. Vasconcelos, M., Teresa, S.D., Leal, M.C.: Seasonal variability in the kinetics of Cu, Pb, Cd and Hg accumulation by macroalgae. *Marine Chemistry* **74**(1), 65-85 (2001).
72. Luoma, S.N., Rainbow, P.S.: Metal contamination in aquatic environment. Science and lateral management, Cambridge. (2008).
73. Berner R.A.: Early diagenesis: a theoretical approach. Princeton University Press, Princeton, N.J. (1980).
74. Schulz H. D.: Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase. *Marine Geochemistry* **3**, 73-124 (2006).
75. Neto, M.: Scénarios de gestion de boues de dragage de cours d'eau: Rôle des bactéries dans la mobilité des polluants métalliques. (2007).
76. Canfield, D.E., Jorgensen, B.B., Fossing, H., Glud, R., Gundersen, J., Ramsing, N.B., Thamdrup, B., Hansen, J.W., Nielsen, L.P., Hall, P.O.J.: Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Marine Geology* **113**, 27-40 (1993).
77. Boudreau, B.P., Jørgensen, B.B.: Diagenesis and sediment-water exchange, in: Press, O.U. (Ed.), *The benthic boundary layer Transport processes and biogeochemistry*, New York,, 397 (2001).
78. Tessier, E.: Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. (2012).
79. Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A.: Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in porewater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1233-1246 (1990).
80. Emerson, S., Jahnke, R., Heggie, D.: Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *Journal of Marine Research* **42**, 709-730 (1984).
81. Lyons, B.W., Fitzgerald, W.F.: Trace metal speciation in nearshore anoxic and suboxic pore waters. In: Wong, et al. (Eds.), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, 621-641 (1983).
82. Emerson, S., Hedges, J.: *Sediment Diagenesis and Benthic Flux*. Pergamon 293-319 (2003).
83. Fernex, F.E., Span, D., Flatau, G.N., Renard, D.: Behavior of some metals in surficial sediments of the northwest Mediterranean continental shelf. In: Sly, P.G. (Ed.), *Sediments and Water Interactions*. Springer, pp. 353-370, Chapter 30. (1986).
84. Huerta Diaz, M., Morse, J.W.: A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry* **29**, 119-144 (1990).
85. Huerta Diaz, M., Morse, J.W.: Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* : **56**, 2681-2702 (1992).
86. Morse, J.W., Luther, I.G.W.: Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments *Geochimica Cosmochimica Acta* **63**, 3373-3378 (1999).
87. Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A.: Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine Coastal and Shelf Science* **55** 167-181 (2002).
88. Tack, F.M.G., Lapauw, F., Verloo, M.G.: Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment. *Talanta* **44**, 2185-2192 (1997).
89. Cooper, D.C., Morse, J.W.: Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solution: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1076-1078 (1998).

90. Sigg, L., Stumm, W., Behra, P.: Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. MASSON, Paris,, 391 (1992).
91. Dzombak, D.A., Morel, F.M.M.: Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley and sons: New York (1990).
92. Harrison, R.M., Mora, S.J.: Introductory chemistry for environmental sciences (2nd ed.). Cambridge environmental Chemistry series 7., Cambridge University Press., (1996).
93. Van Der Lee, J.: Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. Thèse, Ecole des Mines de Paris (1997).
94. Gharbi Tarchouna, L.: Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertirrigation d'un sol en climat méditerranéen (thèse). (2008).
95. Yong, R.N., Mohame, A.M.O., Warkentin, B.P.: Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, Amsterdam,, 327 (1992).
96. Davis, J.A., Leckie, J.O.: Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface: III Adsorption of anions. . Journal of Colloid and Interface Science, **74**, 32–43 (1980).
97. Bruemmer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G.: Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite: I. Adsorption and diffusion of metals. Journal of Soil Science **39**, 37-52 (1988).
98. Warren, L.A., Haack, E.A.: Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. Earth-Science Reviews, **54**, 261-320 (2001).
99. Roy, W.R., Hassett, J.J., Griffin, R.A.: Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption. Soil Science., **142**, 203–210 (1986).
100. Calace, C., Liberatori, A., Petronio, B.M., Pietroletti, M.: Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metal. Env. Pollu. **113**(331-339) (2001).
101. Fic, M., Isenbeck-Schroter: Batch studies for the investigation of the mobility of heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. J.Contam.hydrol. **4**, 69-78 (1989).
102. Benoit, P., Barriuso, E., Vidon, P., Real, B., Serclerat, I.: Soprotruron sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip. Journal of Environmental Quality **28**, 121-129 (1999).
103. Gevaio, B., Semple, K.T., Jones, K.C.: Bound pesticide residues in soils: a review. Environmental Pollution **108**, 3–14 (2000).
104. de Marsily, G.: Hydrogéologie: Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport de polluants. Ecole des Mines de Paris. (1994).
105. Sparks, D.L.: Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. Geoderma **100**, 303-319 (2001).
106. Omanovic, D., Garnier, C., Louis, Y., Lenoble, V., Mounier, S., Pizeta, I.: Significance of data treatment and experimental setup on the determination of copper complexing parameters by anodic stripping voltammetry. Analytica Chimica Acta **664** 136–143 (2010).
107. Louis, Y., Cmukb, P., Omanovic, D., Garnier, C., Lenoble, V., Mounier, S., Pizeta, I.: Speciation of trace metals in natural waters: The influence of an adsorbed layer of natural organic matter (NOM) on voltammetric behaviour of copper. analytica chimica acta **606** (**2008**) 37–44 (2007).
108. Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, . Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers, 2e éd, (ISBN 0915567989),, 644 (1974).
109. Lions, J., Van der Lee, J., Guérin, V., Bataillard, P., Laboudigue, A.: Zinc and Cadmium Mobility in a 5-Year-Old Dredged Sediment Deposit: Experiments and Modelling. J.Soils Sediments **7**(4), 207-215 (2007).
110. Gabler, H.-E.: Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. Journal of Geochemical Exploration **58**, 185-194 (1997).
111. Meima, J.A., Comans, R.N.J.: Application of surface complexation/precipitation modeling to contaminant leaching from weathered municipal solid waste incinerator bottom ash. Environ.Sci.Technol. **32**, 688-693 (1998).

112. Calmano, W., Hong, J., Förstner, U.: Binding and mobilization of heaving metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat.Sci.Tech.* **28**, 223-235 (1993).
113. Evangelou, V.P.: Pyrite oxidation and its control. (1995).
114. Van Der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P.: Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. (2003).
115. Christensen, T.H.: Cadmium soil sorption at low concentration: effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, air and Soil Pollution* **21**, 105-1114 (1984).
116. Wang, F., Chen, J., Forsling, F.: Surface properties of natural aquatic sediments. *Wat. Res.* **31**, 1796-1800 (1997).
117. Bosecker, K.: Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews* **20**, 591-604 (1997).
118. Chen, S.-Y., Lin, J.-G.: Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere* **44**, 1093-1102 (2001).
119. Schaumman, G.E.: Kinetic studies on the dissolution of soil organic matter. In 9th International meeting of the humic substances society, Technical University of Berlin, (1998).
120. Ryan, J.N., Gschwend, P.: Colloid mobilization in two atlantic coastal plain aquifers : field studies. *Water Resour. Res.* **26**, 307-322 (1990).
121. Crançon, P.: Migration de l'uranium dans un podzol, rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe/ Landes de Gascogne. Thesis, Université Joseph Fournier, Grenoble 1, (2001).
122. Kosson, D.S., Van der Sloot, H.A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C.: An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *ENV. ENG. Sci.* **19**, 159-204 (2002).
123. Appelo, C.A.J.: Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resources Research* **30**, 2793-2805 (1994a).
124. Parkhurst, D.L.:
User's guide to PHREEQC--A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143 (1995).
125. Meeussen, J.C.: Orchestra:an object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environ Sci Technol.* **Mar 15**(37(6)), 1175-1182 (2003).
126. Appelo, C.A.J., Postma, D.: *Geochemistry, Groundwater and Pollution.* (2005).
127. Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J.: A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash. *Applied Geochemistry* **23**(6), 1544-1562 (2008).
128. USEPA: Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses,. Technical Manual EPA **823-B-01-002**, 208 (2001).
129. AFNOR: NF ISO 10390_détermination_du pH. (2005).
130. AFNOR: NF EN 14346, Caractérisation des déchets -Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec et de la teneur en eau.
Characterization of waste - Calculation of dry matter by determination of dry residue and water content. (2007).
131. Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L.E., Kochba, M.: Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquacultural Engineering* **25**, 25-33 (2001).
132. Boudreau: *Diagenetic Models and their Implementation.* 1st ed.; Springer: Berlin. (1997).
133. Berner, R.A.: *Early diagenesis: a theoretical approach.* Princeton University Press, Princeton, N.J. (1980).
134. AFNOR: NF X31-130, Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles,. (1999).
135. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulates metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851 (1979).
136. Quevauviller, P., Rauret, G., Jtipez-Sanchez, F., Rubiob, R., Ure, A., Muntaud, H.: Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a

- three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment* **205**, 223-234 (1997).
137. Ure, A.M.: Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment* **178**, 3-10 (1996).
 138. Kheboian, C., Bauer, F.: Accuracy of selective extraction procedures for metals speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, **59**, 1417-1423. (1987).
 139. Lebourg, A., Sterckeman, T., Ciesielski, H., Proix, N.: Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. (1996).
 140. Nirel, P.M., Morel, F.M.: Pitfalls of sequential extractions. *Water Research* **24**, 1055–1056 (1990).
 141. AFNOR: NF EN 12457-2, Caractérisation des déchets Lixiviation — Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. (2002).
 142. Chaurand, P.: Apport de la cristallographie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'aciérie) thèse. (2006).
 143. Hamilton, J.C., Craig, J., Gemperline, P.J.: Mixture Analysis using factor analysis. II. Selfmodeling curve resolution. *Journal of Chemometrics* **4**, 1-13 (1990).
 144. Windig, W., Gallagher, N.B., Shaver, J.M., Wise, B.M.: A new approach for interactive selfmodeling mixture analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **77**, 85-96 (2005).
 145. Senesi, N., Miano, T.M., Brunettia, G.: Humic-like Substances in Organic Amendments and Effects on Native Soil Humic Substances. *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems* (1996).
 146. Senesi, N., Miano, Provenzano, T., Brunetti, M.R.: Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* **152**, 259–271. (1991).
 147. Miano, T.M., Senesi, N.: Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry *Science of The Total Environment* **117-118**, 41-51 (1992).
 148. Peuravuori, J., Koivikko, R., Pihlaja, K.: Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research* **36**, 4552–4562 (2002).
 149. Coble, P.G.: Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy *Marine Chemistry* **51** 325-346 (1996).
 150. Miano, T., Sposito, G., Martin, J.P.: Fluorescence spectroscopy of model humic acid-type polymers. *Geoderma* **47**(3-4), 349-359 ((1990)).
 151. Mounier, S.: Thesis on the environmental behavior of the organic carbon in the amazonian basin. (1997).
 152. Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J.Y., Benamou, C.: Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve Amazonne *Wat. Res.* **33**, 1523-1533 (1999).
 153. Luciani, X., Mounier, S., Redon, R., Bois.A.: A simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and its application to the PARAFAC decomposition. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **96**, 227–238 (2009).
 154. Fuentes, M., Gonzalez-Gaitano, G., Garcia-Mina, J.M.: The usefulness of UV–visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry* **37**, 1949–1959 (2006).
 155. Milori, D.M.B.P., Galetti, H.V.A., Martin-Neto, L., Dieckow, J., Conzàlez-Pérez, M., Bayer, C., Salton, J.: Organic Matter Study of Whole Soil Samples Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **70**, 57–63 (2006).
 156. Zhao, H.: Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. (2011).
 157. Milori, D.M.B.P., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., Vagnato, V.: Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science* **167**, 739-749 (2002).

158. Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F.: Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, **38**, 45-50. (1999).
159. Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M.: Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 352-358 (1977).
160. Bordas, F., Bourg, A.: Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment. *Water, Air and Soil pollution* **128**, 391-400 (2001).
161. AFNOR: NF CEN/TS 14405 -Caractérisation des déchets.Essais de comportement à la lixiviation.Essai de percolation à écoulement ascendant. (2005).
162. AFNOR: ISO 11465, Soil Quality -Determination of dry matter and water content on a mass basis -Gravimetric method.
163. Sétra: Acceptability of alternative materials in road construction: Environmental Assessment. Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière: Evaluation environnementale. (2011).
164. AFNOR: NF EN 12176 Caractérisation des boues_Détermination du pH (1998).
165. Soil Quality: ISO/CD 12782-4, Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soil and soil-like materials-Part4: Extraction of humic substances. (2008).
166. Appelo C.A.J., Van Der Weiden M.J.J, Tournassat C., Charlet L.: Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic. *Environ Sci Technol.* **36**(14), 3096-3103 (2002).
167. Van Zomeren, A., Comans, R.N.J.: Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environ. Sci. Technol.*(41), 6755-6761 (2007).
168. Soil, Q.: Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soil and soil-like materials-Part2: Extraction of iron(hydr)oxides with dithionite. (2008).
169. Soil, Q.: Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soils and soil-like materials-Part 1: Extraction of iron(hydr)oxides with ascorbic acid. ISO 12782-1 (2008).
170. Soil, Q.: Parameters for geochemical modelling of the leaching and speciation of constituents in soil and soil-like materials-Part3: Extraction of aluminum(hydr)oxides with ammonium oxalate- oxalic acid. (2008).
171. XP-CEN/TS-14429: Waste Characterization-Caractérisation des déchets. Essais de comportement à la lixiviation: Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base. (2006).
172. Toride, N., Leij, F.j., Van Genuchten, M.T.: The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. Research report n°137, US Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside CA, USA (1999).
173. Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L., Kinniburgh, D.G.: Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **60**, 2503-2513 (1996).
174. Flaig, W.: Contribution à la connaissance de la constitution et de la synthèse des acides humiques. *Science du sol* **no 2**, 39-72 (1970).
175. Ogner, G., Schnitzer, M.: Chemistry of Fulvic Acid, a Soil Humic Fraction, and its Relation to Lignin. *Canadian Journal of Chemistry* **49**, 1053 (1971).
176. Schnitzer, Khan: Humic substances in the environment Dekker M. (Ed), NewYork.1978.
177. NF-X31-130: Soil quality — Chemical methods — Determination of cationic exchange capacity (CEC) and extractible cations. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles. (1999).
178. NF-CEN/TS-14405: Characterization of waste — Leaching behaviour tests —Up-flow percolation test (under specified conditions)Caractérisation des déchets.Essais de comportement à la lixiviation.Essai de percolation à écoulement ascendant. (2005).
179. Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C.: Bioleaching of metals from sewage sludge: microorganisms and growth kinetics. *Water Res.* **27** (1), 101–110 (1993).

180. Lors C., Tiffreau C., Laboudigue A.: Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere* **56**, 619-630 (2004).
181. Chen S-Y., Lin J-G.: Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere* **44**, 1093-1102 (2001).
182. Coble, P.G., Del Castillo, C.E., Bernard A.: Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **45**(10- 11), 2195-2223 (1998).
183. Van Zomeren, A., Comans, R.J.N.: Carbon speciation in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash in relation to facilitated metal leaching. *Waste Management* **29** 2059–2064 (2009).
184. Arickx, S., De Borger, V., Van Gerven, T., Vandecasteele, C.: Effect of carbonation on the leaching of organic carbon and of copper from MSWI bottom ash. *Waste Management* **30** 1296-1302 (2010).
185. Arickx, S., Van Gerven, T., Knaepkens, T., K. Hindrix, Evens, R., Vandecasteele, C.: Influence of treatment techniques on Cu leaching and different organic fractions in MSWI bottom ash leachate. *Waste Management* **27**, 1422–1427 (2007).