





Analyse du transfert de l'arsenic sur le site des Farges, commune de Saint-Yrieix, Haute-Vienne : approche bio-hydrogéochimique

Rapport final

BRGM/RP-52504-FR septembre 2003

Ph. Baranger, N. Amraoui, M. Azaroual. J.M. Baltassat, F. Battalia-Brunet, F. Bodénan, D. Cazaux, M.C. Dictor, C. Kervéran, A. Lassin, P. Piantone Avec la collaboration de G. Braibant, D. Breeze, S. Cornu, C. Crouzet, F. Dupont, D. Dupuy, J.-C. Foucher, E. Gaucher, J.-P. Ghestem



Mots clés : Arsenic, Hydrogéochimie, Microbiologie, Modélisation redox, Spéciation, Drainage minier acide.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Baranger Ph., Amraoui N., Azaroual M., Baltassat J.M., Battaglia-Brunet F., Bodénan F., Cazaux D., Dictor M.C., Kervévan C., Lassin A., Piantone P. (2003) – Analyse du transfert de l'arsenic sur le site des Farges, commune de Saint-Yrieix, Haute Vienne : approche biohydrogéochimique. BRGM/RP-52504-FR, 185 p., 68 fig., 17 tabl., 9 phot., 3 ann.

© BRGM, 2003, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

C e travail a été réalisé par le BRGM dans le cadre de ses actions de recherche menées sur les sites et sols polluées. Il s'est déroulé sur une période d'environ 4 ans (entre 1997 et 2001) et a été intégralement financé par la Direction de la Recherche.

L'objectif recherché est d'améliorer la compréhension des différents processus physico-chimiques qui contrôlent la mobilité des polluants métalliques et/ou métalloïdes en conditions de sub-surface. Il s'agit notamment de mieux cerner l'enchaînement de ces processus à l'échelle d'un site pollué et d'apporter un ensemble de données et de concepts cohérents, nécessaires à une meilleure gestion de la pollution des eaux et des sols ainsi qu'à la recherche de solutions techniques de décontamination.

Le projet a été ciblé sur l'arsenic qui est au centre des préoccupations environnementales de ces dernières années, eu égard à sa forte toxicité et aux pollutions massives qu'il occasionne à l'échelle de la planète. Outre son origine naturelle surtout liée au volcanisme et à l'altération chimique des roches, il est fréquemment associé à des pollutions d'origine anthropique essentiellement issues de l'agriculture, de l'industrie et des activités minières.

Les processus de transfert impliquant l'arsenic sont généralement complexes et dépendent d'un grand nombre de paramètres liés aux caractéristiques hydrodynamiques, minéralogiques, géochimiques et microbiologiques du système étudié. Compte tenu de cette complexité, l'analyse des processus mis en jeu nécessite des approches multidisciplinaires ciblées sur des sites expérimentaux adaptés. Ces sites devront notamment présenter des sources de pollution bien localisées et bien identifiées, permettre un bon contrôle des flux de pollutions et des conditions aux limites du système et présenter un réseau piézométrique suffisamment dense pour effectuer un suivi hydrogéochimique approfondi.

Le site retenu pour cette étude est l'ancien site de l'usine de traitement des Farges, situé aux confins sud-ouest du Limousin, et qui répond à l'ensemble des critères mentionnés ci-dessus. Il est implanté sur la commune de Saint-Yrieix dans la Haute Vienne et est situé à proximité d'une ancienne mine à filons siliceux contenant de l'or libre et des sulfures (pyrite, arsénopyrite). Ce site est constitué par un tas principal de résidus de traitement et par trois bassins séparés par des digues.

Les travaux de recherche entrepris sur ce site ont été volontairement basés sur une approche intégrée du système. Des analyses minéralogiques ont été entreprises pour identifier les différentes phases porteuses de l'arsenic. Un suivi hydrogéochimique approfondi a par ailleurs été réalisé de façon à appréhender l'évolution spatiale et temporelle de l'hydrodynamique et de la chimie des eaux du site. Parallèlement, une approche biogéochimique a été menée sur l'ensemble du site pour évaluer l'influence du facteur microbiologique sur le transfert de l'arsenic.

Au total, ces travaux ont d'abord permis de caractériser le cortège minéralogique présent sur le site. Ils ont ensuite permis de distinguer différents types d'eaux de compositions chimiques très contrastées. Ces compositions se répartissent entre des eaux acides et oxydées (pH aux alentours de 3) et des eaux plus réduites qui présentent des valeurs de pH > 7. Les variations de pH et Eh se traduisent directement au niveau des rapports As(III)/As(V), Fe(II)/Fe(III) et S(IV)/S(VI).

Du point de vu microbiologique cette étude a permis d'identifier deux populations bactériennes capables de réduire et d'oxyder l'arsenic (populations CasO1 et CasR1). La population CAsO1, capable d'oxyder l'arsenic s'est avérée particulièrement prometteuse quant au développement de procédés de traitement d'eaux polluées à l'arsenic. Elle est maintenant protégée par un brevet et sa découverte à permis d'initier une voie de recherche pour la mise au point d'un procédé de traitement biogéochimique.

L'ensemble des données hydrogéochimiques a par ailleurs été intégré dans une approche de modélisation du transport réactif de l'arsenic permettant de simuler divers types de scenarios d'évolution et ainsi de mieux comprendre le transfert de cet élément à l'échelle du site (spatial et temporel). Deux types de modèles de transport réactif basés sur des approches 1D et 2D ont été testés. Les résultats obtenus au cours des différentes simulations sont encourageants puisqu'ils montrent qu'il est possible d'approcher les tendances géochimiques globales observées et mesurées au niveau du site. Ces modèles peuvent donc être utilisés en tant qu'outil d'aide à l'évaluation du risque environnemental lié à la présence d'arsenic. Ils nécessitent cependant encore bon nombre d'améliorations notamment si l'on considère les lacunes de connaissances encore existantes au niveau de certains processus biogéochimiques. Dans l'état actuel des connaissances, l'utilisation de ces modèles doit donc se limiter à la simulation de tendances globales d'évolution.

Summary

T his work was carried out by BRGM as part of its research programme on polluted sites and soils. It was carried out over a period of around four years (between 1997 and 2001) and was entirely funded by the BRGM Research Division.

The aim of the work was to improve our understanding of the various biogeochemical processes that determine the mobility of metallic and/or metaloid pollutants under subsurface conditions. In particular, the aim was to obtain a clearer picture of the sequencing of these processes at a specific polluted site scale and to provide a series of data and consistent concepts that are necessary for a more efficient management of water and soil pollution and for developing appropriate remediation solutions.

The project focused on arsenic, which has been at the centre of environmental concerns over the last few years due to its high toxicity and the massive pollutions induced in aquifers in various part of the world. Apart from its natural occurrence, principally linked to volcanism and the chemical alteration of rocks, it is frequently associated with anthropogenic sources of pollution, mainly from agriculture, industry and mining activities.

Transfer processes involving arsenic are generally complex and depend on a wide number of parameters linked to the hydrodynamic, mineralogical, geochemical and microbiological characteristics of the system under study. Analysis of arsenic transfer thus requires multidisciplinary approaches that target appropriate experimental sites. Such sites must have well localised and well identified pollution sources, enable good control of the pollution flow and of the system boundary conditions. A sufficiently dense piezometric network is also required to allow a detailed hydrogeochemical monitoring to be carried out.

The site chosen for this study was the former site of the Farges treatment plant, located on the southwest border of the Limousin region in France. This site meets all of the above-mentioned criteria. It is situated in the district of Saint-Yrieix (Haute-Vienne) and located near an old mine with siliceous veins containing free gold and sulphides (pyrite, arsenopyrite). The site comprises a main heap of processing residues and three basins separated by dams.

The work carried out on this site was intentionally based on an integrated system approach. Mineralogical analyses were carried out to identify the various arsenicbearing phases, while a detailed hydrogeochemical monitoring was performed to provide a better understanding of the spatial and temporal evolution of the hydrodynamics and chemistry of the water at the site scale. In parallel, a biogeochemical study was performed over the whole site in order to evaluate the influence of the microbiological factor on the transfer of arsenic. Site mineral associations were characterised and different types of water of highly contrasted chemical composition were distinguished. These compositions range between acidic and oxidised water (pH around 3) and more reduced water with pH values above 7. These pH and Eh evolutions are directly reflected in the variations of As(III)/As(V), Fe(II)/Fe(III) and S(IV)/S(VI) ratios.

From a microbiological point of view, this study enabled two bacterial populations to be identified (populations CAsO1 and CasR1). The CAsO1 population oxidises arsenic whereas CAsR1 is able to reduce arsenic. CAsO1 population appears to be particularly promising for the development of treatment processes for arsenic polluted water. CasO1 is now protected by a patent and its discovery has opened the way for new research work into the development of a biogeochemical treatment process.

Furthermore, all of the hydrogeochemical data were integrated in a reactive transport model enabling the simulations of a series of evolution scenarios in order to get a better understanding of the arsenic transfer at the site scale (spatial and temporal evolution). Two types of reactive transport models based on 1D and 2D approaches were tested. The results obtained during the simulations were encouraging since they showed that it was possible to approach the overall geochemical trends observed and measured at the level of the site. These models may therefore be used as support tools for assessing the environmental risk linked to the presence of arsenic. However, they still need to be improved specially considering the gaps that still exist in our understanding of some biogeochemical processes. It should thus be pointed out that the use of these models should be limited to the simulation of global trends.

Sommaire

1.	1. Introduction15			
2.	Prés	sentation générale du site	17	
	2.1.	CADRE GÉNÉRAL	17	
	2.2.	LE FOND GÉOCHIMIQUE	19	
	2.3.	DEUX CONFIGURATIONS DU SITE (avant et après 1999)	22	
	2.4.	PRÉSENTATION DU PROCÉDÉ UTILISÉ POUR LE TRAITEMENT DU MINERAI	23	
3.	Тор	ographie du site	25	
4.	Des	criptif du réseau de mesure hydrogéochimique	27	
	4.1.	RÉSEAU DE MESURE EXISTANT AVANT 1997, DÉBUT DE L'ÉTUDE	28	
	4.2.	RÉSEAU DE MESURE ÉLABORÉ APRÈS 1997	28	
		4.2.1. Piézomètre du terril	28	
		4.2.2. Équipement complémentaire	28	
		4.2.3. Numérotation et récapitulatif	29	
5.	Stru	icture du site	31	
6.	Cara	actérisations hydrogéologique et géochimique	33	
	6.1.	STRATÉGIE DE PRÉLÈVEMENT ET DE MESURE	33	
	6.2.	CARACTÉRISATIONS HYDROGÉOLOGIQUES	34	
		6.2.1. La piézométrie	34	
		6.2.2. Les caractéristiques physiques et hydrodynamiques de la zone non saturée du terril	35	

	6.2.3. Conclusions	42
6.3	3. CARACTÉRISATIONS GÉOCHIMIQUES	43
	6.3.1. Matériels et méthodes6.3.2. Résultats et interprétations6.3.3. Conclusions	43 49 70
7. Ca	ractérisations minéralogiques	71
7.	1. ÉCHANTILLONNAGE ET MÉTHODES ANALYTIQUES	71
	7.1.1. Carottes du forage 7.1.2. Échantillons complémentaires	71 71
7.	2. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS	72
	7.2.1. Nature des résidus de traitement7.2.2. Front redox, oxydes de fer et gypse7.2.3. Essais de remobilisation de l'arsenic	72 77 80
7.3	3. CONCLUSIONS	83
8. Ca	ractérisations microbiologiques	85
8.	1. GÉNÉRALITÉS	85
8.	1. GÉNÉRALITÉS	85
8. 8.2	 GÉNÉRALITÉS SÉLECTION DES MICROORGANISMES SUR LE SITE DES FARGES 	85 86
8. 8.: 8.:	 GÉNÉRALITÉS SÉLECTION DES MICROORGANISMES SUR LE SITE DES FARGES ÉTUDE DE L'OXYDATION BIOLOGIQUE DE L'ARSENIC DANS LES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DU SITE DES FARGES 	85 86 86
8.: 8.: 8.:	 GÉNÉRALITÉS SÉLECTION DES MICROORGANISMES SUR LE SITE DES FARGES ÉTUDE DE L'OXYDATION BIOLOGIQUE DE L'ARSENIC DANS LES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DU SITE DES FARGES 8.3.1. Matériels et méthodes 8.3.2. Résultats 8.3.3. Conclusions 	85 86 86 87 87 91
8. 8. 8.	 GÉNÉRALITÉS SÉLECTION DES MICROORGANISMES SUR LE SITE DES FARGES ÉTUDE DE L'OXYDATION BIOLOGIQUE DE L'ARSENIC DANS LES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DU SITE DES FARGES 8.3.1. Matériels et méthodes 8.3.2. Résultats 8.3.3. Conclusions ÉTUDE DE LA RÉDUCTION BIOLOGIQUE DE L'ARSENIC DANS LES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DU SITE DES FARGES 	85 86 86 87 87 91
8. 8. 8.	 GÉNÉRALITÉS SÉLECTION DES MICROORGANISMES SUR LE SITE DES FARGES ÉTUDE DE L'OXYDATION BIOLOGIQUE DE L'ARSENIC DANS LES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DU SITE DES FARGES	85 86 86 87 91 91 91 92
8.1 8.1 8.1 8.1 8.1	 GÉNÉRALITÉS	85 86 86 87 91 91 91 92 105

 8.6.1. Influence de la concentration en arsénite 8.6.2. Influence de la concentration en oxygène dissous 8.6.3. Influence du pH 8.6.4. Influence de la température 8.6.5. Expériences en continu 8.6.6. Conclusion de l'étude de la population As(III)-oxydante 	105 106 108 108 109 110
8.7. ÉTUDE DE LA POPULATION AS(V)-RÉDUCTRICE CASR1	111
 8.7.1. Influence de la concentration initiale en As(V) 8.7.2. Sensibilité de CAsR1 à l'oxygène 8.7.3. Sensibilité de CAsR1 à l'As(III) 8.7.4. Identification de CAsR1 	111 111 113 114
8.8. CONCLUSIONS	114
9. Schéma hydrogéochimique conceptuel 10. Modélisation hydrodynamique et du transport réactif de l'arsenic	115 119
10.1. MODÉLISATION HYDRODYNAMIQUE	119
 10.1.1. Le logiciel utilisé	119 120 122 123 124 126 126
 10.1.1. Le logiciel utilisé	119 120 122 123 124 126 126
 10.1.1. Le logiciel utilisé	119 120 122 123 124 126 126 126 128 138
 10.1.1. Le logiciel utilisé	119 120 122 123 124 126 126 126 128 138 149
 10.1.1. Le logiciel utilisé	119 120 122 123 124 126 126 126 126 128 138 149 150

Liste des figures

Fig. 1 -	Plan du site des Farges 1	8
Fig. 2 -	Fond topographique du site2	25
Fig. 3 -	Localisation du réseau de mesure2	27
Fig. 4 -	Coupe de résistivité recoupant les résidus de traitement	32
Fig. 5 -	Carte piézométrique « basses eaux » réalisée sur la base des données acquises en août 1999 sur le site des Farges	35
Fig. 6 -	Comparaison des déterminations de perméabilité par essais RMP, essais de surface et essais en piézomètres	1 0
Fig. 7 -	Évolution des teneurs en eau massique du terril à différentes profondeurs4	11
Fig. 8 -	Courbe de rétention du terril (relation teneur en eau - pression négative de l'eau)	13
Fig. 9 -	Influence du prélèvement à la soupape à bille sans vidange (nv) et après vidange (v) sur les paramètres pH, Eh et conductivité	1 6
Fig. 10 -	Efficacité de la séparation As(III) et As(V) sur résine (données 1998-1999) ; AsT : représente la teneur en arsenic total	1 8
Fig. 11 -	Évolution temporelle des teneurs en arsenic dans H1 (a), évolution du Eh dans P38 (b) et évolution des sulfates dans P20 (c) et P38 (d)	50
Fig. 12-	Cartographie chimique moyenne du pH (valeurs moyennes calculées sur plusieurs campagnes de mesures)	52
Fig. 13 -	Évolution Eh/pH	53
Fig. 14a-b -	Conductivité et alcalinité en fonction du pH des eaux (mêmes légendes que la figure 13)5	54
Fig. 15 -	Diagrammes de Piper	55
Fig. 16 -	Corrélation entre les teneurs en Ca et en SO ₄ 5	56
Fig. 17 -	Cartographie chimique moyenne des teneurs en arsenic (valeurs moyennes calculées sur plusieurs campagnes de mesures ; valeurs basées sur les mesures AAS)	58
Fig. 18 -	Facteurs d'enrichissement moyen des eaux par rapport à l'analyse moyenne du puits pour As, Fe, Mn, SO ₄ , Ca, Mg5	59
Fig. 19 -	a) As total et As(III) (AAS), b) Fe total (ICP) et Fe(II) (colorimétrie), c) S total (IC) et SO ₃ (colorimétrie en fonction du pH des eaux)	51
Fig. 20 -	Potentiels redox mesurés, calculés et théoriques, sur 7 points de prélèvement depuis le terril vers la rivière (selon un profil NNW-SSE).	33
Fig. 21 -	Profils de répartition des valeurs de Eh-pH des eaux prélevées dans la zone saturée en eau du site des Farges6	64

Fig. 22 -	Calcul des Index de Saturation (IS) des minéraux susceptibles de précipiter au sein des résidus de traitement : jarosite-K (KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆), jarosite-Na (NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆), rhodochrosite (MnCO ₃), barite (BaSO ₄), alunite (KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂), calcite (CaCO ₃), et scorodite (FeAsO ₄ : 2H ₂ O)	.65	
Fig. 23 -	Facteurs d'enrichissement moyen des eaux en 2000-2001 par rapport à l'analyse moyenne du puits pour As, Fe, Mn, SO ₄ , Ca, Mg	68	
Fig. 24 -	Évolution de 1998 à 2002 dans le tas (H1) a) du pH et du niveau d'eau	69	
Fig. 25 -	Quelques profils chimiques mesurés le long du piézomètre H1	75	
Fig. 26 -	Résultats de l'analyse en composante principale effectuée sur les 47 échantillons analysés.	.76	
Fig. 27 -	Coupe schématique du front redox identifié au sommet du terril	77	
Fig. 28 -	Cartographies chimiques effectuées par microsonde électronique sur les minéralisations verdâtres observées au niveau du front redox	78	
Fig. 29 -	Mobilisation de l'arsenic contenu dans le résidu de traitement oxydé par l'eau de pluie (ratio liquide/solide = 10)	.81	
Fig. 30 -	Mobilisation de l'arsenic par les phosphates (0,1 M) en milieu tamponné (pH 6,82) avec deux renouvellements de solution. a) extractions effectuées sur échantillons synthétique ; b) extractions effectuées sur les échantillons prélevés sur site.	.83	
Fig. 31 -	Zone oxydée, évolution de la concentration en As(V) dans les réacteurs	88	
Fig. 32 -	Zone oxydée, activité As(III)-oxydante dans les réacteurs. A : réacteur non inoculé B : réacteur inoculé avec la microflore endogène. C : réacteur inoculé avec CAsO1	.88	
Fig. 33 -	Zone réduite, évolution des concentrations en As total et As(V) dans les réacteurs.	.89	
Fig. 34 -	Zone réduite, activité As(III)-oxydante dans les réacteurs. A : réacteur non inoculé. B : réacteur inoculé avec la microflore endogène. C : réacteur inoculé avec CAsO1	.89	
Fig. 35 -	Zone mixte, évolution des concentrations en As total et As(V) dans les réacteurs	.90	
Fig. 36 -	Zone mixte, activité As(III)-oxydante dans les réacteurs. A : réacteur non inoculé. B : réacteur inoculé avec la microflore endogène. C : réacteur inoculé avec CAsO1	.90	
Fig. 37 -	Résidu de traitement oxydé placé en conditions réductrices. Évolution des concentrations en arsenic total (a), arsenic V (b), et du potentiel redox (c)	.94	
Fig. 38 -	Évolution du potentiel rédox (a), du pH (b), de la concentration en arsenic total (c) et en arsenic V (d) dans les fioles anaérobies témoin, ensemencées avec la population CAsR1 et avec la population endogène, en fonction du temps96		
Fig. 39 -	Évolution de la concentration en arsenic V en fonction du temps dans les fioles d'activité réductrice ensemencées avec de la pulpe des fioles témoin (a), endogène (b) et CasR1 (c)	.97	
Fig. 40 -	Évolution des concentrations en fer II dans les fioles anaérobies témoin, endogène et CAsR1 en fonction du temps	.98	

Fig. 41 -	Sol réduit placé en conditions réductrices. Évolution des concentration en arsenic total (a), du potentiel redox (b) et de l'arsenic V (c)
Fig. 42 -	Évolution de la concentration en arsenic V en fonction du temps dans les fioles de suivi de l'activité réductrice des réacteurs témoin (a), CasR1 (b) et inoculé avec la flore endogène (c)
Fig. 43 -	Sol mixte placé en conditions réductrices. Évolution du potentiel redox (a) et des concentrations en arsenic total (b), et en arsenic V (c)103
Fig. 44 -	Évolution de la concentration en arsenic V en fonction du temps dans les fioles de suivi de l'activité réductrice des réacteurs témoin (A), inoculé avec CAsR1 (B) et inoculé avec la population endogène (C)
Fig. 45 -	Vitesse d'oxydation de l'As(III) par CasO1 à différentes concentrations initiales en As(III)
Fig. 46 -	Influence de la concentration en oxygène sur la vitesse d'oxydation de l'arsénite en arsénate par la population CAsO1 (concentration initiale en arsénite : 100 mg/L)
Fig. 47 -	Évolution de la vitesse maximale d'oxydation de l'arsénite et du taux de croissance de la population CAsO1 en fonction du pH initial du milieu (100 mg/L d'arsénite)
Fig. 48 -	Évolution de la vitesse d'oxydation de l'As(III) par CAsO1 en fonction de la température (100 mg/L d'arsénite)109
Fig. 49 -	Évolution de la vitesse d'oxydation de l'As(III) par CAsO1 et du temps de résidence dans un réacteur colonne à lit fixé
Fig. 50 -	Influence de la concentration initiale en As(V) sur la réduction de l'As(V) par CasR1
Fig. 51 -	Réduction de l'As(V) par CAsR1 lors de repiquages successifs en absence d'agent réducteur112
Fig. 52 -	Réduction de l'As(V) par CAsR1 en présence d'une phase gazeuse contenant diverses proportions d'air113
Fig. 53 -	Réduction de l'As(V) par CAsR1 en présence d'As(III)
Fig. 54 -	Position de la coupe modélisée
Fig. 55 -	Coupe schématique SSE-NNW (avec positionnement des forages) utilisée pour la modélisation
Fig. 56 -	Maillage et conditions aux limites du modèle123
Fig. 57 -	Évolution de la surface libre de la nappe à différentes dates de l'année
Fig. 58 -	Répartition spatiale du degré de saturation calculé (%) (exemple pris à 60 mois).128
Fig. 59 -	Résultats des simulations effectuées en batch132
Fig. 60 -	Positionnement de la colonne fictive modélisée
Fig. 61 -	Résultats des simulations effectuées dans le cadre du premier scénario. Simulations effectuées sur 1 an pour une colonne fictive d'une hauteur de 8 m Porosité : 0,2, débit = 1 m/an, dispersivité = 0,015 m

Fig. 62 -	Résultats des simulations effectuées dans le cadre du deuxième scénario. Simulations effectuées sur 1 an pour une colonne fictive d'une hauteur de 8 m. Porosité : 0,2, débit = 1 m/an, dispersivité = 0,015 m.	.137
Fig. 63 -	Répartition spatiale du pH à différentes dates de simulation	.143
Fig. 64 -	Répartition spatiale du rapport As(III)/As(V) à différentes dates de simulation	.144
Fig. 65 -	Scénario 1 : répartition spatiale du pH à différentes dates de simulation	.146
Fig. 66 -	Scénario 1 : répartition spatiale du rapport As(III)/As(V) à différentes date de simulation	.147
Fig. 67 -	Scénario 2 : répartition spatiale du pH à différentes dates de simulation	.148
Fig. 68 -	Scénario 2 : répartition spatiale du rapport As(III)/As(V) à différentes dates de simulation	.148

Liste des tableaux

Tabl. 1 -	Points suivis en continu de 1998 à 2001.	29
Tabl. 2 -	Résultats des essais de perméabilité en forage.	38
Tabl. 3 -	Résultats des essais de perméabilité en surface.	39
Tabl. 4 -	Résultats des mesures de densité	42
Tabl. 5 -	Techniques analytiques mises en œuvre et limite de détection.	48
Tabl. 6 -	Compositions des eaux prélevées sur le site, dans le puits (cour de l'usine) et la rivière : période 1998-1999 (133 analyses).	51
Tabl. 7 -	Spéciation aqueuse de quelques eaux	62
Tabl. 8 -	Compositions des eaux prélevées sur le site, dans le puits (cour de l'usine) et la rivière en 2000 et 2001 (104 analyses)	67
Tabl. 9a -	Phases primaires identifiées lors des différentes études	73
Tabl. 9b -	Phases secondaires identifiées lors des différentes études	73
Tabl. 10 -	Analyse moyenne du résidu de traitement de 0-29 m. Données statistiques pour 45 analyses des majeurs et traces principaux (10 pour Ca, Mg, S)	76
Tabl. 11 -	Compositions chimiques de quelques oxydes de fer	79
Tabl. 12 -	Valeurs de la recharge appliquées à la surface occupée par les résidus de traitement.	124
Tabl. 13 -	Paramètres hydrodynamiques des différentes couches du modèle	125
Tabl. 14 -	Paramètres de transport	126
Tabl. 15 -	Valeurs des différents paramètres cinétiques utilisés dans les simulations. Porosité initiale : 20 % ; masse de solide considérée par kg d'eau : 10,6 kg de solide/kg d'eau ; les valeur de n (= 0,67 ou 2,7) sont discutées dans Postma et Appelo (2000)	130
Tabl. 16 -	Compositions chimiques des différentes solutions utilisées pour les simulations	131
Tabl. 17 -	Réactions prises en compte dans le modèle chimique	140

Liste des photos

Phot. 1 -	Le terril en 1999.	19
Phot. 2 -	Rampe d'accès au sommet du terril : matériel de forage et bâtiment de l'usine (novembre 1997)	20
Phot. 3 -	Terril et terrasse 1 : a) Zone d'effondrement et b) Canyon principal	20
Phot. 4 -	Terrasse 2 : zone marécageuse avec précipitation d'oxyhydroxydes	21
Phot. 5 -	Terrasse 1 : zone d'effondrement avec précipitation d'oxydes de fer	21
Phot. 6 -	Digue installée en janvier 2000 : a) Vue générale du terril et de la terrasse 1 ; b) Accumulation des eaux au niveau de la terrasse 1 (prises de vues réalisées en 2000).	22
Phot. 7 -	Mesure de la perméabilité au perméamètre de Guelph dans la tranche 0-20 cm de la terrasse n° 3.	37
Phot. 8 -	Mesure de la perméabilité à l'infiltromètre Persan dans la tranche 0-5 cm des résidus de traitement	37
Phot. 9 -	Gypse et oxydes de fer : image composite des cartographies de Ca, S, Fe et As	80

Liste des annexes

Ann. 1 -	Résultats et données de géophysique	159
Ann. 2 -	Mesures de densité et de teneurs en eau ; essais de succion – teneur en eau. Rapport d'essais	169
Ann. 3 -	Expérimentations microbiologiques : rôle des microorganismes sur le cycle de l'arsenic. Milieux de culture	179

1. Introduction

ompte tenu de sa forte toxicité, l'arsenic est au centre des préoccupations environnementales de ces dernières années. La présence de ce métalloïde dans les sols et les nappes phréatiques peut être d'origine naturelle, principalement liée aux minéralisations, aux roches volcaniques et à leur altération. La part de pollution d'origine anthropique est surtout liée aux activités d'extraction et de traitement des minerais, à la combustion du charbon, à l'utilisation croissante de produits phytosanitaires dans l'agriculture (Matschullat, 2000) ou encore à différentes industries telles que les unités de traitement de bois. Ces pollutions vont générer des teneurs en arsenic souvent bien supérieures à la valeur guide internationale pour l'eau potable fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé à 10 µg/L. Ces teneurs peuvent atteindre des niveaux de l'ordre du mg/L notamment dans les zones d'activités minières avec des concentrations dans les eaux de drainage comprises dans l'intervalle < 1-850 000 µg/L (Smedley and Kinniburgh, 2002). La gestion de telles pollutions et la recherche de techniques de décontamination passent nécessairement par une caractérisation globale des sites pollués (chimique, minéralogique, hydrologique, microbiologique) et par la compréhension des principaux mécanismes qui contrôlent le transfert du polluant au travers de l'altération météorique et des processus associés. Ces derniers sont principalement représentés par les réactions d'adsorption/ désorption, les réactions de dissolution/précipitation, les mécanismes microbiologiques ainsi que la volatilisation. De telles approches ont notamment été menées sur d'anciennes régions minières du Canada (Johnson et al., 2000 ; Bain et al., 2000 ; Blowes et al., 1998), des États-Unis (Balistrieri et al., 1998; Tempel et al., 2000), et de Grande-Bretagne (Bowell et al., 1995). En d'autres termes, la mobilité de l'arsenic va être fortement influencée par la chimie de la phase aqueuse (pH, état rédox, force ionique, présence d'anions compétiteurs...) et par les caractéristiques des phases adsorbantes présentes dans le milieu (surface spécifique, charge de surface, état cristallin...).

Dans le cadre d'un projet de recherche initié en 1997 par le BRGM sur les mécanismes de migration des polluants métalliques et métalloïdes, nous avons tenté d'appliquer une approche globale et intégrée à l'analyse du transfert de l'arsenic en environnement pollué. L'originalité de ce travail réside dans son caractère fortement transverse dans la mesure où il a fait appel à des disciplines aussi variées que la minéralogie, la géochimie, la microbiologie, l'hydrogéologie et la modélisation. Pour ce travail, nous avons choisi le contexte d'un ancien site de traitement des minerais (ancien site de l'usine de traitement des Farges). Ce site est situé aux confins sud-ouest du Limousin, sur la commune de Saint-Yrieix à proximité d'une ancienne mine d'or (fig. 1). Il localement des teneurs en arsenic dissous supérieures présente aux recommandations définies par l'OMS. Il a été choisi essentiellement à cause de sa faible superficie et parce qu'il présentait une source de pollution en arsenic bien localisée et bien identifiée. Ce site a, par ailleurs, déjà fait l'objet d'un constat d'impact environnemental (Lansiart et Sauter; 1983) et d'un travail de thèse axé sur la minéralogique et l'hydrogéochimique des haldes de la mine (Roussel ; 1998 ; 1999 ;

2000). Il convient de préciser à ce stade que ce travail a été mené dans un unique objectif de recherche appliqué aux mécanismes de transfert de l'arsenic. Il ne doit pas être considéré comme une étude de risque à part entière dans la mesure où les données acquises ont surtout porté sur le cas de l'arsenic et des résidus de traitement, les sols avoisinant l'usine et les cibles susceptibles d'être exposées, n'ayant fait l'objet d'aucune investigation.

2. Présentation générale du site

2.1. CADRE GÉNÉRAL

Le site des Farges implanté à proximité de Saint-Yrieix-la-Perche (87) est situé dans la région aurifère du Limousin (Bouchot *et al.*, 1997), à 30 km au sud-est de Limoges.

Sur ce site, le traitement de minerais s'est déroulé entre 1913 et 1945. Il a eu pour conséquence la mise en dépôt de résidus de traitement constitués d'un matériau fin (< 74 µm), de couleur jaune. Ce dernier est essentiellement constitué de quartz (de 70 à 80 %), d'aluminosilicates (10 à 20 %), la fraction restante étant représentée par des sulfures (principalement pyrite et arsénopyrite), des carbonates (calcite et dolomie), des sulfates (gypse et epsomite) et des oxyhydroxydes de fer.

Le site couvre un bassin versant d'environ 7,5 ha en amont hydraulique de la rivière Isle. Il est constitué d'un tas principal (ou terril) de 30 m de haut et d'environ 525 000 tonnes (fig. 1 ; phot. 1 et 2) ainsi que de trois terrasses de rétention séparées par trois digues (fig. 1). Les deux premières digues amonts présentent une brèche en leur milieu (avant le réaménagement du site). L'ensemble des résidus de traitement repose sur un substratum gneissique altéré en son sommet (altérites). À la base des résidus on peut aussi distinguer localement la présence d'un horizon assimilable à un ancien sol. Ce dernier a été détecté lors du creusement de certains piézomètres et avait d'ailleurs déjà été signalé par Roussel (1998).

La forte érosion qui affecte l'ensemble du terril et le ravinement qui en découle s'est traduit au fil des ans, par une accumulation des résidus de traitement sur ces terrasses sur plusieurs mètres d'épaisseur. La forte instabilité mécanique du matériau a favorisé des écoulements préférentiels et creusé des « canyons » dont un principal d'environ 4 m de profondeur (phot. 3).

Sur le terril, la colonisation végétale est rare du fait de l'instabilité mécanique, de l'acidité et de la teneur en arsenic du matériau mais également de l'absence de substances nutritives. Par contre, la végétation est présente sur les terrasses, plus riches en matière organique. En haut de la terrasse 2, la nappe affleure, ce qui se traduit par une zone marécageuse au sein de laquelle ont peut observer des colorations rougeâtres, témoins de fortes précipitations d'oxyhydroxydes de fer. (phot. 4). Ces précipitations sont également visibles au niveaux de zones d'effondrement telle celle présentées sur la photo 5.

Le climat de la région est océanique avec l'influence du Massif central. Les précipitations annuelles moyennes sont relativement élevées : 1 145 mm/an (33 ans de suivi par Météo France) contre 800 mm/an en moyenne pour la France.

La nature thixotropique des résidus de traitement (granulométrie fine, présence d'argiles) limite les circulations d'eau au sein même du matériau. Le transport

particulaire est favorisé et se fait notamment, du terril vers la terrasse 1, par l'intermédiaire de coulées de boues lors du dégel ou d'écoulements très riches en particules fines lors des fortes pluies. Les terrasses 2 et 3 sont quant à elles peu alimentées par les coulées.



Fig. 1 - Plan du site des Farges.

2.2. LE FOND GÉOCHIMIQUE

Plus de 280 000 échantillons (sols et sédiments) prélevés dans le cadre des travaux sur l'Inventaire Minier National (réalisés entre 1975 et 1991) ont été analysés, ces investigations systématiques couvrent environ 20 % du territoire national (Massif central, Massif armoricain, Vosges, Morvan, Cévennes et quelques secteurs des Pyrénées et des Alpes). La densité de mesures par kilomètre carré varie de 2 à 400 suivant les zones couvertes.

Dans le Limousin, l'arsenic est principalement lié aux zones aurifères (Laville-Timsit *et al.*, 1993). Les teneurs moyennes en arsenic des sols de cette région sont élevées : 120 ppm, (295 analyses ; Chéry et Gateau, 1998).

Dans les années 1970-1980, deux campagnes d'analyses sols effectuées par le BRGM au voisinage immédiat de la zone étudiée (zone de Saint-Yriex) ont permis de déterminer une teneur moyenne en arsenic plus élevée que sur l'ensemble du Limousin : environ 240 ppm.



Phot. 1 - Le terril en 1999.



Phot. 2 - Rampe d'accès au sommet du terril : matériel de forage et bâtiment de l'usine (novembre 1997).



Phot. 3 - Terril et terrasse 1 : a) Zone d'effondrement et b) Canyon principal.



Phot. 4 - Terrasse 2 : zone marécageuse avec précipitation d'oxyhydroxydes de fer riches en arsenic.



Phot. 5 - Terrasse 1 : zone d'effondrement avec précipitation d'oxydes de fer.

2.3. DEUX CONFIGURATIONS DU SITE (AVANT ET APRÈS 1999)

Sur la durée de l'étude le site a connu deux configurations principales :

- jusqu'en décembre 1999, il est caractérisé par la configuration décrite en 2.1. En 1993, à noter que le terril, initialement conique, a été aplani en son sommet pour réduire l'impact paysager ;
- en janvier 2000, le site a subi un réaménagement important qui a consisté à entourer le terril et la terrasse 1 par une digue (phot. 6). Les brèches présentes sur les digues séparant les terrasses ont par ailleurs été comblées. Ce nouvel aménagement a notamment pour conséquence de retenir les eaux et la fraction particulaire au niveau de la terrasse 1, ce qui se traduit par l'amoncellement progressif du matériau dans les canyons.



b



Phot. 6 - Digue installée en janvier 2000 : a) Vue générale du terril et de la terrasse 1 ; b) Accumulation des eaux au niveau de la terrasse 1 (prises de vues réalisées en 2000).

2.4. PRÉSENTATION DU PROCÉDÉ UTILISÉ POUR LE TRAITEMENT DU MINERAI

Le minerai traité provient de filons siliceux à or libre (0,01-2 mm) avec traces de sulfures, extraits des concessions de Chéni, Nouzilleras et Beaune. Après deux concassages et un broyage à 700-850 μ m (pré-traitement), il a été traité directement par amalgamation avec du mercure sur des tables en cuivre. L'amalgame d'or était récupéré au four (rendement 85 %) alors que le minerai subissait un broyage plus fin à 74 μ m, un séchage puis une cyanuration avec KCN en présence d'air pendant 8 à 24 h. Les boues étaient évacuées en terril et le cyanure d'or déplacé sur du zinc métal puis lavé avec H₂SO₄ (rendement 7 %). 7 500 tonnes d'or ont ainsi été produites.

Cette rapide revue du procédé permet d'avoir une meilleure idée de la nature des résidus éliminés. Ainsi, lors de l'étape de broyage du minerai, la consommation systématique de corps broyants, va se retrouver dans les résidus. Ces corps broyants sont en aciers au manganèse ou en quartz (Lecomte, 1931). Pour l'acier, les quantités utilisées sont de l'ordre de 0,5-2 kg/t de minerai. Elles représentent une source de fer (0,05-0,2 %) souvent significative et accessoirement de manganèse, à hauteur de la teneur minimale dans l'acier de 1,6 % (norme NF A 02-025).

Le traitement hydrométallurgique de cyanuration (2,5 kg KCN/t minerai) de la pulpe est toujours réalisé en milieu oxydant basique pour éviter l'hydrolyse des cyanures et la formation de cyanure d'hydrogène (HCN) toxique.

$$4 \text{ Au} + 8 \text{ CN}^{-} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Au}(\text{CN})_2^{-} + 4 \text{ OH}^{-}$$
.

Classiquement, l'ajout de chaux pour des teneurs de l'ordre de 1 à quelques kg/t de minerai assure la basicité du milieu à pH > 10 (Libaude et Morizot, 1984), soit un apport dans le résidu de traitement de 0,7 % en poids de calcium par kg de chaux vive ajouté (1 tonne de minerai). À noter que cette chaux peut s'avérer plus ou moins magnésienne.

En fonction de l'accessibilité des sulfures (broyage 74 μ m), l'injection d'air comprimé peut assurer leur oxydation de façon plus ou moins avancée avec génération de sulfates, fer, arsenic :

FeS ₂ +	7/2 O ₂ +	H_2O	→	Fe ²⁺ +	2 SO ₄ ²⁻ +	2 H⁺.
1% pds				0,47 %	1,6 %	
FeAsS +	3 O ₂ +	H ₂ O	→	Fe ³⁺ +	SO4 ²⁻ +	H ₂ AsO ₃ ⁻ .
1% pds				0,34 %	0,59 %	0,46 % As

Cette libération de sulfates et de calcium va pouvoir conduire à la précipitation de gypse au cours du procédé. L'acidité liée à l'oxydation est réduite par la chaux dès le dépôt sur le terril.

Les étapes de récupération de l'or après cyanuration se font sur de faibles quantités :

$$2 \text{ KAu}(\text{CN})_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 + 2 \text{ Au}.$$

L'ensemble de ces considérations et plus précisément celles relatives à la présence de gypse seront reprises dans la discussion relative à la composition chimique des eaux du site.

3. Topographie du site

Afin de dresser un fond topographique complet et détaillé sur l'ensemble du secteur d'étude, les données topographiques déjà existantes sur le site au niveau du terril et de la terrasse 1 ont été complétées par un relevé détaillé mené sur les terrasses 2 et 3. Le fond topographique complet du site est présenté sur la figure 2.



Fig. 2 - Fond topographique du site.

4. Descriptif du réseau de mesure hydrogéochimique

Les suivis hydrogéoloqique et géochimique ont été réalisés entre 1998 et 2001 sur la base d'un réseau de mesure constitué de puits, piézomètres, bougies poreuses et lysimètres. Outre l'ensemble de ce dispositif, des prélèvements réguliers ont également été effectués dans les mares présentes sur les terrasses 1 et 2 (Mare T1 et Mare T2), dans un drain creusé en périphérie du site et dans la rivière Isle. Un schéma global du réseau de mesure constitué par les piézomètres, bougies poreuses et lysimètres est présenté sur la figure 3.



Fig. 3 - Localisation du réseau de mesure.

4.1. RÉSEAU DE MESURE EXISTANT AVANT 1997, DÉBUT DE L'ÉTUDE

La chimie des eaux a été mesurée en amont hydraulique du terril grâce à des prélèvements effectués dans le puits situé dans la cour de l'usine. Ce point a servi de référence relative par rapport aux mesures effectuées sur les résidus de traitement proprement dits.

Plusieurs piézomètres étaient déjà installés sur le site avant le début de l'étude. Seuls cinq de ces piézomètres ont pu être utilisés pour le suivi. Il s'agit de piézomètres forés par l'université de Limoges. Ils sont répartis sur les trois terrasses et sont peu profonds du fait de leur colmatage progressif par le résidu de traitement.

4.2. RÉSEAU DE MESURE ÉLABORÉ APRÈS 1997

4.2.1. Piézomètre du terril

À l'initiative du BRGM, un forage d'environ 30 m de profondeur, carotté intégralement, a été réalisé en décembre 1997 sur toute la hauteur du terril jusqu'au gneiss sain. Le carottage a été effectué à la boue fabriquée à partir d'un polymère biodégradable. La faible cohérence mécanique des résidus de traitement a nécessité l'utilisation d'un carottier triple (type Mazier). Les carottes ont été stockées sous azote en alvéoles vaccumétiques avant analyse. Ce forage a été équipé en piézomètre.

4.2.2. Équipement complémentaire

Un nouveau réseau de 20 piézomètres a été mis en place par le BRGM en juillet 1999 afin d'assurer un maillage plus resserré du site. Les forages ont été réalisés avec une foreuse embarquée du type « BONNE ESPERANCE ». Pour chaque point, un tube en plastique de diamètre 125 ou 100 mm, bouché à l'extrémité et crépiné sur une longueur de 1,5-2,0 m a été introduit dans le forage jusqu'à atteindre la base des dépôts du résidu de traitement et le sommet du gneiss altéré (de 2,80 à 10,50 m). L'entourage immédiat du tube a été comblé par ajout de gravier de rivière lavés afin de favoriser le drainage autour du piézomètre et d'éviter le colmatage de la crépine par les particules.

Pour pouvoir échantillonner la zone non saturée, des bougies poreuses ont été installées dans les zones humides à une profondeur d'environ 1 m. Elles ont été placées au niveau de la première terrasse (dans le canyon : bougies B10) et au niveau de la zone marécageuse du haut de la terrasse 2 (bougies B20). Le système permet ainsi de collecter les eaux interstitielles par simple pompage le jour de l'échantillonnage.

En 1997, 4 lysimètres ont été installés en haut du terril entre 0,5 m et 2 m de profondeur avec un pas de 50 cm. Ils ont été reliés à des bidons plastiques de 5 l. Des problèmes techniques liés à la présence de passages préférentiels entre la surface du terril et le lysimètre nous ont toutefois conduit à abandonner l'utilisation de ces lysimètres dès 1998.

4.2.3. Numérotation et récapitulatif

Les différents codes permettant d'identifier les points de prélèvement sont reportés dans le tableau 1. Les piézomètres ont été identifiés comme suit : la première lettre représente le type de point (P pour piézomètre, B pour bougie poreuse), le premier chiffre le numéro de la terrasse (1-3 du terril vers la rivière), et le second chiffre le numéro du piézomètre. Pour pouvoir être aisément distingués, le piézomètre qui traverse le terril et le puits de la cour font exception à cette règle : ils sont appelés respectivement H1 et Pui.

Localisation	Nom	Remarque
Terril	H1,	Piézomètre du terril (0-33 m),
	Lys	Lysimètres
Terrasse 1	P10	Installé par université Limoges
	P11-P19	Réseau BRGM installé en août 1999
	B10	Bougies poreuses installées par le BRGM
	MareT1	Accumulation eau après travaux fin 1999
Terrasse 2	P20	Installé par université Limoges
	P21-P26	Réseau BRGM installé en août 1999
	B20	Bougies poreuses installées par le BRGM
	MareT2	Zone à larges précipitations d'oxydes de fer
Terrasse 3	P31-P35	Réseau BRGM installé en août 1999
	P36-38	Installés par université Limoges
Cour de l'usine	Pui	Point de référence relative
Drain	DRAIN	Creusé en périphérie du site
Rivière	Isle	

Tabl. 1 - Points suivis en continu de 1998 à 2001.

5. Structure du site

Les mesures ont été établies essentiellement sur la base d'investigations géophysiques, calées à partir des différents sondages effectués sur le site lors de l'installation des piézomètres.

Six sondages de Résonance Magnétique Protonique (RMP) et un panneau électrique ont été proposés pour investiguer le résidu de traitement et les altérites sous-jacentes. Ils ont été effectuées entre le terril (en amont) et la rivière Isle (en aval). Les résultats de ces mesures sont détaillés en annexe 1.

Ces mesures ont ainsi permis de préciser la structure du site selon l'axe des profondeurs (fig. 4). Trois ensembles ont pu être distingués :

- les résidus de traitement et les sols qui ne semblent pas présenter des caractéristiques suffisamment contrastées pour pouvoir être distingués. Ils sont donc rassemblés dans la même formation (résidus + sols);
- deux types d'altérites définies à partir des sondages RMP et qui sont présentes indifféremment dans et en dehors de la zone de dépôt. Les altérites de type 1, qui présentent les meilleures caractéristiques, sont les plus représentées et peuvent dépasser 10 m d'épaisseur (voir annexe 1 : CHENI1, CHENI2, CHENI4). Les altérites de type 2 correspondent soit à la base de la zone d'altération (voir annexe 1 :CHENI1) soit, pour les sondages situés à l'extérieure de la zone de dépôt, à un niveau (voir annexe 1: CHENI5 et CHENI6) qui serait à rapprocher des « sols » de plusieurs mètres d'épaisseur décrits dans certains forages.
- la limite entre les altérites et le gneiss sain.

Les altérites sont ici considérées comme le reflet d'un niveau d'altération du sommet du substratum gneissique. Les variations de profondeur de ce niveau altéré ont pu être estimées. Elles s'échelonnent entre 10 m au nord et 25 m environ au sud. Les approfondissements subits qui affectent la zone d'altération sont attribuées à des zones de fracture du substratum gneissique.

À signaler cependant que l'interprétation profondeur du panneau électrique pourrait être assurée par au moins un sondage de contrôle atteignant la roche saine ou peu altérée. Ces investigations pourraient par ailleurs être utilement complétées par des panneaux électriques visant à mettre en évidence les variations d'altération perpendiculairement à l'axe du vallon. Elles pourraient aussi être complétées par des sondages RMP, plus superficiels, de meilleure résolution horizontale et verticale visant à mettre en évidence les variations latérales de caractéristiques hydrodynamiques à l'intérieur des résidus de traitement et à mieux caractériser les dépôts les plus superficiels.



Fig. 4 - Coupe de résistivité recoupant les résidus de traitement.

6. Caractérisations hydrogéologique et géochimique

6.1. STRATÉGIE DE PRÉLÈVEMENT ET DE MESURE

Le suivi hydrogéologique et géochimique du site a été réalisé entre 1998 et 2000. Il a consisté à mesurer le niveaux de la nappe et à prélever des échantillons d'eau dans chacun des piézomètres investigués ainsi que dans le puit creusé dans la cours de l'usine. Pour le suivi hydrogéochimique, des prélèvements ont aussi été effectués dans les lysimètres et dans les bougies poreuses (cf. chap. 4). Compte tenu du grand nombre de points de prélèvement et de mesure installés sur le site, il n'a pas été possible de réaliser un suivi systématique de tous les piézomètres sur chaque campagne. La stratégie d'échantillonnage a toutefois été établie de manière à aboutir à une couverture globale du site sur l'ensemble de la période de suivi.

Sur l'année 1998, seules deux campagnes de mesure et de prélèvement ont été effectuées. Sur la période 1999-2000, les campagnes ont été menées selon un rythme régulier mensuel voire bimensuel sur certaines périodes. Le suivi hydrogéochimique régulier a été stoppé en fin 2000. L'année 2001 n'a fait l'objet que de deux campagnes de prélèvement. La mesure régulière du niveau piézométrique a par contre été poursuivie pour H1 jusqu'en 2002.

Deux jeux principaux de données hydrogéochimiques ont ainsi pu être acquis durant cette étude :

- un premier jeu acquis avant le réaménagement du site (de 1998 à 1999) ;
- un deuxième jeu obtenu après ce réaménagement (de 2000 à 2001).

Le premier jeu de données a ici été utilisé pour l'analyse du fonctionnement géochimique du site et l'étude des mécanismes qui gouvernent le transfert de l'arsenic à l'échelle de ce site.

Le deuxième jeu de données a été acquis afin d'enregistrer d'éventuelles évolutions hydrogéochimiques induites par le réaménagement du site. Il permet ainsi de disposer d'une suite continue de données mesurées antérieurement et postérieurement à ce réaménagement. D'un point de vue strictement environnemental, il vient compléter la première série de mesures pour aboutir à une base de données détaillée qui intègre l'effet du réaménagement et qui peut directement servir de point de départ pour une surveillance hydrogéochimique du tas de résidus de traitement dans le cadre d'étude de risques. Compte tenu de l'objectif scientifique recherché dans ce travail, Il faut cependant bien rappeler que l'acquisition des données a été principalement orientée sur l'arsenic et les résidus de traitement, les sols avoisinant l'usine et les cibles potentiellement exposées n'ayant fait l'objet d'aucune investigation.

D'un point de vue plus fondamental, la poursuite du suivi hydrogéochimique au-delà du réaménagement du site constituait par ailleurs une occasion unique d'acquérir un jeu de données complet pour la calage et la validation du modèle, le calage s'effectuant sur les données acquises avant le réaménagement, la validation sur les données acquises postérieurement à ce réaménagement. Ces étapes de calage et de validation n'ont toutefois pu être réalisées dans le cadre de cette étude du fait des difficultés techniques rencontrées lors de l'élaboration du modèle. La base ainsi acquise reste cependant disponible pour d'autres projets spécifiquement dédiés au développement et à l'amélioration des modèles de transports réactifs.

L'interprétation hydrogéochimique a donc été basée sur le premier jeu de mesures (acquises avant le réaménagement du site). Les données obtenues postérieurement au réaménagement (deuxième jeu de données) ont simplement été compilées dans la base de donnée globale construite dans le cadre de cette étude. Elles ne seront que brièvement commentées (cf. 6.3.2., c), dans la mesure où elles n'ont pas servi de base à l'interprétation hydrogéochimique.

6.2. CARACTÉRISATIONS HYDROGÉOLOGIQUES

6.2.1. La piézométrie

Le réseau de piézomètres installé sur le site a permis de réaliser un suivi régulier de l'évolution du niveau de la nappe. Pour l'ensemble de ces piézomètres, on observe des variations de niveaux de nappe imputables aux alternances entre les périodes séches et pluvieuses. Ces variations sont toujours de faible amplitude. Pour la grande majorité des piézomètres, les niveaux sont plus hauts pour la période de décembre à mars et plus faibles pour la période juillet-août. À l'inverse, le piézomètre H1 (piézomètre creusé au travers du terril) et le puits situé dans la cours de l'usine montrent des niveaux élevés pour la période mai-septembre (voire mars-août pour le puits), avec des niveaux plus bas sur octobre-janvier. Par rapport aux autres piézomètres, cette différence est imputable à l'inertie de réponse de ces deux ouvrages dans lesquels le niveau de nappe par rapport à la surface topographique est beaucoup plus profond que dans les autres piézomètres.

Par ailleurs, lors des périodes à fortes précipitations, il n'est pas rare de constater l'existence de zones marécageuses au niveau des terrasses 2 et 3 qui sont le reflet d'un débordement de nappe. Des émergences sont constatées au niveau de la première digue et, sur certaines périodes de l'année, à la base du terril (sur la première terrasse). Les niveaux piézométriques de la troisième terrasse sont souvent sub-affleurents avec des périodes de désaturation en périodes sèches.

Une carte piézométrique a été réalisée en période de basses eaux sur la base des mesures effectuées en août 1999 (fig. 5). Cette carte est limitée à la zone saturée des gneiss altérés couverte par le terril (on ne dispose pas de données ailleurs pour faire une carte plus étendue). Les piézomètres utilisés sont figurés par un « + » sur la figure 5. L'analyse de cette carte montre que la direction d'écoulement dans la zone saturée se fait du sud vers le nord (du terril vers la rivière Isle qui draine la nappe des

niveaux gneissiques). Pour l'année 1999, la charge hydraulique varie d'environ 2 m dans le tas (piézomètre H1) et entre 1 m et 0,5 m dans les terrasses. Les niveaux piézométriques sont sub-affleurants dans les terrasses 2 et 3.



Fig. 5 - Carte piézométrique « basses eaux » réalisée sur la base des données acquises en août 1999 sur le site des Farges.

6.2.2. Les caractéristiques physiques et hydrodynamiques de la zone non saturée du terril

Le zone non saturée du système a été caractérisée par différentes mesures dont les résultats seront utilisés directement ou indirectement dans le cadre de la modélisation hydrodynamique. À noter que les mesures de laboratoire ont été exclusivement
réalisées sur des échantillons de résidus de traitement, aucun échantillon d'altérite non perturbé n'ayant pu être prélevé.

a) La perméabilité

• Essais par pompage dans les piézomètres et essais de surface

Afin d'évaluer les paramètres hydrodynamiques des résidus de traitement et des arènes, des essais de pompage et des essais d'infiltration en surface ont été réalisés sur l'ensemble des terrasses. L'acquisition de ces paramètres est indispensable pour la compréhension du fonctionnement hydrique du site mais aussi pour la modélisation hydrodynamique.

Au cours de la campagne d'essai, le niveau d'eau dans les lagunes était particulièrement haut, venant affleurer ou inonder localement le niveau du terrain naturel dans les zones les plus basses des terrasses 2 et 3. Les secteurs plus amont présentaient un niveau d'eau situé entre 0,5 et 1,00 m de profondeur par rapport à la surface des terrasses.

Techniques d'essais

• Essais par pompage dans les piézomètres

Compte tenu des débits limités constatés au démarrage des opérations de pompage, les essais ont été réalisés à charge variable par suivi de la remontée du niveau d'eau dans le piézomètre conformément à la norme Afnor NF-X 30-423 (Type slug test). La frange de matériau testée correspond à la hauteur de la zone crépinée du piézomètre. Dans certains cas, la zone filtrante des piézomètres intéresse également les altérites ce qui permet d'évaluer la perméabilité de ce substratum.

• Essais de surface

Deux appareillages ont été employés lors de la campagne d'essai. Il s'agit du perméamètre de Guelph[®] et de l'infiltromètre simple anneau fermé Persan[®] :

- le perméamètre de Guelph[®] (phot. 7) consiste à réaliser un essai à charge constante dans un forage de petite dimension, réalisé à faible profondeur (frange 0 20 cm/TN). L'essai proprement dit, consiste à suivre l'infiltration à travers la paroi du forage en maintenant un niveau d'eau constant. Cet essai a été réalisé conformément à la norme AFNOR X30-424 ;
- l'infiltromètre simple anneau fermé Persan[®] (phot. 8) consiste à suivre l'infiltration dans le terrain à l'intérieur d'un cylindre fiché dans le sol de manière étanche. L'infiltration à travers la surface du sol est mesurée en maintenant un niveau d'eau constant dans l'anneau. Cet essai a été réalisé conformément à la norme AFNOR X30-420.



Phot. 7 - Mesure de la perméabilité au perméamètre de Guelph dans la tranche 0-20 cm de la terrasse n° 3.



Phot. 8 - Mesure de la perméabilité à l'infiltromètre Persan dans la tranche 0-5 cm des résidus de traitement.

Résultats et interprétation

• Essais par pompage dans les piézomètres

Les résultats de ces essais de perméabilité sont résumés dans le tableau 2. Ils sont relativement homogènes et compris entre 1.10⁻⁶ m/s et 1.10⁻⁷ m/s à l'exception du piézomètre P32 où la perméabilité atteint 1.10⁻⁵ m/s. Certaines de ces valeurs apparaissent globalement élevées par rapport aux valeurs mesurées en surface (tabl. 3). Ceci peut s'expliquer par la présence de niveaux horizontaux plus perméables dans les résidus de traitement se traduisant par des arrivées d'eau localisées dans les piézomètres après pompage (P37, P32). Une telle observation confirme l'existence d'une anisotropie de perméabilité due au mode de dépôt au cours de l'exploitation (sédimentation). Cette dernière n'est cependant pas généralisée sur l'ensemble du site car l'ensemble des valeurs mesurées reste globalement dans le même ordre de grandeur que celles mesurées lors des essais de surface (tabl. 3). Il s'agit vraisemblablement de lentilles d'extension limitée constituées de résidus de traitement de granulométrie plus grossière.

• Essais de surface

Les résultats des essais réalisés sont résumés dans le tableau 3. Les mesures sont comprises entre 1.10⁻⁸ m/s et 8.10⁻⁵ m/s. Même si elles sont globalement comparables à celles mesurées en profondeur, elles montrent une forte hétérogénéité qui peut s'expliquer en partie par l'effet de croûte superficielle sur les résidus de traitement stratifiés (perméabilités les plus faibles) et la transformation pédologique de la surface dans les zones où la végétalisation est la plus développée (perméabilité forte).

Une cimentation de la surface a pu être observée localement par suite de l'action de la pluie, de la désintégration des particules du sol et de reprécipitations minérales au fil du temps. *A contrario*, les fortes valeurs de perméabilités observées dans les zones couvertes de végétation reflètent un phénomène superficiel et, l'évapotranspiration compense, dans le bilan hydrique, l'infiltration plus élevée dans ces secteurs.

Réf. Piézo	Terrasse	k (m/s)	Zone crépinée
P37	3	4,0E-06	1,3 à 4,7 m de profondeur
P17	1	2,0E-06	1,0 à 4,7 m de profondeur
P21	2	4,0E-07	1,6 à 5 m de profondeur
P31	3	3,0E-07	0,5 à 6 m de profondeur
P32	3	1,0E-05	0,5 à 3,8 m de profondeur
P33	3	1,5E-07	0,5 à 6,2 m de profondeur

Tabl. 2 - Résultats des essais de perméabilité en forage.

Essai	Terrasse	X	Y	k (m/s)	Zone testée
G1	3	9360,00	4060,00	2,0E-06	10 à 20 cm de profondeur
G2	3	9420,00	4030,00	7,7E-05	10 à 20 cm de profondeur
G3	3	9360,00	4020,00	4,7E-05	10 à 20 cm de profondeur
G4	3	9330,00	4120,00	5,9E-08	10 à 20 cm de profondeur
G5	2	9450,00	3980,00	1,2E-06	10 à 20 cm de profondeur
G6	2	9500,00	3980,00	4,3E-07	10 à 20 cm de profondeur
G7	2	9440,00	3920,00	1,9E-07	10 à 20 cm de profondeur
G9	1/tas	9520,00	3640,00	1,3E-08	10 à 20 cm de profondeur
G10	1/tas	9505,00	3620,00	5,8E-08	10 à 20 cm de profondeur
G11	1/tas	9495,00	3645,00	5,5E-08	10 à 20 cm de profondeur
l1	2	9442,00	3920,00	7,0E-07	Surface décapée

Tabl. 3 - Résultats des essais de perméabilité en surface.

Mesures RMP

Des tests ont été effectués à l'aide de la RMP pour évaluer *in situ* les perméabilités des différents niveaux identifiés sur le site par cette même méthode. Ces tests ont été effectués selon le schéma présenté en annexe 1: 1 sondage sur la terrasse 1 et 3 sondages sur les terrasses 2 et 3. Pour mémoire, nous rappelons que les mesures RMP avaient fait apparaître trois formations sur la base de leurs caractéristiques RMP :

- les résidus de traitement et sols ;
- les altérites au sein desquelles il est possible de distinguer deux types principaux.

Les résultats obtenus avec cette méthode sont présentés ici uniquement à titre de comparaison avec les mesures effectuées selon des méthodes traditionnelles et qui sont décrites dans le paragraphe précédent.

Cette comparaison est présentée sur la figure 6.

Les perméabilités RMP évaluées pour les résidus de traitement et les sols apparaissent globalement supérieures aux perméabilités déterminées par les essais de surface. À noter toutefois deux valeurs obtenues par les essais de surface qui s'inscrivent dans la gamme des perméabilités mesurées par RMP, mais qui sont vraisemblablement faussées par la présence de végétation responsable d'une augmentation de la perméabilité de surface. Les mesures RMP s'inscrivent par ailleurs dans la gamme des plus fortes valeurs mesurées par les essais de pompage dans les piézomètres.

Ces comparaisons doivent toutefois être considérées avec beaucoup de réserve. Ainsi, les essais de surface ne concernent que de très faibles volumes (quelques dizaines de

centimètres de profondeur) et ne doivent pas être comparés directement aux mesures RMP qui portent sur quelques dizaines de mètres de profondeur.

Les essais en piézomètres qui permettent d'accéder à des profondeurs comprises entre 5 et 10 m apparaissent plus appropriés pour établir une comparaison avec les mesures RMP. Cette comparaison serait encore améliorée en diminuant les profondeurs d'investigation des sondages RMP. Cela impliquerait des sondages RMP réalisés avec des antennes de taille réduite (carré de 20 m de côté). Ces derniers seraient alors plus adaptés pour définir au mieux les caractéristiques des résidus de traitement et sols.

À titre indicatif, les perméabilités RMP évaluées pour les altérites (qui ne bénéficient pas d'essais de perméabilité) sont également présentées sur la figure 6. Pour les altérites de type 1, elles sont d'un ordre de grandeur supérieures aux perméabilités RMP évaluées pour les résidus de traitement et sols.



Fig. 6 - Comparaison des déterminations de perméabilité par essais RMP, essais de surface et essais en piézomètres.

b) Mesure des profils de teneur en eau

Cinq sondes humilogs ont été placées au sommet du terril (à environ 1 m du forage H1) à des profondeurs respectives de 0,5 m, 1m, 1,5 m, 2 m et 3 m, le but étant de suivre l'évolution de la teneur en eau du terril. L'évolution de ce paramètre a été suivie pendant 238 jours (11/12/1998 au 07/08/1999) avec un pas de temps de 2 h. Les données ont été acquises sur une station d'acquisition OSIRIS.

Les résultats sont présentés sur la figure 7. Globalement la teneur en eau (massique) sur les trois premiers mètres du terril varie entre 16 % et 32 % avec des teneurs croissantes entre 0,5 m et 2 m. Ces valeurs sont en accord avec les mesures effectuées au laboratoire. Ces profils montrent par ailleurs que l'amplitude des variations reste faible au delà de la profondeur de 1,5 m et sur la période de l'année considérée. Ces faibles variations sont en accord avec les faibles perméabilités des résidus de traitement du terril mesurées sur site et au laboratoire, ne permettant pas une circulation rapide de l'eau au sein du matériau. Pour les horizons superficiels, les amplitudes de variation des teneurs en eau observées semblent plus importantes.

Toute comparaison directe avec l'historique de pluviométrie reste toutefois impossible car des problèmes techniques ont altéré le fonctionnement des différents pluviomètres installés sur le site, ce qui a interdit tout enregistrement précis de l'historique des pluviométries au droit du site.



Fig. 7 - Évolution des teneurs en eau massique du terril à différentes profondeurs.

c) La densité et les teneurs en eau

Les résultats de ces mesures ne sont présentés ici qu'à titre indicatif, ces derniers n'ayant pu être retenus pour la modélisation hydrodynamique du fait de très probables artefacts analytiques.

Les mesures de densité et de teneurs en eau ont été réalisées sur des échantillons de résidus de traitement prélevés dans le terril et les terrasses 1 et 2. Le rapport détaillé de ces mesures est présenté en annexe II.

Le poids volumique sec mesurée sur le terril varie entre 1,36 g/cm³ et 1,44 g/cm³ (tabl. 4). Le degré de saturation à la surface du terril est faible au niveau du tas à cause de l'évaporation (état hydrique correspondant à un mois de juillet) mais proche de la saturation dans la terrasse 2 (nappe sub-affleurante à environ 0,05 m de la surface).

Échantillon	Teneur en eau volumique initiale (%)	Poids volumique sec g/cm ³	Degré de saturation (%)	
Terril	21	1,4	44,5	
Terrasse 1	29,37	1,36	60,3	
Terrasse 2	42,76	1,44	93,6	

Tabl. 4 - Résultats des mesures de densité.

À saturation, les mesures aboutissent à une valeur de teneur en eau volumique du terril particulièrement élevée : 48,7 %. Cette valeur correspond à la porosité totale du matériau. Les pourcentages mesurés de teneur en eau résiduelle sont par ailleurs très faibles puisqu'ils sont inférieurs à 1 %. Compte tenu de la nature du matériau étudié qui s'avère particulièrement thixotropique et qui présente une faible cohérence mécanique, ces résultats apparaissent ici peu réalistes. Il est tout à fait vraisemblable que ces valeurs, pour le moins surprenantes, soient liées à un artéfact analytique dû à la déstructuration du prélèvement lors de la mesure. De ce fait, les valeurs de porosité, de teneur en eau et de densité obtenues dans le cadre de ces mesures de laboratoire ne serons pas retenues pour la modélisation hydrodynamique. On leur préférera des données extraites de la littérature (Castany 1981, Carsel *et al.,* 1988).

d) Les propriétés de rétention d'eau du terril

Des échantillons du terril ont été prélevés lors de la campagne de mesure réalisée en juillet 2001. La relation entre la pression de l'eau et la teneur en eau (courbe de rétention du terril) a été déterminée au laboratoire. Le rapport d'essais est donné en annexe II.

Cette courbe a été déterminée sur une gamme de succion assez large variant entre pF 6,6 et pF 1 (pF est le potentiel de l'énergie libre) en utilisant différentes méthodes pour imposer la succion (dessiccateurs à solution saline saturée, plaque tensiométrique et la méthode osmotique). La courbe de rétention du terril est présentée sur la figure 8. Elle permet de caractériser l'écoulement à l'état non saturé du terril, elle sera ensuite ajustée par une loi de rétention dont les paramètres seront intégrés dans le modèle hydrodynamique.

6.2.3. Conclusions

Les caractérisations hydrogéologiques ont permis de suivre les variations de niveau piézométrique sur l'ensemble du site et sur deux cycles annuels.

Des mesures de laboratoire ont par ailleurs été entreprises pour la détermination de paramètres tels que porosité, teneurs en eau et densité. Les valeurs obtenues apparaissent toutefois peu réalistes compte tenu du matériau étudié. L'existence très probable d'artefacts analytiques dus à la nature de ce matériau (thixotropique et faible cohérence mécanique) nous a donc conduit à ne pas retenir ces valeurs pour la modèlisation hydrodynamique.



Fig. 8 - Courbe de rétention du terril (relation teneur en eau - pression négative de l'eau).

Ces déterminations ont aussi permis d'établir la courbe succion/teneur en eau qui va permettre le calcul des paramètres relatifs aux lois de retention/perméabilité utilisées dans le modèle hydrodynamique.

Une comparaison a par ailleurs été effectuée entre les mesures de perméabilité acquises par RMP et par les méthodes de mesures traditionnelles (tests en piézomètres et essais de surface). Compte tenu des épaisseurs de résidus de traitement mise en jeu, qui sont souvent inférieures ou de l'ordre de la dizaine de mètres pour les terrasses 2 et 3, les données de perméabilité obtenues pour ces résidus par les tests de pompage ou par les mesure de surface apparaissent ici plus appropriées que les données RMP qui intègrent une profondeur d'investigation de plusieurs dizaines de mètres. Pour la suite des travaux, nous retiendrons donc plutôt les ordres de grandeurs obtenus lors des tests de pompage et lors des essais de surface.

6.3. CARACTÉRISATIONS GÉOCHIMIQUES

6.3.1. Matériels et méthodes

a) Méthodes de prélèvement

Les prélèvements ont été réalisés en 1998-1999 à l'aide d'un tube plongeur après vidange (tube plastique muni d'une soupape à bille). Quelques piézomètres ont été étudiés avant et après vidange pour évaluer les variations éventuelles. Suite à

l'installation du nouveau réseau de piézomètres, les prélèvements ont été réalisés grâce à une pompe péristaltique directement au niveau de la zone crépinée des piézomètres. Cette technique permet de limiter la perturbation de la colonne d'eau et d'accéder aux eaux plus profondes.

À chaque campagne de prélèvement le même schéma d'acquisition de données est suivi.

Après mesure du niveau piézométrique, les paramètres pH, Eh, conductivité et température sont mesurés, *in situ*. Les eaux sont ensuite filtrées à 0,1µm sous azote (filtration aisée). Pour les eaux de pH compris entre 5 et 7,5, l'alcalinité est titrée sur site selon la méthode de Gran. La séparation des espèces As(III)/As(V) est également réalisée sur site pour l'ensemble des eaux. Environ 100 cc (non acidifié) ont été réservés pour le dosage des anions et 100 cc pour celui des cations et des traces après acidification par HNO₃ concentré (pH < 2). Les flacons utilisés pour ces prélèvements sont en polyéthylène. 60 cc ont été conservés en flacon de verre et acidifié avec H₂SO₄ (pH < 2) pour le dosage du carbone organique dissout.

Près de 133 analyses ont été réalisées sur les eaux collectées dans la période 1998/1999 et 104 sur les eaux collectées en 2000 et 2001.

b) Influence de la vidange des piézomètres

La vidange systématique de tous les piézomètres avant prélèvement s'est avérée impossible. En effet, au niveau de la terrasse 1, la faible perméabilité du matériau, ne permet pas le pompage des piézomètres (problème de désamorçage de la pompe). Une vidange manuelle se traduit quant à elle par des temps de rééquilibrage très longs (de l'ordre de plusieurs jours).

L'influence de la vidange sur la chimie de l'eau n'a pu être évaluée que sur quelques points (sur les points P20, P36, P37, P38 et P25; fig. 9). Elle ne semble pas avoir d'impact significatif sur la plupart des paramètres physico-chimiques qui n'enregistrent pas de fortes variations après la vidange : en moyenne une variation de 0,24 unité pH, 70 mV pour le Eh et 134 μ S/cm pour la conductivité.

À noter quand même pour les piézomètres P20 et P36, quelques variations de composition liées à la vidange. Pour P20 qui représente le piézomètre le plus acide, ces variations se marquent au niveau de la conductivité mais les écarts observés ne semblent toutefois pas obéir à une réelle cohérence, puisqu'ils peuvent s'avérer tantôt positifs, tantôts négatifs par rapport à la valeur de référence mesurée avant vidange (fig. 9). Pour le piézomètre P36, la vidange semble entraîner une élévation systématique de la conductivité et du pH ainsi qu'une baisse du Eh (fig. 9). Elle semble aussi induire des variations assez marquées des concentrations en fer et en arsenic et, dans une moindre mesure, en Cl, Na, SiO₂ (non représentées sur la figure 9).

À l'exception de ces deux piézomètres, ces essais montrent globalement que la vidange préalable au prélèvement ne semble pas impliquer de grosses variations au niveau de la chimie de la phase aqueuse. Ceci nous a donc conduit à retenir les mesures effectuées sur l'ensemble des piézomètres, même pour ceux qui n'ont pu être

vidangés préalablement au prélèvement. Une vidange systématique a toutefois été réalisée chaque fois que cela était possible. Ceci s'applique tout particulièrement pour les piézomètres P10, P20, P21, P25, P32, P36, P37 et P38.



Fig. 9 - Influence du prélèvement à la soupape à bille sans vidange (nv) et après vidange (v) sur les paramètres pH, Eh et conductivité.

> <

P37

P36

> <

> P25

P38

> <

0

<

P20

c) Suivi de la spéciation sur site

As(III)/As(V)

Pour des eaux présentant un pH compris entre 3 et 9, la différence de valence entre l'arsenic III (forme neutre $H_3AsO_3^{0}$) et l'arsenic V (anions $H_2AsO_4^{-}$ et $HAsO_4^{-2}$) peut être mise à profit pour séparer les deux valences sur une résine échangeuse d'ions. La résine retient les espèces chargées négativement As(V) alors que les espèces As(III), neutres, resteront en solution. La méthode est adaptée de Ficklin (1983), et Criaud et Fouillac (1989).

Un protocole expérimental a été mis au point de manière à pouvoir réaliser directement cette séparation à partir d'une seringue. L'analyse des fractions As(III) et As(V) est réalisée en spectroscopie d'absorption atomique (four) et comparée à celle de l'arsenic total, dosé par la même technique.

Espèces du fer et du soufre

Le fer ferreux est dosé en colorimétrie à 510 nm avec un spectrocolorimètre de terrain Merck LMC-System, après formation d'un ion complexe rouge stable par ajout de phénantroline (dosage Fe(II)).

La détermination des sulfites (SO₃²⁻) est réalisée par spectrocolorimétrie à 470 nm à l'aide du test 90 Nanocolor Macherey-Nagel après ajout d'iodate de potassium/iodure de potassium. Le spectrocolorimètre utilisé est un Merck LMC-System qui a été étalonné spécifiquement. Le complexe formé est très stable, on peut faire l'analyse plusieurs heures après la réaction colorée (la stabilité du complexe a été vérifiée sur plusieurs jours).

d) Analyses chimiques des eaux au laboratoire

Anions, cations, traces

Les éléments majeurs et traces ont été analysés au laboratoire du BRGM sur l'ensemble des prélèvements. Le nombre et la liste des éléments dosés ont été optimisés sur la base d'une première série d'analyses exhaustives couvrant une large gamme d'éléments chimiques (tabl. 5).

La présence d'arsenic interfère avec l'analyse des phosphates d'où la mise en œuvre de deux méthodes distinctes pour doser ces derniers. En présence d'arsenic la limite de détection des phosphates passe de 0,1 à 1 mg/L.

L'arsenic total a été dosé par ICP/MS dans tous les échantillons. Des dosages par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ont été par ailleurs effectués systématiquement pour tous les points (sauf le puits et la rivière) sur trois aliquotes issus de la séparation sur résine (As(III), As(V), As total). L'écart systématique observé lors du dosage de l'arsenic total par les deux techniques, ICP/MS et AAS témoigne d'une surestimation systématique de l'analyse par ICP/MS comparée à celle par SAA. Dans ce travail, nous baserons l'ensemble de l'interprétation sur les analyses SAA.

	Élément	Méthode	Limite détection
Anions	F	potentiométrie	0,1 ppm
	CI, NO ₃ , SO ₄	chromatographie ionique	0,1 ppm
	NO ₂		0,01 ppm
	Orthophosphate	chromatographie ionique et colorimétrie	0,1 et 1
Cations	Ca, K, Mg, Na, SiO ₂	ICP AES	0,1 ppm
	Fe	ICP AES	0,02 ppm
	NH ₄	colorimétrie	0,1 ppm
Carbone	COD	infrarouge	0,5 ppm
Traces	As	ICP/MS et SAA	10 ppb
	Al(30), Ba(5), Cd(2), Cu(2), Mn(5), Ni(5), Pb(2), Zn(5)	ICP/MS	En (ppb) pour chaque élément

Tabl. 5 - Techniques analytiques mises en œuvre et limite de détection.

b) Séparation As(III) et As(V)

La qualité de la séparation As(III) et As(V) est évaluée par la relation : $[As_{total} - (As(III) + As(V))]/As_{total} *100 (fig. 10)$. Compte tenu des erreurs expérimentales, le bilan d'arsenic apparaît satisfaisant (< 10 %) pour des teneurs supérieures à 5 mg/L. En deçà, des erreurs plus élevées sont mises à jour sur quelques points (< 25 %).



As (mg/L)

Fig. 10 - Efficacité de la séparation As(III) et As(V) sur résine (données 1998-1999) ; AsT : représente la teneur en arsenic total.

Une erreur systématique (18-90 %) est notamment mise en évidence pour les eaux du piézomètre P20 (pH 3,5-3,8). Ceci traduit le fait qu'une grande partie de l'arsenic reste adsorbé sur la résine. Un essai de seconde désorption de As(V) a été tenté mais sans réelle amélioration. L'erreur systématique observée au niveau du piézomètre P20 reste pour, l'instant, sans explication. En comparaison, les eaux du piézomètre P10, également acides et présentant des teneurs en arsenic totale voisines de P20 présentent des erreurs bien moindres (< 5 %).

e) Calculs thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés à l'aide des codes de calcul géochimique EQ3NR (Wolery, 1992) et PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999). Ils ont été effectués sur la base des analyses chimiques effectuées sur les eaux prélevées dans les différents piéziomètres, en intégrant notamment les mesures des différents couples redox analysés. Pour chacun des types d'eau considérés, ces calculs ont permis de déterminer la spéciation en phase aqueuse ainsi que les Indices de Saturation (IS) de ces eaux par rapport aux principaux minéraux du système.

La base de données thermodynamiques utilisée pour l'ensemble de ces calculs est la base data0.com modifiée d'après la compilation critique de Gaskova *et al.* (2001). Cette compilation a porté sur certaines espèces aqueuses, certains complexes de surface avec les oxyhydroxydes de fer et certains minéraux de l'arsenic.

6.3.2. Résultats et interprétations

a) Évolution de la composition chimique des eaux en fonction du temps

La base de données établie suite au suivi hydrogéochimique permet d'appréhender, sur la période considérée, l'évolution de la composition chimique des eaux en fonction du temps. Comme nous l'avons déjà signalé (c.f. 6.1), compte tenu du grand nombre de points de prélèvements implantés sur le site, il ne nous a pas été possible de réaliser un suivi systématique de tous les piézomètres sur chaque campagne. Seuls quelques points ont fait l'objet d'un suivi chimique régulier et complet sur toute la période de mesure (piézomètres H1, P20, P36, P37, P38, bougies poreuses et puits de référence).

Ce suivi montre que pour des points de prélèvement tels que le puits de référence ou le piézomètre H1, les variations de composition chimique observées en fonction du temps restent globalement limitées (fig. 11a). À l'image des variations de niveaux piézomètriques constatées pour ces deux entités (cf. 6.2.1), cette absence de fluctuations temporelles de la composition chimique peut être imputable à l'inertie de réponse de ces deux ouvrages, entraînant une forte atténuation des variations de composition chimique.

Pour la plupart des autres points de mesure, on observe des valeurs de Eh plus élevées entre février et mai. Pour certains piézomètres comme P38, un deuxième pic de Eh, d'ampleur plus limitée apparaît également d'octobre à décembre (fig. 11b). Ces variations peuvent être imputées à un lessivage plus intense des résidus de traitement par des eaux de surface lors des périodes pluvieuses. Ce lessivage va alors entraîner une augmentation du potentiel redox qui, dans certains cas (piézomètres à faibles potentiel redox), va se traduire par une chute des teneurs en arsenic dissous. L'arsenic initialement mobile dans les piézomètres à faible potentiel redox pourra en effet être piégé par la précipitation d'oxyhydroxydes de fer liée à l'augmentation du potentiel redox. Ces périodes de lessivage peuvent aussi s'accompagner d'un apport de fines et de colloïdes riches en fer et arsenic.



Fig. 11 - Évolution temporelle des teneurs en arsenic dans H1 (a), évolution du Eh dans P38 (b) et évolution des sulfates dans P20 (c) et P38 (d).

Pour certains piézomètres, des pics de teneurs en sulfates sont souvent observés dans la période août-décembre (fig. 11c et 11d), avec parfois un deuxième pic sur la période février-mai (fig. 11d). Là encore, ils peuvent être considérés comme le reflet de périodes de lessivage et d'altération plus intenses.

Outre ces pics de concentration qui peuvent durer plusieurs mois, il est également possible d'observer localement des pics de concentration beaucoup plus limités dans le temps et qui sont attribuables à des effets de « chasse » faisant suite à un fort épisode pluvieux. À noter que ces effets de « chasse » avaient déjà été constatés par Roussel (1998), notamment pour l'arsenic.

b) Caractéristiques physico-chimiques des eaux

pH/Eh, conductivité, alcalinité

Les 133 prélèvements d'eaux analysés sur la période 1998-1999 présentent des caractéristiques chimiques contrastées avec des pH compris entre 3 et 7,6 (tabl. 6, fig. 12, 13).

	Eaux d	lu site (1	l 20 analyses)	Puits (10)	Riv. (3)
	min.	max.	moy		
pН	2,98	7,63		5,75-6,21	6,89-7,19
Eh (mV)	12	765		388-535	273-540
C (µS/cm)	92	4520	1267	179-245	109-116
Alcalinité (meq/L)	0,0	6,43	2,70	0,32-0,64	
Eléments majeurs (mg/L)			moyenne	moyenne
Са	5,1	965	210,6	11,4	6,9
Mg	1,3	433	56,7	3,7	3,4
Na	1,3	252	35	10,2	8,1
К	0,6	96,6	12,9	10,6	1,6
SiO ₂	9,2	139	31,1	14,9	14,4
SO ₄ (S total)	8,8	3130	755,3	42,5	6,6
CI	0,9	12,7	5,3	4,5	9,1
NH ₄	< 0,1	9,5	1,6	< 0,1	n.m.
PO ₄	< 0,1	11,2	0,1	< 0,1	< 0,1
F	< 0,1	5,3	0,7	< 0,1	< 0,1
NO ₃	< 0,1	5,5	0,33	5,57	8,3
NO ₂	< 0,01	0,24	0,02	< 0,1	< 0,1
DOC	< 0,5	13,1	4,5	1,85	2,9
Al, As, Fe, Mn (mg/L	.), autres	(µg/L),			
Al	< 0,03	101	2,45	< 0,03	< 0,03
As	0,05	95	22,53	0,01	0,02
Ва	5	425	43	72	28
Cd	< 2	18	1,5	< 2	< 2
Cu	< 2	1250	34	6	< 2
Fe	0,03	141	24,15	0,02	0,12
Mn	0,038	40	5,62	0,002	0,03
Ni	< 5	1006	137	3	< 5
Pb	< 2	8	0,9	< 2	< 2
Zn	< 5	7183	417	34	8
Spéciation					
As(III)	<0,01	83,00	18,60		
As(V)	<0,01	20,21	4,01		
As(III)/(V)		21,7	4,5		
SO ₃ (mg/L)	<	107,8	30,5		
S(IV)/S(VI) molaire		0,7	0,06		
Fe(II) (mg/L)	<	6,3	1,4		
Fe (II)/(III)		0,5	0,07		

Tabl. 6 - Compositions des eaux prélevées sur le site, dans le puits (cour de l'usine) et la rivière : période 1998-1999 (133 analyses).



Remarque : la faible valeur de pH mesurée pour P32 (3.7) reste à considérer avec précaution car plusieurs mesures effectuées en 2000 sur ce même piézomètre montrent des pH compris entre 5 et 6. Cette faible valeur peut vraisemblablement être attribuée à un problème de mesure.

Fig. 12 - Cartographie chimique moyenne du pH (valeurs moyennes calculées sur plusieurs campagnes de mesures).

Les eaux les plus acides et oxydées (pH 2,98; Eh 760 mV) sont essentiellement rencontrées dans les niveaux superficiels, notamment dans les piézomètres P20 (zone marécageuse), P10, P18, P32 ainsi que dans les lysimètres installés en haut du tas. Les eaux présentant les pH les plus élevés (supérieurs à 7) et les plus faibles Eh (compris entre 0 et 150 mV) sont surtout trouvées à la base des résidus de traitement, essentiellement dans le piézomètre H1. Les autres types d'eaux évoluent entre ces deux pôles pH/Eh, reflétant des conditions de mélange entre eaux oxydées et eaux circulant en milieu confiné.



Fig. 13 - Évolution Eh/pH.

Pour l'ensemble des piézomètres, les eaux sont relativement chargées avec des conductivités allant jusqu'à 4 500 μ S/cm dans les bougies poreuses et dans le piézomètre H1 (fig. 14a). À l'inverse, les eaux prélevées dans le puits, la rivière et les lysimètres, apparaissent beaucoup moins chargées avec des conductivités inférieures à 500 μ S/cm.

Pour les eaux de pH compris entre 6 et 7,5, les alcalinités mesurées se répartissent selon une large gamme de valeurs qui s'échelonnent entre 0 et 6,5 meq/L. Les plus fortes alcalinités sont mesurées dans les piézomètres P36 et P37 ainsi que dans les bougies poreuses (fig. 14b).



Fig. 14a-b - Conductivité et alcalinité en fonction du pH des eaux (mêmes légendes que la figure 13).

Éléments majeurs

Afin de mieux visualiser les différentes compositions chimiques identifiées sur le site, les concentrations en éléments majeurs mesurées à l'issue des différentes campagnes de terrain ont été reportées sur des diagrammes de Piper. Pour faciliter la lecture de ces diagrammes, nous n'avons reporté que les points de mesure qui nous paraissaient les plus représentatifs pour chaque piézomètre (fig. 15).

Ces diagrammes permettent de distinguer les eaux collectées au niveau des différents types de points de prélèvement (puits de référence, rivière, lysimètres, piézomètre H1

bougies poreuses et autres piézomètres). Dans l'ensemble, les eaux se traduisent par une relative stabilité de leur teneur en cations (H1, B10, B20, P10, P20). Pour quelques piézomètres, des variations importantes sont par contre constatées au niveau des anions (HCO_3^- et $SO_4^{2^-}$). Elles apparaissent ici directement imputables à de petites variations de pH. Ainsi, pour le piézomètre P37, les pourcentages de sulfates et de bicarbonates évoluent respectivement dans l'intervalle 20-70 % et 25-80 % avec des valeurs de pH qui évoluent entre 6,24 et 6,66.

Les teneurs en chlore et nitrates sont généralement faibles sauf pour les eaux de rivières où le pourcentage Cl+NO₃ avoisine 40 %. De la même manière, les teneurs en sodium et potassium apparaissent peu élevées excepté pour le puits et la rivière où le pourcentage K + Na est globalement compris entre 40 et 50 %.



Fig. 15 - Diagrammes de Piper.

Pour un grand nombre de prélèvements, ces diagrammes mettent en évidence le caractère calco-sulfaté de la plupart des eaux analysées. Les conductivités élevées sont à relier aux fortes teneurs en sulfate et calcium (jusqu'à 3 130 mg/L et 965 mg/L respectivement) et dans une moindre mesure au magnésium (433 mg/L) et au sodium (252 mg/L).

Les fortes teneurs en calcium et sulfates sont observées à la base du tas de résidus de traitement, dans le piézomètre H1 et dans les bougies poreuses. Les piézomètres P10 et P20 se caractérisent aussi par des eaux très sulfatées (fig. 15). Les piézomètres situés sur la terrasse 3 (ex : P36, P37, P38), montrent quant à eux des teneurs en calcium et sulfates globalement plus faibles. Le piézomètre P10 est marqué par un appauvrissement en calcium qui apparaît compensé par un enrichissement en magnésium (fig. 15).



Échelle des ordonnées à droite : correspondances en mg/L

Fig. 16 - Corrélation entre les teneurs en Ca et en SO_{4.}

La somme des teneurs en calcium et magnésium est corrélée linéairement à celles des sulfates avec une droite de pente 1 (fig. 16).

Au niveau des autres éléments majeurs, on remarque les concentrations en silice et aluminium qui augmentent fortement dans les eaux acides, du fait de la dissolution des alumino-silicates. Les teneurs moyennes observées sont de 31 mg/L pour la silice et 2,45 mg/L pour l'aluminium. Des valeurs extrêmes (139 mg/L pour la silice et 101 mg/L pour l'aluminium) sont observées dans les eaux du piézomètre P10 (pH 2,9).

Les teneurs en F sont relativement élevées dans les bougies poreuses B10 (2,7 mg/L) et dans quelques piézomètres (H1, P13, P14, P15 et P19). Le seuil maximal est observé dans P19 avec une teneur de 5,3 mg/L.

En ce qui concerne la fraction organique dissoute, les eaux apparaissent pour l'essentiel pauvres en matière organique. Les teneurs en carbone organique dissout (< 0,1 μ m) sont comprises entre 0,5-13 mg/L. À noter toutefois pour le piézomètre P33 une valeur de 106 mg/L qui peut être imputée à la présence de l'horizon de sol détecté à la base du dépôt de résidus de traitement.

Fer, arsenic et éléments traces (Pb, Zn, Ni, Cd)

L'arsenic est le polluant majeur présent dans les eaux avec des teneurs comprises entre 0,05 mg/L (6.10⁻⁴ mmole/L) et 95 mg/L (1,26 mmole/L). Les plus fortes valeurs sont le plus souvent mesurées dans le piézomètre H1 et les bougies poreuses B10 (fig. 17). Les teneurs en arsenic décroissent rapidement dans les autres points de prélèvement, plus oxydés, avec des concentrations comprises entre 0,05 et 53 mg/L (concentration moyenne : 10 mg/L). Pour les eaux acides, les concentrations sont comprises entre 0,6 et 10 mg/L (concentration moyenne : 2,8 mg/L).

Les teneurs en fer sont très variables (0,03-141 mg/L), sans corrélation directe avec le pH : les concentrations les plus fortes ont été mesurées dans les bougies poreuses B10 (80 mg/L en moyenne ; pH 6,7). Pour les eaux acides et les eaux prélevées dans le piézomètre H1, les teneurs en fer mesurées sont généralement faibles : inférieures à 50 mg/L.

Malgré une faible teneur dans les résidus de traitement, le manganèse est largement présent dans les eaux avec un maximum de 40 mg/L pour les bougies de la terrasse 2 (B20). Ceci reflète le comportement plus mobile du manganèse par rapport au fer, puisque les teneurs en manganèse sont 100 fois plus faibles que celles du fer dans le terril.

Le cuivre, le nickel et le zinc sont les polluants les plus abondants après l'arsenic (jusqu'à 7,2 mg/L pour Zn). Les teneurs en plomb et cadmium sont faibles sur l'ensemble des piézomètres (< $18 \mu g/L$).

Le cyanure et le mercure ont été uniquement dosés sur trois campagnes d'échantillonnage. Les teneurs de ces deux éléments sont globalement toujours situées sous la limite de détection analytique, à l'exception du piézomètre H1 où le cyanure a été détecté à des teneurs comprises 0,13-0,31 mg/L. Il a par ailleurs été mis en évidence une fois dans P20 (0,01 mg/L) et P37 (0,02 mg/L). Le mercure n'a pour sa part jamais été détecté sur les trois campagnes d'échantillonnage. À noter toutefois que la limite de détection relative à la méthode de dosage utilisée pour cet élément reste élevée (< 0,5 μ g/L).



Fig. 17 - Cartographie chimique moyenne des teneurs en arsenic (valeurs moyennes calculées sur plusieurs campagnes de mesures ; valeurs basées sur les mesures AAS).

Enrichissements par rapport à l'eau du puits

La composition moyenne en éléments majeurs des piézomètres a été comparée à celle de l'eau du puits de référence situé dans la cour de l'usine (fig. 18). Cette comparaison met clairement en évidence l'enrichissement en sulfate des eaux du site. Ce dernier se corrèle à un enrichissement en calcium et magnésium. Un enrichissement en manganèse, arsenic et fer est également observé et apparaît beaucoup plus marqué que l'enrichissement en sulfate. À titre d'exemple, les facteurs d'enrichissement principaux de H1 concernent As (x 6400), Mn (x 1600), Fe (x 490), Ca (x 7) et SO₄ (x 47). Par rapport à la composition moyenne de l'eau du puits, les teneurs mesurées en sortie du terril, dans la rivière Isle sont sensiblement plus élevées pour As (x 1,4), Cl (x 2), Fe (x 7,5) et Mn (x 9,3).

Pour le sodium et le potassium (non représentés sur la figure 18), aucun enrichissement significatif n'a pu être mis en évidence.



NB : l'ordre des points correspond globalement à leur localisation le long d'une ligne N-S partant du terril vers l'Isle (sans échelle).

Fig. 18 - Facteurs d'enrichissement moyen des eaux par rapport à l'analyse moyenne du puits pour As, Fe, Mn, SO₄, Ca, Mg.

Spéciation de As, Fe et S

As(III) est présent dans tous les types d'eaux prélevés sur le site (fig. 19a), avec une large prédominance sur As(V) dans les eaux les plus réduites (prélevées dans le piézomètre H1 et les bougies poreuses B10). Ces eaux présentent les rapports As(III)/As(V) les plus élevés et l'arsenic y est presque totalement présent sous forme d'arsenite As(III) : 85 % de l'arsenic total en moyenne avec As(III)/As(V) = 2,5-10. Dans les conditions de pH observées pour ces eaux, ce résultat est en accord avec la plus grande mobilité de As(III) par rapport à As(V).

Les eaux oxydées présentent également un rapport As(III)/As(V) supérieur à 1 mais avec des teneurs en arsenic total beaucoup plus faibles que les eaux réduites. Dans P37, par exemple, As(III) représente 51 à 91 % de l'arsenic total ((As(III)/As(V) = 1,3-8,9). Le fait que les espèces à As(III) prédominent également dans les eaux les plus oxydées est à relier au piégeage de As(V) par les oxyhydroxydes de fer selon des mécanismes d'adsorption et de coprécipitation (Wilkie et Hering, 1996).

La spéciation du fer est largement en faveur de la forme oxydée (fig. 19b) avec un rapport Fe(II)/Fe(III) de l'ordre de 0,07 dans les eaux à pH > 5. Dans les eaux acides, notamment dans P20, les teneurs en Fe(II) se situent en dessous des limites de détection. Les plus fortes concentrations en Fe(II) ont été mises en évidence dans les eaux prélevées dans les bougies poreuses B10 (3,7 mg/L ou 0,067 mmole/L en moyenne).

La spéciation du soufre est également en faveur de la forme oxydée avec cependant des teneurs en sulfites qui restent largement détectables dans les eaux à fortes valeurs de pH et à faible Eh (H1, B10, B20). Dans ces eaux, les teneurs en sulfites peuvent atteindre jusqu'à 107 mg/L (1,33 mmole/L) (fig. 19c) pour de faibles rapports S(IV)/S(VI) (pour H1 et B10 rapports moyens respectivement égaux à 0,06 et 0,04). Les sulfites sont également présents dans les eaux de pH inférieurs avec des rapports S(IV)/S(VI) < 0,1. Un point fait exception : le piézomètre P37 avec des rapports compris entre 0 et 1,2.

Les calculs de spéciation effectués avec le code géochimique EQ3/6 sur les principaux types d'eaux montrent que les espèces aqueuses dominantes de As(III) correspondent à As(OH)3(aq), celles de As(V) à FeAsO4(aq) et Fe(AsO4)2---. Les principales espèces aqueuses de S(IV) correspondent à SO3-- ou HSO3-, celles de S(VI) à SO4--. Pour le fer, ces calculs montrent que l'espèce principale de Fe(II) est Fe2+ et que le Fe(III) se réparti selon cinq espèces dont l'ordre d'importance dépend du type d'eaux considéré (tabl. 7).





Échelle des ordonnées à droite : correspondances en mg/L

Fig. 19 - a) As total et As(III) (AAS), b) Fe total (ICP) et Fe(II) (colorimétrie), c) S total (IC) et SO₃(colorimétrie en fonction du pH des eaux).

		Eau acide		Eau intermédiaire		Eau réduite	
	Espèces	Eh 488 mV		Eh 219 mV		Eh 67 mV	
	aqueuses	рН	3,71	pH	5,76	pH	7,31
-		Molalité	%	Molalité	%	Molalité	%
Са	Ca ⁺⁺	4,5E-03	78,5	2,2E-03	84,3	1,4E-02	87,6
Fell	CaSO₄(aq)	1,2E-03	21,5	3,8E-04	14,7	1,8E-03	11,4
	Fe ⁺⁺ FeHCO ₃ ⁺			3,1E-05 1,6E-05	57,9 28,7	6,0E-06 2,8E-06	59,7 28,1
Felll	FeSO ₄ (aq)			7,2E-06	13,3	1,0E-06	10,2
	Fe(AsO ₄) ₂ Fe(OH) ₃ (aq) Fe(OH) ₂ ⁺	4,6E-05	37,2	- 2,0E-04 8,5E-04	- 18,1 76,8	8,6E-05 4,7E-05 7,4E-06	60,7 33,2 5,2
Acill	FeAsO₄(aq) FeOH ⁺⁺	2,8E-05 4,5E-05	22,6 36,4	4,9E-05	4,4	-	-
ASIII	As(OH)₃(aq) H₂AsO₃ ⁻	8,0E-06 -	100,0 -	2,9E-04 -	100,0 -	1,0E-03 1,2E-05	98,9 1,1
AsV	H₂AsO₄ ⁻	7,4E-07	2,4	-	-	-	-
	FeAsO ₄ (aq) Fe(AsO ₄)2 AsO ₃ F	2,8E-05 - -	91,2 - -	4,9E-05 - -	98,9 - -	- 8,6E-05 1,1E-05	- 91,9 5,9
SIV	FeHAsO ₄ +	1,7E-06	5,5				
SVI	SO3 HSO3 ⁻			1,6E-05 2,6E-04	5,6 94,4	8,8E-04 2,0E-04	81,3 18,7
	SO₄⁻ CaSO₄(aq) MgSO₄(aq)	8,2E-03 1,2E-03 1,3E-03	74,2 11,2 11,9	3,8E-03 3,8E-04 2,4E-04	84,7 8,4 5,2	1,7E-02 1,8E-03 -	87,9 9,5 -

Tabl. 7 - Spéciation aqueuse de quelques eaux.

Calcul des potentiels redox

L'exploitation des mesures effectuées au niveau des couples redox As(III)/As(V), Fe(II)/Fe(III), S(IV)/S(VI) et N(III)/N(V) a permis de calculer les potentiels redox d'équilibre supposés à partir de chacun de ces couples (Lassin et Azaroual, 2000 ; Baranger *et al.* 2002). Les données prises en compte reflètent les variations temporelles (10 analyses par point environ) et spatiales (du terril vers la rivière) des conditions d'oxydoréduction présentes sur le site. Les résultats de ces calculs sont reportés sur la figure 20. Ils montrent entre autre que les Eh calculés suivent la même tendance que le Eh mesuré.



Les symboles ouverts représentent les valeurs moyennes des variations saisonnières.

Fig. 20 - Potentiels redox mesurés, calculés et théoriques, sur 7 points de prélèvement depuis le terril vers la rivière (selon un profil NNW-SSE).

À partir du tas de résidus de traitement (piézomètre H1), les eaux deviennent progressivement oxydées jusqu'à la zone marécageuse de la terrasse 2 (piézomètre P20) où l'oxydation est maximale. Les valeurs mesurés de Eh décroissent ensuite en aval du piézomètre P20 (P36 and P37) pour augmenter à nouveau légèrement près de la rivière (P38).

L'absence d'égalité entre les valeurs de Eh indiquent aussi que le système n'a pas atteint l'équilibre redox. Il s'agit là d'une observation classique pour des systèmes géochimiques de surface (Michard, 1969). Ces systèmes sont, la plupart du temps, soumis à des variations de flux, de température, de pression partielles de gaz qui tendent à maintenir le déséquilibre redox. Ce déséquilibre est de plus en plus décrit dans des systèmes anthropiques, notamment en environnement minier (Nordstrom and Alpers, 1999).

L'observation de la figure 20 montre par ailleurs que le Eh mesuré est compris entre les Eh calculés pour les couples As(III)/As(V) et Fe(II)/Fe(III), ce qui semble indiquer que le système est globalement contrôlé par les couples de l'arsenic et du fer. Pour les points de mesure considérés, ce résultat indique aussi que l'adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer, qui est une réaction susceptible de modifier les rapports A(III)/As(V) (adsorption préférentielle de As(V) par rapport à As(III)), ne semblent pas

interférer de manière significative sur l'équilibre redox de l'arsenic dans la phase aqueuse.

Calcul des Index de Saturation

L 'élaboration d'un profil fictif construit en reportant les points de mesure par ordre de pH décroissant (et donc de Eh croissant), permet de distinguer l'existence de cinq zones principales de pH et Eh (fig. 21). Chacune de ces zones peut être considérées comme le reflet d'un état quasi-stationnaire d'un chemin réactionnel donné.



Le profil a été élaboré sur la base de 237 analyses d'eaux correspondant à des prélèvements effectuées sur une période d'environ trois ans.



Les calculs thermodynamiques, effectués sur l'ensemble des points de mesures, permettent de définir l'état de saturation des différents types d'eaux prélevés sur le site vis à vis des minéraux réellement observés ou susceptibles d'être présents au sein des résidus de traitement (calcite, gypse, Fe(OH)₃(am), Al(OH)₃(am), scorodite, rhodocrosite, jarosite... c.f. 7.2.1.1) (fig. 22).



Fig. 22 - Calcul des Index de Saturation (IS) des minéraux susceptibles de précipiter au sein des résidus de traitement : jarosite-K (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), jarosite-Na (NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆), rhodochrosite (MnCO₃), barite (BaSO₄), alunite (KAI₃(OH)₆(SO₄)₂), calcite (CaCO₃), et scorodite (FeAsO₄ : 2H₂O).

La première observation concerne la silice qui est très proche de l'équilibre thermodynamique vis-à-vis des eaux considérées, sur une large gamme de pH comprise entre 3 et 7.

Dans la gamme de pH 3-3,7, ces eaux apparaissent également proches de l'équilibre avec la jarosite-Na, la scorodite et la barytine. Elles sont par contre sous saturées par rapport au gypse, calcite, rhodochrosite, $Fe(OH)_3(am)$, alunite et BaHAsO₄:H₂O (IS non reportés car < -3).

Pour la zone de pH comprise entre 5 et 5,5, les eaux apparaissent proches de l'équilibre thermodynamique avec la scorodite, la barytine et Al(OH)₃(am). Elles montrent une légère sursaturation par rapport à l'alunite. En revanche, elles demeurent sous saturées par rapport au gypse, calcite, rhodochrosite, $Fe(OH)_3(am)$ et BaHAsO₄ : H₂O (IS non reportés car < -3).

Pour les pH compris entre 5,5 et 6,2, les eaux tendent vers l'équilibre thermodynamique ou la sursaturation vis-à-vis de la scorodite, la barytine, l'Al(OH)₃(am), le Fe(OH)₃(am), l'alunite ainsi que la jarosite-(Na-K) qui peut localement présenter de fortes valeurs de IS. Ces eaux sont sous-saturées par rapport au gypse, calcite, rhodochrosite et BaHAsO₄ : H₂O.

Dans la gamme de pH comprise entre 6,2 et 7, les eaux sont globalement proches de l'équilibre, voir sursaturées par rapport à la scorodite, l'alunite, $AI(OH)_3(am)$, $Fe(OH)_3(am)$ et la jarosite-(Na-K) qui peut là encore atteindre de fortes valeurs de IS. Pour $Fe(OH)_3(am)$, elles présentent un IS plus élevé que pour la gamme de pH précédente. Ces eaux sont sous-saturées par rapport au gypse, calcite, rhodochrosite et BaHAsO₄ : H₂O.

Dans la gamme de pH > 7, les eaux apparaissent proche de l'équilibre pour la plupart des minéraux considérés. Elles apparaissent même légèrement sur-saturées par rapport à des minéraux tels que la barytine, la jarosite-K et $Fe(OH)_3(am)$).

c) Évolution des eaux suite aux travaux de réaménagement

Les données obtenues au cours du suivi de 2000 sont synthétisées dans cette partie. Comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe 6.1, elles n'ont pas fait l'objet d'une interprétation fine comme celles acquises sur la période 1998-1999. Nous avons malgré tout jugé bon de discuter quelques points importants. Nous rappelons que ce deuxième jeu de données a été acquis afin d'enregistrer d'éventuels évolutions hydrogéochimiques induites par le réaménagement du site. Il permet de disposer ainsi d'une suite continue de données intégrant l'effet de la mise en place de cette étape de réaménagement.

Évolution générale

Les 104 prélèvements d'eaux échantillonnées et analysées en 2000 et 2001 présentent globalement les même caractéristiques physico-chimiques générales que les échantillons prélevés sur la période 1998-1999 (tabl. 6 à 8). À noter cependant quelques anomalies ponctuelles telles que la valeur de 67 enregistrée pour le rapport As(III)/As(V) en octobre 2000 dans le piézomètre P31.

La comparaison des moyennes de concentrations des éléments majeurs par rapport aux eaux non polluées du puits (fig. 23) montre le même type d'enrichissement que celui qui a été observé sur les données acquises sur 1998-1999 : enrichissement des eaux en sulfates, calcium, magnésium, manganèse et arsenic. L'enrichissement en fer apparaît ici cependant légèrement moins marqué.

	Eaux du site (93 analyses)		te (93 analyses)	Puits (8)	Riv. (3)
	min.	max.	moy		
рН	3,06	7,68		5,53-6,32	6,89-7,26
Eh (mV)	59,64	694		313-614	283-474
C (µS/cm)	197	3300	1134	149-242	95-150
Alcalinité (meq/L)	0,00	6,62	1,92	0,33-1,49	0,71-0,73
Eléments majeurs (mg/	/L)			moyenne	moyenne
Ca	7,8	818,0	163,1	12,2	9,0
Mg	4,8	179,0	47,5	4,0	4,1
Na	1,5	144,0	26,0	9,3	8,6
К	1,0	79,4	10,1	11,7	2,6
SiO ₂	6,8	137,4	39,8	15,0	18,9
SO ₄ (S total)	29,9	2491	622,1	39,2	7,8
CI	0,5	14,4	5,4	4,5	10,6
NH ₄	0,1	8,0	1,3	< 0,1	< 0,1
PO ₄	< 0,1	1,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1
F	< 0,1	4,2	0,9	< 0,1	< 0,1
NO ₃	< 0,1	11,4	1,3	< 0,1	7,7
NO ₂	non an	alysé			
DOC	< 0,5	13,4	3,5	1,5	4,5
AI, As, Fe, Mn (mg/L), a	utres (j	ug/L),			
AI	< 0,03	40,60	6,1	< 0,03	0,1
As	0,05	90,80	13,4	0,01	0,03
Ва	5,00	188	36,3	72,0	27,7
Cd	< 2	189	25,3	< 2	< 2
Cu	< 2	298	39,9	< 2	2,0
Fe	0,20	213	30,1	0,2	0,3
Mn	0,09	37	6,7	0,0	0,0
Ni	6,00	556	107,9	0,6	< 5
Pb	< 2	65	8,9	< 2	< 2
Zn	7,00	13319	1586	29,8	8,0
Spéciation					
As(III)	0,02	85,5	12,61		
As(V)	0,03	46,8	2,61		
As(III)/(V)	0,05	67,2	5,88		
SO ₃ (mg/L)	<	107,8	18,19		
S(IV)/S(VI) molaire	0	0,3	0,04		
Fe(II) (mg/L)	<	57,4	1,83		
Fe (II)/(III)	0	0,6	0,08		

Tabl. 8 - Compositions des eaux prélevées sur le site, dans le puits (cour de l'usine)et la rivière en 2000 et 2001 (104 analyses).





Modification du niveau d'eau dans le terril (H1)

Une autre conséquence liée au réaménagement du site concerne le niveau piézométrique enregistrée dans le piézomètre H1. Ce niveau s'élève progressivement au fil des saisons alors que le niveau du puits, pris en référence, reste stable (fig. 24a). La conséquence récente de cette montée d'eau dans le piézomètre H1 est une modification de la chimie de la phase aqueuse prélevée dans ce piézomètre. Au niveau de la figure 24b, cette modification se traduit par l'augmentation des teneurs en calcium (d'environ 700 à 800 mg/L), sulfates (2000 à 2500 mg/L) et magnésium (de 30 à 130 mg/L) et la diminution des teneurs en sodium (de 140 à 50 mg/L). Les teneurs en arsenic restent non affectées par rapport aux données enregistrées sur la période 1998-1999.



Fig. 24 - Évolution de 1998 à 2002 dans le tas (H1) a) du pH et du niveau d'eau.

6.3.3. Conclusions

Les eaux prélevées pour le piézomètre H1 et le puits de référence présentent des compositions chimiques qui restent globalement stables dans le temps. Pour d'autres piézomètres (ex : P20, P38), il est possible d'observer des variations de composition chimique imputable à des périodes de lessivage plus intenses des résidus de traitement liées aux périodes pluvieuses. Des épisodes plus ponctuels se marquent parfois par des variabilités de compositions chimiques imputables à des effets de « chasse » suite à de forts événements pluvieux.

Les eaux prélevées au niveau des résidus de traitement sont relativement chargées (conductivités qui peuvent atteindre 4500 μ S/cm) et apparaissent, pour la plupart, calco-sulfatées.

Elles se caractérisent par des valeurs contrastées de pH et de Eh, comprises entre 3 et 7,6 pour le pH et entre 12 et 765 mV pour le Eh. Ces contrastes physico-chimiques se traduisent au niveau des différents couples redox avec des variations de rapports molaires As(III)/As(V), Fe(II)/Fe(III) et S(IV)/S(VI) qui se corrèlent aux variations du pH et du Eh. Une comparaison entre le Eh mesuré et les Eh calculés à partir de ces différents couples montre que les conditions d'équilibre redox ne sont pas atteintes et que les Eh calculés à partir de Fe(II)/Fe(III) et As(III)/As(V) sont les plus proches du Eh mesuré. Ces deux couples apparaissent donc comme les couples redox majeurs du système étudié.

Les eaux qui présentent le caractère le plus réduit (faibles valeurs de Eh) sont essentiellement localisées à la base du tas de résidus de traitement. Les teneurs en arsenic y sont les plus élevées (jusqu'à 120 mg/L), avec une large prédominance de la forme réduite sur la forme oxydée. Un calcul des Indices de Saturation effectués pour les minéraux observés ou susceptibles de précipiter au niveau des résidus (calcite, gypse, Fe(OH)₃(am), Al(OH)₃(am), scorodite, rhodocrosite, jarosite...) montre que la plupart des eaux sont sous-saturées par rapport au gypse et à la calcite, excepté celles qui présentent des valeurs de pH supérieures ou égales à 7. Ces dernières sont principalement observées à la base du terril (piézomètre H1). Pour les pH compris entre 5,5 et 7, les eaux apparaissent sursaturées, voire proches de l'équilibre, par rapport à des minéraux tels que Fe(OH)₃ (am), la scorodite, Al(OH)₃(am) ou encore la jarosite.

À l'exception du piézomètre H1 où des variations de niveau et de composition chimique sont détectées, le comportement hydrogéochimique global constaté sur le site ne semble pas, à première vue, avoir été significativement perturbé par le nouveau schéma de réaménagement installée au niveau du site début 2000. Cette constatation reste toutefois basée sur une période restreinte de suivi hydrogéochimique puisqu'elle ne concerne réellement que des données acquises sur la période 2000-2001. L'absence d'impact hydrogéochimique significatif demanderait à être constatée et vérifiée sur une période de temps plus importante (plusieurs années après le réaménagement du site).

7. Caractérisations minéralogiques

7.1. ÉCHANTILLONNAGE ET MÉTHODES ANALYTIQUES

7.1.1. Carottes du forage

Les 47 carottes récupérés lors du forage effectué au travers du terril (0-33 m) ont été coupées verticalement et décrites par observation macroscopique. Une moitié du matériau de chaque carotte a été séché à 40 °C et analysé systématiquement par ICP (type prospection) pour les 36 éléments suivants Ag, Au, Al₂O₃, As, B, Ba, Be, Bi, CaO, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe₂O₃t, K₂O, La, Li, MgO, MnO, Mo, Nb, Ni, Pb, P₂O₅, Sb, SiO₂, Sn, Sr, TiO₂, V, W, Y, Zn, Zr, et Hg.

Du fait des teneurs en CaO et MgO inférieures aux limites de détection (1 %) certains échantillons ont été soumis à une analyse plus précise, par la technique de l'absorption atomique. Les teneurs en carbone total et soufre total ont été déterminées par la technique du Leco sur ces même échantillons (analyse par infrarouge non dispersif des gaz CO₂, SO₂ issus de l'oxydation des échantillons sous O₂ à 900 °C).

7.1.2. Échantillons complémentaires

Afin de compléter la caractérisation des phases secondaires, quelques échantillons supplémentaires ont été collectés, notamment des oxydes de fer (fissures, mare, drain) pour évaluer leur état de cristallinité ainsi que leur potentiel de piégeage de l'arsenic et d'autres éléments traces. De plus, des sulfates de type gypse ont également été collectés (en haut du tas) pour évaluer leur capacités de piégeage vis-à-vis de l'arsenic.

Ces échantillons ont été analysés en diffraction des rayons X et à la microsonde électronique. Pour certains, une analyse chimique globale a également été réalisée.

Les analyses diffractométriques des rayons X ont été réalisées sur poudre désorientée à l'aide d'un diffractomètre à géométrie Bragg Brentano de type SIEMENS D5000 automatisé. La source de rayonnement, CoK α est fournie par un tube au cobalt par l'intermédiaire d'un monochromateur arrière en graphite ($\lambda = 1,7890$ Å). Le traitement des diagrammes est réalisé grâce au logiciel DIFFRACT AT ayant pour référence la base de données J.C.P.D.S. L'enregistrement est réalisé de 4 à 84° en 20 par pas de 0,02° par seconde, sur un échantillon tournant. La technique de diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallisées et aussi de mettre en évidence la présence de phases peu cristallisées. Les teneurs détectables sont de l'ordre de quelques pour cent.

Les cartographies élémentaires et les analyses chimiques ponctuelles des phases majeures identifiées dans les zones cartographiées, ont été enregistrées grâce à la
microsonde électronique Cameca SX50 et le système quantitatif WDS. Les cartographies élémentaires ont été enregistrées avec un pas de 4 µm, un potentiel d'accélération de 15 kV et un courant de faisceau stabilisé à 14 nA. Les analyses ponctuelles ont été réalisées dans les même conditions opératoires avec un temps de comptage de 6 secondes pour les éléments majeurs et de 20 secondes pour les éléments en traces (As).

Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ (Fe total), K₂O, MgO, MnO, P₂O₅, SiO₂ et TiO₂ ont été analysés par spectrométrie de Fluorescence X après préparation par la technique des perles. La précision moyenne pour les éléments majeurs est de 2 % relative en milieu de gamme. La précision moyenne pour les éléments trace est de 10 % relative en milieu de gamme. La perte au feu est mesurée à 1000°C. Les éléments traces ont été dosés par analyse multiélémentaire ICP. Les éléments dosés sont Ag, As, B, Ba, cd, Co, Cr, Cu, La, Li, Mo, Ni, Pb, Sn, sr, V, W, Zn, Zr. La précision moyenne est de 10 % relative en milieu de gamme.

7.2. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

7.2.1. Nature des résidus de traitement

a) Données minéralogiques récapitulatives

L'identification précise d'un certain nombre de phases primaires et secondaires est essentielle pour la compréhension des phénomènes de transfert et la validation des calculs thermodynamiques. Les phases primaires (tabl. 9a) sont relativement bien connues alors que les phases secondaires (tabl. 9b) sont plus nombreuses et plus difficiles à identifier et à caractériser : espèces colloïdales très hydratées, peu cristallisées.

Les résidus de traitement sont constitués de quartz, mica (muscovite, illite, biotite) et feldspath (microcline, albite, orthoclase) avec des traces de sulfures (pyrite, arsénopyrite, galène, sphalérite, chalcopyrite). Dans le cadre du site des Farges, l'altération des sulfures a été particulièrement étudiée par Courtin, 2001. Ce point ne sera donc pas abordé dans la présente étude.

	Minéral	Formule	1*	2*	3*
Sulfures	Pyrite	FeS ₂	µsonde	х	
	Arsenopyrite	FeAsS + traces Zn, Cu, Pb	µsonde	х	
	(mispickel)				
	Sphalérite/blende	(Zn,Fe)S	-	х	
	Galène	PbS	-	х	
	Chalcopyrite	CuFeS ₂	-	х	
	Jamesonite	PbS.Sb ₂ S ₃	-	х	
Quartz		SiO ₂	DRX	х	DRX
Feldspaths	Microcline	KAISi ₃ O ₈	DRX	х	DRX
	Albite	NaAlSi ₃ O ₈	DRX	х	DRX
	Orthoclase	KalSi ₃ O ₈	-		DRX
Chlorite (argile)	Clinochlorite	$(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	DRX	х	-
Mica	Muscovite	$KAI_2(Si_3,AI)O_{10}(OH,F)_2$	DRX	х	DRX
	Illite	K(AI,Mg,Fe) ₂ (Si,AI) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , H ₂ O]	IR	х	DRX
	Biotite	K(Mg,Fe) ₃ (Al,Fe)Si ₃ O ₁₀	-	х	-
Kaolinite-	Kaolinite	$AI_2Si_2O_5(OH)_4$	DRX	х	DRX
serpentine	(mineur)				
Smectite	(mineur)		DRX	х	-
Carbonates	Calcite	CaCO ₃	Prése	ence	non
			form	ellem	nent
			démor	ntrée	mais
			fortemer	nt sus	spectée
			(voi	r text	te)
	Dolomite	Ca _{1,04} Mg _{0,84} Mn _{0,02} Fe _{0,08} (CO ₃) ₂	µsonde	х	-

* 1-Roussel, 1998 ; 2-autres ; 3-BRGM cette étude

「abl. 9a - Phases prima	aires identifiées lors	des différentes études.
-------------------------	------------------------	-------------------------

	Minéral	Formule	1*	2*
Sulfates	epsomite	MgSO ₄ .7H ₂ O +Fe, Zn, Mn	DRX, chimie	
	gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	DRX	DRX, µsonde
	rozénite	FeSO ₄ .4H ₂ O		DRX
	jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$		DRX
	scorodite	FeAsO ₄ .2H ₂ O		suspecté
Cyanure de zinc		Na ₂ Zn ₃ Fe ₂ (CN) ₁₂ .9H ₂ O		suspecté
			Obs./	
			ICPMS	
Oxyde ferrique	lepidocrocite	γ-FeOOH	IR	
Oxyde ferrique	ferrihydrite	peu cristallisé, riche As	DRX	DRX, chimie

* 1-Roussel, 1998 ; 2-cette étude

Tabl. 9b - Phases secondaires identifiées lors des différentes études.

Les résidus de traitement sont par ailleurs pauvres en carbonates et en sulfates. Même si elle n'a pu être formellement identifiée par analyse DRX du fait des faibles proportions de carbonates dans les résidus, la présence de calcite est fortement suspectée. Lors du traitement, toutes les conditions sont en effet réunies pour provoquer la précipitation de ce minéral : richesse du milieu en calcium (ajout de chaux), contact avec l'atmosphère et valeurs de pH très élevées (pH > 10). À noter l'existence de dolomite manganésifère et ferrifère qui a pu être identifiée sur quelques échantillons par analyses microsondes (Roussel, 1998 ; tabl. 9a). La présence de cette espèce carbonatée serait aussi directement liée au procédé de traitement.

b) Extractions séquentielles

Compte tenu des nombreux résultats déjà obtenus par Roussel (1998) sur plusieurs types d'échantillons prélevés sur le site, nous avons pris le parti ne pas entreprendre de nouvelles extraction séquentielles, ceci afin d'éviter toute redondance avec les travaux antérieures. Nous rappellerons simplement les principales conclusions établies par Roussel (1998) au cours de ces analyses. Cet auteur a montré que les éléments initialement contenus dans le sulfures, tels l'arsenic, étaient fortement redistribués dans les différents bassins et qu'ils étaient essentiellement présents sous forme non sulfurée. Il a aussi confirmé l'importance de l'association : arsenic - oxyhydroxydes de fer. Dans certaines conditions (favorables à la stabilité de l'arsenite) il démontre aussi que localement, l'arsenic peut être piégé par la matière organique (principalement au niveau de l'horizon de sol identifié à l'interface résidus de traitement-altérite de la terrasse 3). Pour le plomb, il montre une association avec les hydroxydes de fer et les sulfures. Il met aussi en évidence la formation de carbonate de plomb au niveau de l'horizon de sol de la terrasse 3. Il évoque également une possible association entre cet élément et la matière organique. Pour le cuivre, l'association avec la fraction organique apparaît dominante.

c) Composition chimique des carottes du forage

L'observation des carottes effectuée depuis le sommet du terril jusqu'au gneiss altéré (0-33 m) montre l'alternance de zones à quartz plus ou moins riches en sulfures avec des couleurs allant du jaune (2,5Y 7/6, charte Munsell® de couleur des sols) au gris/olive (5Y 5/2-5/4). Du sommet jusqu'à environ 8,5 m le matériau est jaune à gris avec localement des précipitations d'oxydes de fer et des traces de sulfures. De -8,5 à -17,5 m, les résidus de traitement présentent un aspect plus homogène du point de vue de la couleur (gris/olive) et de la texture (très riche en eau avec des sulfures). Dans l'intervalle de -17,5 m à -27/28 m, des zones plus claires jaunâtres sont à nouveau observées en alternance avec des zones grises. Le matériau est plus fin et contient des traces de sulfures. Enfin un sol noir, du gneiss altéré (altérites) avec des lentilles de microgranite complète la description jusqu'à 33 m.

Les profils de composition chimique confirment la nature siliceuse des résidus de traitement sur toute la hauteur du terril (SiO₂ 81 %, variation 0,05 ; tabl. 10). Les métaux/ métalloïdes principaux sont, par ordre croissant, As (6054 mg/kg), Pb (393), Zn (134), Cu (25) et Cr (30). Le fer et l'arsenic montrent des profils relativement stables sur l'ensemble du log et ce, même en surface (fig. 25). Entre -27 m et -28 m, à noter toutefois

l'existence de deux pics de fer qui semblent se corréler avec un enrichissement en manganèse et un appauvrissement en arsenic. Les anomalies en argent, plomb et zinc observées sur ces profils traduisent la provenance différente des minerais traités, plus ou moins riches en galène et blende argentifère. Le profil des teneurs en or montre quant à lui trois niveaux d'enrichissement principaux situés aux alentours de -1 m, -18 m et -27 m. Ces horizons d'accumulation peuvent être attribués à des passées de minerai plus aurifères et/ou à une reconcentration de l'or au niveau de minéraux secondaires tels les oxyhydroxydes de fer. Les teneurs en mercure se traduisent globalement par une décroissance progressive en fonction de la profondeur (fig. 25).



Fig. 25 - Quelques profils chimiques mesurés le long du piézomètre H1.

Les teneurs moyenne en CaO (0,3 %), MgO (0,65 %) et C (0,13 %) sont faibles tout au long du profil sans variations importantes avec la profondeur (faible coefficient de variation ; tabl. 10). Ces résultats sont le reflet du faible pourcentage de carbonates de calcium et de gypse dans le système. La présence des minéraux sulfatés et des sulfures se marque quant à elle par une teneur moyenne en soufre total de 0,63 %.

L'analyse en composante principale (ACP) montre qu'il existe une bonne corrélation entre l'aluminium, le fer, le titane, le barium et le manganèse, en accord avec la présence d'aluminosilicates dans le terril (fig. 26). L'anticorrélation observée entre le fer et l'arsenic montre que l'arsénopyrite (phase primaire) et les oxyhydroxydes de fer riches en arsenic (phases secondaires) ne sont pas les porteurs majeurs du fer dans le tas et qu'il faut considérer également la présence de la pyrite, voire de la chlorite. L'association plomb-zinc observées dans le plan F1-F2 corrobore quand à elle la présence de niveaux de minerais traités riches en galène et blende (fig. 26). L'association arsenic-silice observée sur ce même diagramme reflète probablement les minéralisations à quartz et sulfure dans les zones de broyage au sein des gneiss.

% poids	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K₂O	Fe ₂ O ₃	TiO₂	MnO	CaO	MgO	С	S
Moyenne	81,53	9,10	3,40	2,09	0,22	0,02	0,30	0,65	0,13	0,63
Minimum	64,4	5,6	2,3	1,6	0,12	0,01	0,17	0,51	0,06	0,43
Maximum	86	16,9	4,9	3,5	0,49	0,07	0,45	0,91	0,24	0,91
Variation*	0,05	0,23	0,13	0,18	0,33	0,50	0,31	0,21	0,46	0,20

mg/kg	As	Pb	Zn	Cr	Cu	Hg	Ag	Au
Moyenne	6054	393	134	30,38	25,11	4,18	1,63	1,82
Minimum	966	43	22	19	5	0,4	0,19	0,28
Maximum	8975	2014	860	62	86	7,9	7,4	12,5
Variation*	0,26	1,26	1,22	0,29	0,61	0,44	1,15	1,08

* Variation = σ / moyenne

Tabl. 10 - Analyse moyenne du résidu de traitement de 0-29 m. Données statistiques pour 45 analyses des majeurs et traces principaux (10 pour Ca, Mg, S).



Fig. 26 - Résultats de l'analyse en composante principale effectuée sur les 47 échantillons analysés.

7.2.2. Front redox, oxydes de fer et gypse

Sur les parois rafraîchies observables au sommet du terril et sur les bords des canyons un front redox est facilement mis en évidence à une profondeur d'un mètre environ (fig. 27). Il se caractérise par une zone oxydée jaunâtre en surface qui surmonte une zone réduite grise/olive plus riche en sulfures et qui présente des propriétés thixotropiques marquées.



Fig. 27 - Coupe schématique du front redox identifié au sommet du terril.

Une des caractéristiques principales de ce front redox est la présence d'un matériau verdâtre qui imprègne la porosité des résidus de traitement et qui s'est déposé le long des zones d'écoulements préférentiels (fissures ; fig. 27). Dans certains cas, ce matériau est aussi directement observable à la surface du terril au sein d'horizons remaniés (fig. 27). Les analyses minéralogiques et chimiques ont montré que ce matériau était constitué d'une association d'arséniate et de fer (fig. 28). La présence de scorodite (FeAsO₄.2H₂O) a été suspectée mais n'a pu être démontrée avec certitude sur la simple base des analyses réalisées à la microsonde électronique et au Raman. Des analyses minéralogiques plus poussées par EXAFS seraient nécessaires pour trancher définitivement cette question. Ces minéralisations apparaissent par ailleurs localement enrichies en métaux tels que cuivre et zinc (fig. 28).



Fig. 28 - Cartographies chimiques effectuées par microsonde électronique sur les minéralisations verdâtres observées au niveau du front redox.

Outre la présence de ce front redox, d'importantes précipitations rougeâtres d'oxyhydroxydes de fer (orange à rouge foncé) sont également observables au niveau des zones d'écoulements d'eaux du terril et au niveau des canyons. Ces précipitations rougeâtres sont aussi observées sur les zones stagnantes des terrasses 2 et 3 (notamment sur la terrasse 2). La caractérisation en DRX de ces dépôts a montré qu'il s'agissait d'oxyhydroxydes de fer faiblement cristallisés du type ferrihydrite. La présence de lépidocrocite a aussi été détectée par Roussel (1998).

Le fait que ces oxydes soient peu cristallisés (pas de mise en évidence de formes cristallisées telles que goethite, hématite) est à relier à la présence d'éléments chimiques piégés au sein de ces phases et qui stabilisent leurs structures peu organisées. L'arsenic et la silice sont bien connus pour leur effet stabilisateur vis-à-vis de ce type de minéraux (Waychunas *et al.*, 1993; Zhao *et al.*, 1994). Les analyses chimiques totales de quelques oxyhydroxydes mettent en évidence leurs grandes capacité de piégeage vis-à-vis de l'arsenic et de la silice (tabl. 11). Ces dépôts

peuvent atteindre localement des teneurs en arsenic de 8 %. Les observations microscopiques effectuées sur les échantillons concernés ont montré que les teneurs en silice pouvaient correspondre à une association directe avec l'oxyde de fer (adsorption) mais aussi au mélange avec des phases minérales contenant de la silice, notamment pour l'échantillon OxFe3.

%		OxFe1	OxFe2	OxFe3*	g/t		OxFe1	OxFe2	OxFe3*
	limite	terr. 2	terr. 3	drain		limite	terr. 2	terr. 3	drain
AI	0,11	1,06	<	2,65	Ag	0,2	<	0,2	1,6
Ca	0,07	0,79	0,21	0,14	В	10	<	<	21
Fe(II)	0,08	<	16,17	7,85	Ва	10	71	32	231
Fetot	0,07	30,99	39,52	12,66	Ве	2	<	<	3
Fe(III)cal	0,03	30,99	23,35	4,81	Bi	10	<	<	<
к	0,04	0,58	<	1,29	Cd	2	<	11	7
Mg	0,12	1,09	0,54	0,54	Ce	10	10	<	39
Mn	0,02	0,22	0,15	0,04	Со	5	<	11	7
Na	0,15	<	<	0,22	Cr	10	<	49	20
Р	0,02	0,03	0,04	0,05	Cu	5	17	<	14
Si	0,09	8,08	2,38	24,76	La	20	<	<	21
Ті	0,03	<	<	0,08	Li	10	<	<	20
S	0,003	0,11	0,08	0,04	Мо	5	15	14	<
					Nb	20	<	<	<
PP	0,05	n.m.	27,55	12,1	Ni	10	<	11	10
PF	0,1	26,7	33,3	14,8	Pb	10	57	<	200
					Sb	10	<	<	53
As	0,05	8,2	3,25	2,45	Sn	10	<	<	<
					Sr	5	59	17	36
As/Fe calc		26,5	8,2	19,4	v	10	<	<	21
					W	10	30	13	167
					Y	20	<	<	<
					Zn	5	162	8	66
					Zr	20	<	<	94

* OxFe3 correspond à un mélange de phases

Tabl. 11 - Compositions chimiques de quelques oxydes de fer.

Des précipitations importantes de gypse au niveau du terril apparaissent surtout pendant les périodes sèches. L'éventualité du piégeage de l'arsenic au sein même du réseaux du gypse a été évaluée par analyses à la microsonde électronique des échantillons prélevés. Cette technique de choix pour l'analyse quantitative des solides s'est cependant heurtée aux difficultés de préparation des lames (nombreux arrachements lors du polissage). Sur 137 analyses, seules 14 présentaient des teneurs en arsenic supérieures à la limite de détection imposée (330 ppm). Les cartographies chimiques élémentaires effectuées sur ces échantillons pour le calcium, le soufre, le fer et l'arsenic vont toutes à l'encontre de la présence de gypse arsénié (phot. 9). Ce traitement montre en effet la présence d'une association gypse - oxyhydroxyde de fer riche en arsenic, plutôt qu'un gypse arsénié.



Phot. 9 - Gypse et oxydes de fer : image composite des cartographies de Ca, S, Fe et As.

7.2.3. Essais de remobilisation de l'arsenic

Ces essais ont été réalisés pour tenter d'estimer le potentiel de remobilisation de l'arsenic à partir des oxyhydroxydes de fer prélevés sur le site des Farges. Ces minéraux constituent en effet des pièges bien connus de l'arsenic (Pierce and Moore, 1982 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Wilkie et Hering, 1996 ; Raven *et al.*, 1998). Les mécanismes mis en jeu sont l'adsorption et la coprécipitation. L'objectif de ces essais est d'acquérir des informations qualitatives et quantitatives sur le potentiel de remobilisation de l'arsenic au sein du matériau étudié. Il s'agit là de données complémentaires qui, croisées à l'ensemble des autres résultats de caractérisation vont permettre d'apporter les informations nécessaires pour mieux appréhender le mode de piégeage de l'arsenic au sein des résidus de traitement et pour essayer de le retranscrire au niveau du simulateur chimique.

a) Dans les résidus de traitement oxydés, sans régulation de pH

L'objectif principal de cet essai était d'estimer le potentiel de relargage en arsenic des échantillons de surface (zone oxydée) soumis au lessivage par les eaux de pluies. Un échantillon de résidu de traitement oxydé à 0,5 % en arsenic a été mis en contact avec l'eau de pluie filtrée à 0,1 μ m (ratio liquide/solide = 10 L/Kg). Les essais ont été réalisés sous agitation dans un réacteur thermostaté à 25 °C. Par rapport au test standard de lixiviation NFX 31-210, nous avons choisi de laisser réagir le système jusqu'à la stabilisation des teneurs en arsenic libérées dans la solution. Le temps de contact eau/résidu obtenu pour ces essais a ici été fixé à 50 heures contre 24 heures pour le test NXF31-210.

La figure 29 représente l'évolution du pH et des teneurs en arsenic relargué dans la solution en fonction du temps. Le pH se stabilise très rapidement aux environs de 3,4 (fig. 29) qui est le pH de l'eau interstitielle présente dans l'échantillon. Il semble qu'un palier de relargage de l'arsenic soit par ailleurs atteint au bout de 15-20 h. Les teneurs relarguées (90-100 µg/L) représentent une quantité infime de la teneur initiale (0,02 %), ce qui montre le faible potentiel de relargage de l'arsenic à partir des oxyhydroxydes de fer dans les zones oxydées de surface. Ce faible relargage est en accord avec un piégeage de l'arsenic au niveau des sites acido-basiques présents à la surface des oxyhydroxydes de fer. En effet, pour ce type de polluant, les formes anioniques dissoutes sont souvent majoritaires et les pH acides (voisins de 4) vont être plutôt favorables à leur adsorption sur les oxyhydroxydes et non à leur désorption (Dzombak et Morel, 1990).



Fig. 29 - Mobilisation de l'arsenic contenu dans le résidu de traitement oxydé par l'eau de pluie (ratio liquide/solide = 10).

b) Dans les oxydes de fer avec tampon phosphates

L'objectif de ces essais est de pouvoir estimer un potentiel maximum de remobilisation en arsenic des résidus de traitement soumis à lixiviation. Ils ont aussi pour objectif de pouvoir déterminer la part d'arsenic adsorbée ou coprécipitée au sein de l'échantillon, information importante pour la modélisation. Ces essais utilisent les propriétés compétitrices des phosphates (0,1 M), par rapport à l'adsorption de l'arsenic. Des tests préalables de même type réalisés sur des échantillons d'oxyhydroxydes de fer de synthèse contenant de l'arsenic adsorbé et coprécipité avaient permis de dégager des perspectives intéressantes pour la distinction entre fraction adsorbée et coprécipitée (Moussay, 2001). Ces essais avaient notamment montré que pour les échantillons dopés en arsenic par adsorption (fig. 30a : échantillon AsAds4), les taux de remobilisation de l'arsenic dans la phase aqueuse augmentaient régulièrement en fonction du temps et des renouvellements d'eau. Ces taux étaient compris entre 10 et 15 % au bout de 80 heures d'extraction et de plusieurs renouvellements d'eau (fig. 30a). Pour les échantillons dopés en arsenic par coprécipitation (fig. 30a : échantillon AsCo4), les taux de remobilisation se stabilisaient vers 5 % au bout d'environ 10 heures d'extraction (taux vraisemblablement imputable à une faible fraction d'arsenic adsorbée), même après plusieurs renouvellements d'eau.

Les essais ont ici été mis en œuvre sur deux échantillons d'oxyhydroxydes de fer prélevés sur le site des Farges (fig. 30b : échantillons oxFe1 et oxFe2). Ils sont réalisés à pH contrôlé (tampon phosphate pH 6,82) selon le protocole expérimental décrit par Moussay, 2001.

Ces essais montrent des taux de relargage en arsenic qui augmentent régulièrement en fonction du temps (fig. 30b). Ces taux atteignent respectivement 12 % et 7 % pour oxFe1 et oxFe2 au bout de 80 heures d'extraction et deux renouvellements d'eau. Par comparaison avec les données obtenues sur échantillons synthétiques, ces résultats semblent plutôt indiquer que l'arsenic est préférentiellement présent en position adsorbée sur les échantillons prélevés sur le site des Farges, ceci n'excluant bien sûr pas totalement l'existence d'une fraction coprécipitée.





Les pourcentages d'arsenic extraits représentent des valeurs cumulées.

Fig. 30 - Mobilisation de l'arsenic par les phosphates (0,1 M) en milieu tamponné (pH 6,82) avec deux renouvellements de solution. a) extractions effectuées sur échantillons synthétique ; b) extractions effectuées sur les échantillons prélevés sur site.

7.3. CONCLUSIONS

Les résidus de traitement sont constitués de quartz, mica (muscovite, illite, biotite) et feldspaths (microcline, albite, orthoclase) avec des traces de sulfures (essentiellement pyrite et arsénopyrite). Les carbonates et les sulfates y sont peu abondants.

Des précipitations d'oxyhydroxydes de fer (orange à rouge foncé) sont observées au niveau des voies d'écoulements préférentiels présentes au sein du tas de résidus de traitement et dans les canyons. De larges accumulations d'oxyhydroxyde de fer sont également observées au niveau des zones d'eau stagnante notamment sur la terrasse 2. Les caractérisations effectuées par DRX sur l'ensemble de ces précipitations minérales montrent qu'il s'agit principalement d'oxyhydroxydes de fer faiblement cristallisés du type ferrihydrite. Ces oxyhydroxydes peuvent localement contenir de fortes proportions d'arsenic (jusqu'à 8 %). Des essais de remobilisation de l'arsenic à partir de ces échantillons semblent par ailleurs indiquer que cet élément est principalement piégé par adsorption, plutôt que par coprécipitation.

Les travaux antérieurs de caractérisation minérale menés par Roussel (1998) et les analyses effectuées dans le cadre de cette étude ont aussi permis de mettre en évidence la présence de minéraux sulfatés tels que le gypse (CaSO₄.2H₂O), l'epsomite (MgSO₄.7H₂O), la jarosite (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) ou encore la rozenite (FeSO₄.4H₂O). Des précipitations de gypse apparaissent surtout au niveau du terril pendant les périodes sèches. L'association arsenic-gypse a été analysée à la microsonde électronique. L'exploitation de ces analyses montre que l'on est en présence d'un mélange intime de gypse et d'oxyhydroxydes de fer riches en arsenic.

Un front redox a pu être mis en évidence à une profondeur d'environ un mètre sous le sommet du tas de résidus de traitement (Bodenan *et al.*, 2000). En surface, ce front se caractérise par une zone oxydée jaunâtre. Dans les horizons inférieurs, on trouve une zone réduite grise/olive plus riche en sulfures et présentant des propriétés thixotropiques. Ce front est caractérisé par la présence d'imprégnations verdâtres au sein de la porosité du matériau originel ou dans les discontinuités affectant ce matériau. Ces imprégnations ont été attribuées à une association arseniates/fer.

8. Caractérisations microbiologiques

8.1. GÉNÉRALITÉS

Certaines bactéries peuvent se développer en présence de doses non négligeables d'arsenic. Jusqu'à une date relativement récente, il était admis que les transformations de l'arsenic, imputables aux organismes résistant à cet élément, étaient des mécanismes de détoxification. Cependant, au cours des dix dernières années, certaines bactéries capables d'utiliser l'arsenic en tant que substrat de croissance (donneur ou accepteur d'électrons) ont été décrites. En fait, la nature des processus bactériens affectant les diverses formes de l'arsenic dépend largement de l'environnement physico-chimique du milieu considéré. Une métabolisation active des diverses formes de l'arsenic, associée à la croissance bactérienne, est le moteur dominant du cycle microbien de ce polluant. D'autre part, les formes organiques de l'arsenic semblent représenter une fraction très minoritaire de l'arsenic total, moins de 5 % dans des sédiments contaminés par des rejets miniers d'après Bright *et al.* (1996).

Dans le cadre de ce projet, nous avons donc étudié le rôle du facteur microbiologique sur les transformations de l'arsenic au sein même du site des Farges. L'objectif de cette approche était de décrire les mécanismes biologiques mis en jeu et de chercher un processus qui pourrait conduire à une immobilisation durable ou complète de l'arsenic sur ce type de site. Cette analyse du rôle des microorganismes dans le cycle géochimique de l'arsenic a par ailleurs été orientée vers la détermination de lois empiriques permettant d'intégrer l'influence des bactéries au modèle de transfert. Ces lois sont basées sur la mesure de paramètres tels que le taux de croissance bactérienne ou encore la vitesse d'oxydation biologique de l'arsenic. Cette étape d'intégration du facteur biologique à la modélisation n'a toutefois pu être menée à bien dans le cadre de ce travail. En effet, la prise en compte de l'activité biologique dans les modèles nécessite une caractérisation la plus complète possible de l'écosystème bactérien. Ainsi, même si le site des Farges peut être considéré comme un milieu extrême en terme de pH et de teneurs en arsenic, l'écosystème n'en reste pas moins complexe, sa caractérisation complète dépassant alors largement le cadre de cette étude. Par ailleurs, les guelques essais de modélisation biogéochimiques qui ont pu être réalisés au cours de ce travail ont montré que l'intégration du facteur microbiologique dans la modélisation ne pouvait raisonnablement aboutir qu'au prix de nombreux développements effectués au niveau des modèles existants. Les potentialités de modélisations biogéochimiques sont à l'heure actuelle traitées au BRGM dans le cadre d'un projet de recherche spécifiquement dédié à ce type d'approche.

Les processus de transformation associés à la croissance bactérienne ont été étudiés en priorité, par rapport aux mécanismes de résistance. Ce choix a été effectué pour les raisons suivantes :

- les transformations couplées à la croissance, si elles existent dans les conditions du site, concernent par définition des quantités plus importantes de produit que les mécanismes de résistance. Dowdle *et al.* (1996) expliquent que le processus de

réduction de l'arsénate en tant que mécanisme de détoxification n'explique pas l'abondance d'arsénite dans l'environnement ;

 la détection de processus métaboliques globaux ne nécessite pas de phase d'isolement. Il est possible d'estimer l'activité de la population totale par ensemencement de milieux spécifiques. Par contre, l'étude d'un mécanisme de résistance implique l'isolement et la caractérisation d'un microorganisme particulier. Il est par la suite difficile de savoir si le microorganisme choisi arbitrairement joue un rôle important dans les conditions du site.

Les formes inorganiques de l'arsenic ont été étudiées en priorité, après avoir vérifié qu'elles étaient largement majoritaires dans les environnements concernés par le présent projet.

8.2. SÉLECTION DES MICROORGANISMES SUR LE SITE DES FARGES

Ce volet microbiologique a d'abord consisté à isoler deux types de populations bactériennes, l'une oxydant l'arsenic trivalent (arsénite) et l'autre réduisant l'arsenic pentavalent (arsénate).

Une partie de cette étude a été confiée à la société GRAM SA (Aix-en-Provence, France).

Une campagne de prélèvements a été effectuée en 1998 afin de collecter des échantillons susceptibles de contenir des bactéries résistantes à l'arsenic.

Deux populations microbiennes ont pu ainsi être isolées et selectionnées (Battaglia *et al.,* 2002 ; Dictor *et al.,* 2001) :

- une population microbienne chimioautotrophe aérobie, capable d'oxyder l'arsenite en arsenate à une concentration initiale de 100 mg As(III)/L : cette population a été appelée CAsO1 ;
- une population microbienne hétérotrophe anaérobie capable de réduire l'arsenate en arsenite à une concentration initiale de 100 mg As(III)/L : cette population a été appelée CAsR1.

De plus, il a été possible de définir la composition des milieux de culture permettant la croissance de ces deux populations. La composition de ces milieux de culture est détaillée en annexe III.

8.3. ÉTUDE DE L'OXYDATION BIOLOGIQUE DE L'ARSENIC DANS LES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DU SITE DES FARGES.

L'objectif recherché est d'évaluer l'activité bactérienne As(III)-oxydante dans les différentes zones redox du dépôt de résidus de traitement.

8.3.1. Matériels et méthodes

Des échantillons de résidus de traitement ont été prélevés dans trois zones : en haut du terril (zone oxydée), dans une tranchée à la base du terril (zone réduite), et à proximité de la rivière (l'Isle) dans la zone de battement de la nappe (zone mixte).

Les matériaux ont été prélevés avec des outils nettoyés à l'alcool, en éliminant la partie superficielle du dépôt, directement en contact avec le milieu extérieur. Il ont été conservés au réfrigérateur dans des récipients stériles, hermétiquement fermés, et sous azote.

Le résidu de traitement a été d'abord mis en pulpe à 10 % de solide dans un milieu de culture, et incubé dans des conditions optimales pour les bactéries As(III)-oxydantes. Des prélèvements ont été effectués régulièrement pour évaluer l'activité As(III)-oxydante et dénombrer les bactéries ferro- et sulfo-oxydantes. Le milieu de culture utilisé est celui qui a été optimisé pour la population CAsO1 (annexe III). Les bactéries ferro- et sulfo-oxydantes ont été dénombrées par la méthode du nombre le plus probable (NPP), en utilisant les milieux décrits par Sand *et al.* (1992).

Les essais ont été réalisés dans des réacteurs de deux litres thermostatés à 25 °C, agités mécaniquement, et aérés (30 l.h⁻¹) par injection d'air sous l'hélice. Les réacteurs contenant le solide et le milieu de culture ont été stérilisés par autoclavage à 100 °C, 60 minutes, trois fois à 24 heures d'intervalle. Pour chaque type d'échantillons, trois conditions ont été testées en parallèle : (1) un réacteur témoin, (2) un réacteur inoculé avec 100 ml de culture CAsO1, et (3) un réacteur inoculé avec un échantillon de résidu de traitement non stérile (population endogène). La composition de la phase liquide a été déterminée en début et en fin de culture. Au cours de l'expérience, les concentrations en As(III), As(V), ainsi que le pH et le potentiel redox ont été mesurés chaque jour.

L'activité As(III)-oxydante était ensuite évaluée de la façon suivante : des fioles contenant 100 ml de milieu stérile étaient ensemencées avec 10 ml de pulpe prélevés dans le réacteur après différents temps d'incubation (Ti). Ces fioles étaient alors incubées à 25 °C sous agitation. Quotidiennement, des prélèvements étaient effectués dans ces fioles pour analyser l'As(III) et l'As(V).

L'As total et l'As(V) ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique. L'As(V) était obtenu après extraction de l'As(III) dans la MIBC (méthode décrite dans Battaglia-Brunet *et al.*, 2002). Le fer ferreux et le fer total ont été analysés par colorimétrie avec la phénantroline, en utilisant l'hydroquinone comme agent réducteur pour l'analyse du fer total.

8.3.2. Résultats

a) Zone oxydée

Dans les réacteurs, l'arsenic solubilisé est entièrement sous forme As(V). L'évolution de la concentration en arsenic est identique dans les trois réacteurs (fig. 31). Par lixiviation du solide, environ 80 mg/L d'As(V) sont libérés en 100 heures.



Fig. 31 - Zone oxydée, évolution de la concentration en As(V) dans les réacteurs.

Les activités As(III)-oxydantes sont données par la figure 32. L'activité d'oxydation de l'arsenic est absente dans le réacteur non inoculé. Elle apparaît après 24 h de latence dans le réacteur inoculé avec la population endogène au matériau prélevé. Pour le réacteur inoculé avec CAsO1, cette activité se manifeste immédiatement après le début de l'essai.

Cette expérience montre que même en l'absence d'As(III) disponible, une microflore capable d'oxyder l'As(III) est présente dans la zone oxydée du tas. Une activité soufre-oxydante a également été détectée dans les échantillons de matériau oxydé. Par contre, aucune microflore Fe-oxydante n'a pu être mise en évidence.



T0, T48 et T570 : représentent les temps d'incubation (en heures) de la pulpe avant le prélèvement destiné à l'ensemencement des fioles pour la mesure des activités As(III)-oxydantes.

Fig. 32 - Zone oxydée, activité As(III)-oxydante dans les réacteurs. A : réacteur non inoculé B : réacteur inoculé avec la microflore endogène. C : réacteur inoculé avec CAsO1.

b) Zone réduite

Le matériau issu de la zone réduite libère peu d'arsenic en solution, environ 10 mg/L, lorsqu'il est lixivié en pulpe dans les réacteurs (fig. 33). L'arsenic est rapidement oxydé dans les réacteurs inoculé. Environ la moitié de l'arsenic en solution est sous forme d'As(V) dans le réacteur non inoculé.



Fig. 33 - Zone réduite, évolution des concentrations en As total et As(V) dans les réacteurs.

Les activités As(III)-oxydantes dans les réacteurs contenant du matériau issu de la zone réduite sont données par la figure 34. L'activité As(III)-oxydante est immédiatement détectée dans le réacteur contenant CAsO1, et demeure nulle dans le réacteur non inoculé. Dans le réacteur contenant la microflore endogène, une activité As(III)-oxydante se développe, avec 48 h de phase de latence pour To et 24 h de phase de latence pour T48 et T504.



T0, T48 et T168, T504 : représentent les temps d'incubation (en heures) de la pulpe avant le prélèvement destiné à l'ensemencement des fioles pour la mesure des activités As(III)-oxydantes.

Fig. 34 - Zone réduite, activité As(III)-oxydante dans les réacteurs. A : réacteur non inoculé. B : réacteur inoculé avec la microflore endogène. C : réacteur inoculé avec CAsO1.

c) Zone mixte

Dans les réacteurs contenant du matériau issu de la zone mixte, la concentration d'arsenic total en solution s'élève, dès la mise en pulpe du solide, à environ 50 mg/L d'arsenic (fig. 35). Cet arsenic est principalement présent sous forme d'As(III) au démarrage de l'expérience. Il est oxydé en As(V) après 24 h en présence de la population CAsO1, et après 48 h par la population bactérienne endogène. Une oxydation lente de l'As(III) est constatée dans le réacteur non inoculé. Ce phénomène est certainement lié à la présence de bactéries endogènes non détruites par l'autoclavage du solide. Le processus de stérilisation par autoclavage ne permet pas d'éliminer toutes les bactéries. Ce développement indésirable de bactéries endogènes est confirmé par les tests d'activité (fig. 36) : dans le réacteur non inoculé, l'activité est nulle en début d'expérience, puis elle apparaît et s'amplifie au cours du temps. Les tests d'activité effectués sur les réacteurs inoculés confirment la présence d'une population endogène As(III)-oxydante très active dans la zone mixte.



Fig. 35 - Zone mixte, évolution des concentrations en As total et As(V) dans les réacteurs.



T0, T120, T288 et T456: représentent les temps d'incubation (en heures) de la pulpe avant le prélèvement destiné à l'ensemencement des fioles pour la mesure des activités As(III)-oxydantes.

Fig. 36 - Zone mixte, activité As(III)-oxydante dans les réacteurs. A : réacteur non inoculé. B : réacteur inoculé avec la microflore endogène. C : réacteur inoculé avec CAsO1.

8.3.3. Conclusions

Des bactéries As(III)-oxydantes sont présentes dans les trois principales zones du tas de résidus de traitement du site des Farges. Leur activité peut être stimulée en quelques jours seulement, lorsque des conditions favorables sont établies : présence d'As(III) en solution et apport d'oxygène. La zone mixte est la plus riche en bactéries As(III)-oxydantes. Les bactéries ont eu un effet sur la composition de la phase aqueuse, mais n'ont pas modifié la phase solide de manière significative. Les populations endogènes et la population CAsO1 manifestent une activité As(III)-oxydante, et également une activité soufre-oxydante. Par contre, il n'a pas été possible de détecter une activité fer-oxydante des microflores étudiées.

8.4. ÉTUDE DE LA RÉDUCTION BIOLOGIQUE DE L'ARSENIC DANS LES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DU SITE DES FARGES.

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'activité bactérienne As(V)-réductrice dans les différentes zones redox du dépôt de résidus de traitement.

8.4.1. Matériels et méthodes

Les matériaux utilisés sont les mêmes que ceux décrits en 8.3. Ces trois échantillons ont été soumis à l'activité bactérienne réductrice dans les conditions les plus favorables au développement de la population CAsR1. Le principe de l'expérimentation est le même que pour la détermination de l'activité As(III)-oxydante, mais dans des conditions réductrices, et dans le milieu de culture optimal pour la population CAsR1 (ann. 3). Trois réacteurs ont fonctionné en parallèle : un réacteur témoin, un réacteur inoculé avec 10 g de matériau non stérile prélevé dans une des trois zones rédox, et un réacteur inoculé avec la population CasR1.

Les cultures ont été réalisées dans des réacteurs en verre de un litre étanches, avec double enveloppe. La mise en suspension du milieu de culture est réalisée par agitation magnétique. De l'argon est injecté dans les réacteurs pour éviter l'entrée d'oxygène dans le système. En conditions réductrices, l'arsenic peut former un gaz hautement toxique, l'arsine. Les gaz produits sont donc piégés en sortie du réacteur dans de l'iode N/10 contenue dans deux fioles à plasma placées en série.

L'activité réductrice des populations est estimée par le suivi de la vitesse de réduction de l'arsenic V, présent dans le milieu de culture (ann. III) à une concentration de 100 mg/L. Les fioles contiennent 90 ml de milieu de culture à 100 mg/L d'arsenic pentavalent et sont ensemencées avec 10 ml de pulpe prélevées en réacteur. Les fioles sont mises à incuber, en condition statique, dans une étuve thermostatée à 25 °C.

L'étude de la réduction de l'arsenic présent dans le résidu de traitement oxydé en réacteurs anaérobies a été complétée par des essais réalisés dans des fioles à plasma placées en conditions anaérobies.

Le protocole expérimental est le même que pour l'étude en réacteurs (cf. 5.2.3) à la différence près que la pulpe est distribuée à raison de 50 mL dans des fioles à plasma dégazées et stériles de 250 mL.

Les fioles ainsi préparées correspondent à huit temps d'incubation et trois conditions expérimentales qui sont : une fiole témoin (matériau oxydé stérile), une fiole ensemencée avec la population CAsR1 et une fiole ensemencée avec la population endogène.

Pour chaque condition opératoire (Témoin, CAsR1 et Endogène), deux fioles par semaine sont sacrifiées. Sur chacune des fioles est effectué le suivi analytique suivant :

- mesure du pH et du potentiel redox ;
- analyse des concentrations en arsenic (total et V), en fer (total et II) et en sulfate.

8.4.2. Résultats

a) Matériau oxydé placé en conditions réductrices

Expérimentations en réacteurs anaérobies

Le matériau oxydé a été placé en conditions réductrices. La population endogène est celle de l'échantillon oxydé. La concentration initiale en arsenic total dans les réacteurs est de 10 mg/L. La concentration de 15 mg/L observée dans le cas du réacteur R2 est due à un apport d'arsenic lors de l'ensemencement du réacteur avec la population CAsR1 (fig. 37a).

Une augmentation de la concentration en AsV est observée dans les trois réacteurs (fig. 37b). Cet arsenic n'est pas réduit au cours de l'expérience. Le potentiel redox chute un peu dans le réacteur inoculé avec CAsR1, puis sa valeur augmente après 150 heures. Les potentiels redox sont presque identiques dans le réacteur inoculé avec la microflore indigène et dans le réacteur témoin (fig. 37c). Dans tous les réacteurs, ces potentiels sont toujours positifs. Il n'a pas été possible d'établir des conditions réductrices dans les réacteurs, malgré le bullage d'argon. Des essais complémentaires ont donc été réalisés en fioles étanches.

Expérimentations en fioles anaérobies

Dans les fioles, le potentiel rédox initial est compris entre -20 mV (fiole Témoin) et -100 mV (fig. 38a). Le potentiel rédox augmente rapidement pour atteindre 120 mV au bout de 72 heures. Afin de maintenir des conditions réductrices dans les fioles, trois ajouts de solution réductrice de sulfure de sodium ont été effectués (à T72, T168 et T240 heures). Le pH montre, pour sa part, une augmentation en fonction du temps (fig. 38b).

Dans les fioles témoin et les fioles contenant la population endogène, l'arsenic demeure sous forme d'As(V) et la concentration en arsenic total est peu variable (fig. 38c et 38d). Dans les fioles ensemencées avec CAsR1, une augmentation de la concentration en arsenic total est corrélée à une diminution de l'As(V) : une bioréduction active de l'arsenic est observée. Ce résultat est confirmé par le suivi de

l'activité As(V)-réductrice (fig. 39). Celle-ci demeure indétectable dans les fioles témoins (fig. 39a) et les fioles inoculées par la population endogène (fig. 39b), mais elle est très active dans les fioles inoculées avec CAsR1 (fig. 39c). L'activité des bactéries dans les fioles inoculées avec CAsR1 induit également la libération de fer, sous forme Fe(II), en solution (fig. 40).

Ces essais ont montré qu'il était difficile de maintenir le matériau oxydé en conditions réductrices, car il libère probablement des espèces oxydantes telles que le sulfate et le fer ferrique. La population endogène du matériau oxydé ne semble pas contenir de bactéries capables de réduire l'As(V). Par contre, les essais réalisés en fiole ont montré que la population CAsR1 est capable de mobiliser de l'arsenic à partir du résidu de traitement oxydé.

















Fig. 38 - Évolution du potentiel rédox (a), du pH (b), de la concentration en arsenic total (c) et en arsenic V (d) dans les fioles anaérobies témoin, ensemencées avec la population CAsR1 et avec la population endogène, en fonction du temps.







Fig. 39 - Évolution de la concentration en arsenic V en fonction du temps dans les fioles d'activité réductrice ensemencées avec de la pulpe des fioles témoin (a), endogène (b) et CasR1 (c).



Fig. 40 - Évolution des concentrations en fer II dans les fioles anaérobies témoin, endogène et CAsR1 en fonction du temps.

b) Matériau réduit placé en conditions anaérobies

En début d'expérience, le potentiel est de -100 mV dans les trois réacteurs. L'arsenic libéré est sous forme d'arsénate (fig. 41a). Afin de maintenir le potentiel à des valeurs de l'ordre de -100 à -150 mV, il a été nécessaire de rajouter 0,1 mL de solution réductrice Na₂S 20 % après 70 heures d'incubation. Cette chute du potentiel a entraîné une libération de l'arsenic de l'ordre de 20 mg/L. Malgré cet ajout de solution réductrice, le potentiel remonte pour se stabiliser entre -50 et 0 mV pour les réacteurs témoin et inoculé avec la population endogène (fig. 41b). Dans le réacteur ensemencé avec la population CAsR1, le potentiel se maintient à -100 mV au cours de l'expérience, puis chute lentement après 600 heures à -150 mV (fig. 41b).

Dans le réacteur inoculé avec CAsR1, une réduction de l'As(V) et une augmentation de la concentration en arsenic total sont observés (fig. 41c). En revanche, le comportement du réacteur inoculé avec la population endogène est identique à celui du réacteur témoin.







Fig. 41 - Sol réduit placé en conditions réductrices. Évolution des concentration en arsenic total (a), du potentiel redox (b) et de l'arsenic V (c).

Dans le cas du réacteur ensemencé avec la population CAsR1, la comparaison avec l'essai témoin (fig. 42a) montre qu'une activité réductrice a lieu durant toute la durée de l'expérience (fig. 42b). La population endogène est capable de réduire l'As(V) dans les fioles d'activité en début d'expérience, puis cette capacité semble perdue après sept jours de fonctionnement du réacteur (fig. 42c).

Cette expérience confirme que CAsR1 est capable de mobiliser de l'arsenic du résidu de traitement par bio-réduction, et montre que des bactéries As(V)-réductrices sont présentes dans les zones réduites du site.



С

а









c) Matériau mixte placé en conditions anaérobies

L'échantillon prélevé dans la zone mixte des résidus de traitement du site des Farges a été placé en conditions réductrices. Des ajouts réguliers de solution réductrice Na₂S sont effectués afin de maintenir le potentiel à une valeur de -150 mV (fig. 43a).







Fig. 43 - Sol mixte placé en conditions réductrices. Evolution du potentiel redox (a) et des concentrations en arsenic total (b), et en arsenic V (c).

L'évolution de la concentration en arsenic total est reportée sur la figure 43b. L'activité As(V) réductrice à lieu dans le réacteur inoculé avec CasR1 en début d'expérience, car la concentration en As(V) est beaucoup plus faible que dans les deux autres réacteurs (fig. 43c). À partir de 300 heures, l'activité As(V) réductrice semble faiblir dans le réacteur CAsR1 et démarrer dans le réacteur inoculé avec la microflore endogène. L'oxydation de l'As(III) en conditions réductrices dans le réacteur CAsR1 pourrait s'expliquer par l'utilisation d'un autre accepteur d'électrons que l'oxygène (peut-être nitrates) par CAsR1 ou par des bactéries endogènes non détruites par l'autoclavage.

Les tests d'activité As(V)-réductrice révèlent une activité nulle dans le réacteur non inoculé (fig. 44a), immédiate dans le réacteur inoculé avec CAsR1 (fig. 44b), et augmentant progressivement avec le temps dans le réacteur inoculé avec la microflore endogène (fig. 44c).



а





Fig. 44 - Évolution de la concentration en arsenic V en fonction du temps dans les fioles de suivi de l'activité réductrice des réacteurs témoin (A), inoculé avec CAsR1 (B) et inoculé avec la population endogène (C).

b

d) Conclusions des essais en conditions anaérobies

Les essais réalisés en conditions anaérobies ont montré qu'il était difficile de maintenir des conditions réductrices en présence des résidus de traitement. Cette phase solide contient des espèces chimiques (fer ferrique, sulfate) qui tendent à faire augmenter de potentiel et qui peuvent servir d'accepteur d'électron à la place de l'As(V). Cependant, la présente série d'expériences a montré que lorsque les conditions réductrices étaient établies, les bactéries As(V)-réductrice sont capables de mobiliser de l'arsenic initialement associé à la phase solide.

La présence de bactéries As(V)-réductrices n'a pas été détectée dans le matériau issu de la zone oxydée. Par contre, les populations bactériennes endogènes des zones réduite et mixte contiennent des bactéries As(V)-réductrices.

8.5. CONCLUSIONS DE L'ENSEMBLE DES ESSAIS RÉALISÉS AVEC DES ÉCHANTILLONS SOLIDES

Les essais effectués en réacteur et en fioles avec des échantillons de résidus de traitement prélevés sur le site des Farges ont mis en évidence les phénomènes suivants :

- des bactéries As(III)-oxydantes sont présentes dans toutes les zones du site ;
- ces bactéries ont un effet sur la phase liquide en équilibre avec la phase solide, mais ne semblent pas affecter la phase solide (au moins à court terme) ;
- les bactéries As(V)-réductrices sont présentes dans les zones réduite et mixte du site, mais indétectables dans la zone oxydée ;
- les bactéries As(V)-réductrices ont un effet direct sur la phase solide, car elles sont capables de mobiliser de l'arsenic associé à cette phase. Du fer est également mobilisé en conditions réductrices.

8.6. CARACTÉRISATION DES BACTÉRIES AS(III)-OXYDANTES ISSUES DU SITE DES FARGES

Les caractéristiques métaboliques de la population CAsO1 isolée du site des Farges sont étudiées dans ce chapitre. Il s'agit de déterminer les capacités d'oxydation de l'arsenic par la population CAsO1 en fonction de différents paramètres, afin d'évaluer son rôle potentiel au niveau du site, et d'apporter des éléments utilisables en modélisation.

8.6.1. Influence de la concentration en arsénite

L'influence de la concentration initiale en arsenite sur la cinétique d'oxydation de l'arsenic par la population CAsO1 a été étudiée pour des concentrations en arsénite comprises entre 0 et 1 000 mg/L.

Les expérimentations sont réalisées dans des erlenmeyers stériles en verre de 500 mL. Chacun d'eux contient du milieu de base, dont la composition est décrite en annexe III. Les résultats sont présentés sur la figure 45.



Fig. 45 - Vitesse d'oxydation de l'As(III) par CasO1 à différentes concentrations initiales en As(III).

La population CAsO1 est toujours capable d'oxyder l'arsenic, même en présence de fortes concentrations initiales d'As(III) (1 g/L). À ce niveau de teneur, elle semble toutefois légèrement inhibée. La vitesse maximale d'oxydation est obtenue dans l 'intervalle 100-750 mg/L d'As(III).

8.6.2. Influence de la concentration en oxygène dissous

Les expérimentations sont réalisées dans un réacteur de 10 litres stérile équipé d'une sonde à oxygène. La concentration en oxygène dissous est ajustée à la valeur désirée par injection d'azote.

Les vitesses d'oxydation de l'arsénite ont été calculées en fonction de la concentration en oxygène dissous exprimée en mM (fig. 46). Il apparaît que la vitesse d'oxydation devient constante, de l'ordre de 2,11 mg As(III).L⁻¹.h⁻¹, pour une concentration en oxygène dissous supérieure ou égale à 0,026 mM.

L'expérimentation 0 mM d'oxygène s'est déroulée sous flux d'azote afin de maintenir une concentration en oxygène quasi nulle dans le milieu. L'enregistrement de la concentration en oxygène dans le milieu montre que celle-ci fluctue entre - 2 % et + 2 %. Il n'a pas été possible d'obtenir un milieu de culture complètement exempt d'oxygène.



Fig. 46 - Influence de la concentration en oxygène sur la vitesse d'oxydation de l'arsénite en arsénate par la population CAsO1 (concentration initiale en arsénite : 100 mg/L).

La concentration en oxygène dissous présente initialement dans le milieu de culture a une influence sur la croissance bactérienne. À des concentrations en oxygène de 0 et 0,012 mM (0,4 mg/L), une croissance très faible est observée. Il apparaît une croissance effective de la population CAsO1 à partir d'une concentration en oxygène de 0,026 mM (0,8 mg/L).

Quand la concentration en oxygène dissous dans le milieu est faible (< 0,103 mM), les bactéries vont privilégier l'oxydation de l'arsénite par rapport à leur croissance.

Les principaux résultats relatifs à l'influence de l'oxygène sont les suivants :

- la concentration en oxygène a une influence sur la productivité bactérienne ;
- CAsO1conserve son activité même en présence de faibles concentrations en oxygène ;
- la concentration en oxygène dissous a un effet sur la vitesse d'oxydation de l'arsénite. Pour des concentrations en oxygène inférieures à 0,026 mM, la vitesse d'oxydation dépend directement de la teneur en oxygène. En présence de teneurs en oxygène supérieures à 0,026 mM, la vitesse d'oxydation est importante et ne dépend plus de la teneur en oxygène.

Ainsi pour des teneurs en oxygène inférieures à 0,026 mM, l'oxydation de l'arsénite est privilégiée par rapport à la production de biomasse. Lorsque le pourcentage en oxygène devient supérieur à 0,026 mM, il y a oxydation de l'arsénite et production de biomasse.
8.6.3. Influence du pH

Les expérimentations ont été réalisées dans des réacteurs en PVC d'un volume utile de 1 litre non stériles, agités et aérés.

Différentes valeurs de pH ont été étudiées dans le but de déterminer d'une part, le pH optimal d'oxydation de l'arsenite par la population CAsO1 à une concentration de 100 mg/L et d'autre part, de déterminer un intervalle de pH pour lequel l'oxydation biologique de l'arsénite est effective par la population CAsO1.

La courbe en cloche de la figure 47 montre que le pH optimum pour la vitesse d'oxydation de l'As(III) par la population CAsO1 est estimé à 6. Le pH optimum de croissance bactérienne est également proche de 6. La vitesse d'oxydation et le taux de croissance bactérienne décroissent notablement pour les valeurs de pH supérieures à 8 et inférieures à 4.



Fig. 47 - Évolution de la vitesse maximale d'oxydation de l'arsénite et du taux de croissance de la population CAsO1 en fonction du pH initial du milieu (100 mg/L d'arsénite).

8.6.4. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en réacteur de 1 litre agité et aéré. La température optimale pour l'oxydation de l'As(III) est 25 °C (fig. 48). L'activité d'oxydation est toujours détectée à 35 °C et 10 °C, mais elle est très ralentie à 10 °C.



Fig. 48 - Évolution de la vitesse d'oxydation de l'As(III) par CAsO1 en fonction de la température (100 mg/L d'arsénite).

8.6.5. Expériences en continu

En batch, la vitesse maximale d'oxydation de l'As(III) par CAsO1 varie entre 2 et 7 mg.L⁻¹.h⁻¹. Cependant, les conditions de batch (milieu non renouvelé) peuvent être très éloignées des conditions réelles sur site. On a pu observer que les performances de réacteurs en continu, et en particulier à lit fixé, sont très supérieures à celles de réacteurs en batch. Dans le cas d'un lit fixé, la formation d'un biofilm permet d'accroître la quantité et le comportement de la biomasse bactérienne.

Dans le cadre de la présente étude, des essais en continu et en système ouvert ont été réalisés en réacteur de verre. Ils ont d'abord été effectués sans support bactérien. Ces essais ont fourni les informations suivantes :

- la vitesse d'oxydation de l'As(III) en continu est supérieure à celle du batch, même sans support bactérien ;
- en continu, la bactérie dominante de la population bactérienne CAsO1 est un organisme apparenté au genre *Thiomonas*. Elle est présente en association avec une autre bactérie, appartenant au genre *Ralstonia*, dont l'activité d'oxydation de l'As(III) est plus faible que celle de la bactérie apparenté à *Thiomonas*.

Une souche de la bactérie apparentée au genre *Thiomonas* a été isolée, et caractérisée.

Une expérience d'oxydation de l'As(III) en continu a ensuite été réalisée dans un réacteur à lit fixé. Il s'agissait d'une colonne de 2 litres, remplie avec de la pouzzolane. Le système, oxygéné par un bullage d'air, a fonctionné en conditions non stériles à température ambiante. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 49. Ce

type de système apparaît ici très efficace dans la mesure où il induit une augmentation très forte de la vitesse d'oxydation qui devient supérieure à 160 mg.L⁻¹.h⁻¹ (contre 2 et 7 mg.L⁻¹.h⁻¹. en batch). Le temps de séjour dans ce système peut être inférieur à une heure.



Fig. 49 - Évolution de la vitesse d'oxydation de l'As(III) par CAsO1 et du temps de résidence dans un réacteur colonne à lit fixé.

8.6.6. Conclusion de l'étude de la population As(III)-oxydante

La présente étude a révélé l'influence de divers paramètres physico-chimiques sur l'activité As(III)-oxydante de la population CAsO1. Il apparaît que cette dernière est relativement peu sensible aux modifications de son environnement. Elle supporte des teneurs élevées en As(III), conserve son activité en présence de faibles concentrations en oxygène, et, bien que neutrophile, tolère des écarts de pH et de température relativement importants. Ces résultats sont en accord avec ceux de la phase expérimentale précédente, correspondant à l'évaluation de l'activité As(III)-oxydante dans les différentes zones du tas de résidus de traitement. En effet, il avait été montré que les bactéries As(III)-oxydantes demeurent présentes dans des zones redox peu favorables à leur développement.

8.7. ÉTUDE DE LA POPULATION AS(V)-RÉDUCTRICE CASR1

La population As(V)-réductrice a été étudiée en fioles plasma contenant le milieu décrit en annexe III, et en conditions stériles.

8.7.1. Influence de la concentration initiale en As(V)

Ces essais montrent que la concentration initiale en As(V), ici comprise entre 50 et 1 000 mg/L, n'a pas d'influence sur l'aptitude de CAsR1 à réduire l'As(V) (fig. 50).



Fig. 50 - Influence de la concentration initiale en As(V) sur la réduction de l'As(V) par CasR1.

8.7.2. Sensibilité de CAsR1 à l'oxygène

La population CAsR1 utilise l'As(V) comme accepteur final d'électrons pour sa respiration. Les bactéries anaérobies peuvent être plus ou moins sensibles au stress oxydatif de l'oxygène. Le milieu de culture standard de CAsR1 contient un agent réducteur (Na₂S) qui élimine les traces d'oxygène dissous. La population CAsR1 a été cultivée plusieurs fois dans un milieu de culture ne contenant pas d'agent réducteur (fig. 51). Cette expérience montre que CAsR1 s'adapte rapidement à ces nouvelles conditions et supporte la présence de traces d'oxygène.

Des essais ont ensuite été réalisés dans des fioles dont la phase gazeuse contenait des quantités variables d'air et donc d'oxygène (fig. 52).

Même lorsque la phase gazeuse est initialement constituée d'air à 100 %, la population CAsR1 est capable de réduire l'As(V) (fig. 52), probablement après une phase de consommation de l'oxygène.



Fig. 51 - Réduction de l'As(V) par CAsR1 lors de repiquages successifs en absence d'agent réducteur.



Fig. 52 - Réduction de l'As(V) par CAsR1 en présence d'une phase gazeuse contenant diverses proportions d'air.

8.7.3. Sensibilité de CAsR1 à l'As(III)

Ces essais montrent que la population CAsR1 est légèrement inhibée, mais toujours capable de réduire l'As(V), même en présence de 100 mg/L d'As(III) (fig. 53).



Fig. 53 - Réduction de l'As(V) par CAsR1 en présence d'As(III).

8.7.4. Identification de CAsR1

La population CasR1 a été analysée par des méthodes de biologie moléculaire (rapport BIO-ID du 10/08/2001). Le résultat de cette analyse indique que CAsR1 contient une bactérie très majoritaire (aucun autre organisme n'a été détecté). Il s'agit d'une bactérie Gram + à faible pourcentage en GC et dont les organismes les plus voisins appartiendraient au genre *Bacillus*. Les organismes les plus proches issus des comparaisons sont cependant relativement éloignés de CasR1 puisque le pourcentage de divergence se situe entre 2,5 et 2,7 %. Ces organismes appartenant au genre *Bacillus* et aux espèces respectives *B. niacini*, *B. pseudomegaterium* et *B. fumarioli*.

8.8. CONCLUSIONS

Des études récentes, de plus en plus nombreuses, révèlent l'importance des réactions catalysées par des micro-organismes dans le cycle de l'arsenic. Dans le cadre du présent projet, l'influence déterminante des bactéries sur les cinétiques d'oxydation de l'As(III) et de réduction de l'As(V) a été mise en évidence.

Les bactéries As(III)-oxydantes sont présentes dans les trois principales zones redox du site. Elles peuvent être très rapidement activées, lorsque des conditions favorables à leur croissance sont réunies : présence d'As(III) et traces d'oxygène. Ces organismes autotrophes tolèrent de larges variations de conditions physico-chimiques. En oxydant l'As(III), elles acidifient le milieu, et peuvent participer à la création de conditions favorables au développement des populations acidophiles qui oxydent les sulfures.

Les bactéries As(V)-réductrices ont été détectées dans les zones mixtes et réduites du site. Elles paraissent peu sensibles à la présence d'oxygène et aux concentrations élevées en As(III) ou As(V), mais leur activité As(V)-réductrice pourrait être inhibée par des accepteurs terminaux d'électrons compétiteurs apportés par la phase solide (oxydes de fer, sulfate). Cependant, il a été démontré qu'elles étaient capables de solubiliser de l'arsenic présent dans le matériau oxydé du tas de résidus de traitement. Leur influence sur la mobilité de l'arsenic pourrait donc être significative. En effet, des particules oxydées de la surface du terril peuvent être entraînées par l'érosion dans des zones réductrices d'eau stagnante.

À noter que dans le seul cadre de cette étude, les besoins liés à la caractérisation de l'écosystème bactérien et aux développements des modèles existants ne nous ont pas permis de mener à terme l'objectif initialement fixé qui portait sur l'intégration du facteur microbilogique dans la modélisation. Cet aspect est à l'heure actuelle traité dans le cadre d'un projet spécifiquement dédié à la modélisation biogéochimique.

9. Schéma hydrogéochimique conceptuel

La lixiviation des résidus de traitement par les eaux météoriques, riches en oxygène, va entraîner une oxydation des sulfures présents dans ces résidus. Cette oxydation conduit à une chute du pH et à la libération de sulfates dans la phase aqueuse. L'acidité ainsi produite va pouvoir être neutralisée par les faibles proportions de carbonates présentes dans le milieu (pourcentage pondéral moyen en calcium dans le résidu de traitement : < 0,3 %). L'hypothèse d'une neutralisation par les carbonates, même présents en faibles proportions, peut ici être envisagée du fait des rapports eau/roche peu élevés et des faibles vitesses de circulation d'eau qui caractérisent notamment la base du tas principal de résidus.

A titre de comparaison, on peut citer les travaux de Johnson *et al.* (2000) réalisés sur les tailings d'un ancien site minier. Dans les horizons les plus profonds du dépôt, ces auteurs mentionnent l'effet tampon de la calcite, même présente en faibles quantités (0,1-0,2 %).

En l'absence de carbonates, ce rôle de tampon pH va également pouvoir être assuré par la dissolution des alumino-silicates. Il est bien évident que du fait de la faible cinétique de ces réactions à température ambiante, l'effet tampon de ces minéraux restera limité par rapport à celui des carbonates. Dans les zones dépourvues de carbonates et présentant de faibles vitesses de circulation d'eau, cet effet pourra devenir significatif. L'augmentation signalée des teneurs en aluminium et en silice (cf. 6.3.2., b) pour les eaux acides témoigne de l'existence de ces réactions de dissolution au niveau des résidus de traitement du site des Farges.

L'effet tampon des carbonates est quant à lui corroboré par la composition des eaux prélevées à la base du terril qui montrent un état d'équilibre thermodynamique avec des minéraux tels que la calcite. On peut supposer ici que la réaction de neutralisation par les carbonates est encore effective dans cette zone du site, là où la pénétration d'oxygène reste très limitée et où l'oxydation et donc la production d'eaux acides n'ont pas été suffisamment intenses pour épuiser le stock de carbonates. Le très faible pouvoir de pénétration de l'oxygène et de l'eau météorique au sein de ce matériau est clairement illustré par la faible profondeur (< 1 m) du front redox observé au sommet du tas : dans la mesure où ce tas a subi un arasement de son sommet en 1993, on peut estimer la vitesse de pénétration du front d'altération à environ 15 cm/an.

La base du terril apparaît donc comme un milieu confiné du fait des faibles vitesses de circulation d'eau liées à la nature peu perméable et thixotropique du matériau. Ceci va se traduire par un faible renouvellement d'eau et donc par des temps de séjours élevés du fluide au sein du résidu de traitement. Les fortes valeurs de pH observées dans ce type de milieu vont alors être à la fois liées au pouvoir de neutralisation des carbonates et, dans une moindre mesure des alumino-silicates, ainsi qu'au caractère réducteur du milieu. Les teneurs élevées en sulfates, calcium et accessoirement magnésium peuvent être imputées à la présence de gypse et epsomite générée dès la mise en

dépôt des résidus et liée au procédé de traitement. En effet, comme cela a été décrit dans le chapitre relatif au traitement (cf. 2.4), la consommation de chaux plus ou moins magnésienne avant l'étape de cyanuration de la pulpe (pH > 10) a induit de fortes teneurs en calcium et/ou magnésium dans le milieu ; les consommations calculées (0,7 %) sont du même ordre de grandeur que les teneurs globales mesurées dans les résidus de traitement. L'oxydation des sulfures liées à l'injection d'air lors de la cyanuration a alors entraîné la libération de sulfates, qui combinés au calcium et/ou au magnésium a abouti à la précipitation de gypse et/ou d'epsomite au cours du procédé. Les faibles taux de renouvellement d'eau et les taux de séjour élevés vont ainsi être favorable à l'atteinte d'un équilibre thermodynamique avec les minéraux sulfatés.

À l'inverse, pour les horizons de surface, qui représentent des zones fortement altérées (ex : terrasse 3), la génération d'eau acide par oxydation des sulfures a été très importante et à conduit à un épuisement du stock de carbonates. Ceci est en accord avec les mesures du pouvoir tampon du sol effectuées par Roussel (1998) et qui montrent une perte totale de ce pouvoir tampon dans les horizons de surface (entre 50 cm et la surface). Seuls quelques traces de dolomie (identifiée par Roussel, 1998) ont pu subsister ponctuellement compte tenu de la cinétique de dissolution plus faible de ce minéral comparée à celle de la calcite. La disparition des minéraux carbonatés dans les horizons superficiels n'a malheureusement pas été directement mise en évidence sur la simple base des analyses chimiques et minéralogiques effectuées sur les carottes issues de la foration du piézomètre H1, les teneurs en calcium mesurées intégrant à la fois la présence des carbonates de calcium et du gypse. Des essais d'observation en lame mince ont été effectués mais sans succès vu les faibles quantités de carbonates mises en jeu. En l'absence de carbonates, l'effet tampon pH n'est alors plus assuré que par les alumino-silicates. Toutefois, dans les zones fortement oxydantes (zones de surface), là où les vitesses de circulation d'eau et l'apport en oxygène sont les plus importants, cet effet tampon n'a pas le temps d'être effectif compte tenu de la faible cinétique de dissolution des alumino-silcates. Le caractère non confiné de ces horizons altérés (taux de renouvellement d'eau plus élevés et temps de séjour plus faibles) aboutit ainsi à des eaux acides généralement moins riches en calcium, magnésium et sulfates que celles trouvées à la base du terril. Lors des périodes sèches, le calcium et le magnésium contenus dans ces eaux vont se recombiner avec les sulfates pour précipiter sous forme de gypse ou d'epsomite à la surface du dépôt de résidus de traitement. Des néoformations de gypse, souvent signalées dans ce type d'environnement (Jambor; 1994), sont ainsi observées en période estivale à la surface du terril (carapace de gypse). Ces phases secondaires peuvent alors être potentiellement redissoutes lors des épisodes pluvieux.

Pour les zones intermédiaires la combinaison entre les deux scénarios extrêmes décrits précédemment (zones à fort confinement et zones d'oxydation) va conduire à la génération d'eaux plus ou moins riches en sulfates, calcium, magnésium et qui présentent des valeurs de pH intermédiaires comprises entre 5 et 7. Dans certains cas, une dilution des eaux interstitielles du résidu de traitement par des eaux météoriques est également envisageable pour expliquer ces compositions chimiques intermédiaires entre deux pôles extrêmes (eau riches en sulfates, calcium, magnésium et pH > 7; eaux acides plus pauvres en calcium, magnésium et sulfates).

D'un point de vu purement géochimique, le modèle conceptuel du système peut donc se résumer selon le schéma réactionnel suivant :

a) Oxydation des sulfures et génération d'eaux acides

$FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	(1)
---	-----

$$FeAsS + 7/2 O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H^+ + HAsO_4^{2-}$$
 (2)

b) Neutralisation de l'acidité par les carbonates ou les alumino-silicates

$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	(3)
Ca,Mg(CO ₃) ₂ + 2H ⁺ → Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻	(4)

K-feldspar + 4 H⁺ \rightarrow Al³⁺ + K⁺ + SiO₂ + 2 H₂O (5)

c) Précipitation/dissolution de sulfates (gypse et epsomite)

$$CaSO_{4.}2H_{2}O \rightarrow Ca^{2+} + SO_{4}^{2-} + 2H_{2}O$$
 (6)

$$MgSO_{4}.7H_{2}O \rightarrow Mg^{2+} + SO_{4}^{2-} + 7H_{2}O$$
(7)

La relation observée entre les sulfates et la somme calcium+magnésium (fig. 16) apparaît tout à fait conforme à ce schéma réactionnel. En effet, si l'on se place en dehors de tout contrôle thermodynamique (non atteinte des équilibres thermodynamiques : régime cinétique), les réactions d'oxydation des sulfures (réactions (1) et (2)) vont produire trois moles de sulfates alors que les réactions de consommation des protons produits (réactions (3) et (4)) vont entraîner la libération de trois moles de calcium + magnésium. On aboutit ainsi à une relation linéaire de pente 1 entre Ca + Mg et SO₄. On suppose ici que, compte tenu de la faible cinétique de dissolution des alumino-silicates, la réaction de neutralisation de l'acidité par ces minéraux peut être négligée par rapport aux réactions avec les carbonates où les cinétiques sont beaucoup plus rapides.

Toujours en dehors de tout contrôle thermodynamique, la combinaison des réactions (6) et (7) peut également expliquer la relation observée sur la figure 16. Ce rôle des minéraux sulfatés n'exclut bien sûr pas celui des réactions décrites précédemment entre l'oxydation des sulfures et la neutralisation de l'acidité par les carbonates. Une combinaison de tous ces processus est en effet tout à fait envisageable. Pour les eaux acides, où l'effet tampon des carbonates ne peut plus être considéré mais où la corrélation Ca + Mg/SO₄ reste encore valable, il faut par contre se limiter au seul rôle des minéraux sulfatés (corrélation expliquée par la dissolution du gypse et de l'epsomite).

Le schéma réactionnel précédent montre que l'oxydation des sulfures se traduit aussi par une libération de fer et d'arsenic dans la phase aqueuse. L'oxydation du fer (II) va produire des quantités importantes de fer (III) qui vont précipiter sous forme d'oxyhydroxydes dans la porosité des horizons superficiels des résidus de traitement ou au sein des discontinuités. Ces précipitations sont aussi très bien représentées au niveau des terrasses 2 et 3 par des dépôts massifs rougeâtres. L'arsenic libéré va s'oxyder en évoluant vers les formes de l'arsenic (V). Cette transformation, qui est généralement considérée comme une réaction lente (Johnson et Pilson, 1975; Smedley et Kinniburgh, 2002), va être considérablement favorisée et accélérée par la présence de microorganismes spécifiques de l'arsenic et qui ont été identifiés sur le site (CAsO1; cf. 8.2). L'arsenic (V) va aussi pouvoir, dans certaines conditions, être retransformé en arsenic (III) notamment grâce à l'influence de microorganismes, là aussi spécifiques de l'arsenic, et qui ont été décrits comme étant des microorganismes réducteurs de l'arsenic (CasR1; cf. 8.2).

Sur la gamme de pH considérée, l'arsenic V ainsi produit va pouvoir être piégé préférentiellement par rapport à l'arsenic (III), soit par adsorption, soit par coprécipitation au sein de ces oxyhydroxydes de fer. Ce piégeage préférentiel de l'arsenic (V) va alors se traduire par une prédominance de l'arsenic III en solution, même dans les zones oxydées. À noter que cette association fer/arsenic se marque aussi par la formation d'arséniates de fer au niveau du front redox observé au sommet du tas.

10. Modélisation hydrodynamique et du transport réactif de l'arsenic

10.1. MODÉLISATION HYDRODYNAMIQUE

10.1.1. Le logiciel utilisé

Ces modélisations sont basées sur l'utilisation du code hydrodynamique MARTHE (Thiéry, 1994). Il s'agit d'un code développé au BRGM qui permet la modélisation des écoulements et du transport en zone saturée et non saturée suivant des schémas de calcul aux différences finies.

Le code MARTHE permet de représenter les écoulements en milieux poreux avec les caractéristiques suivantes :

- aquifères monocouches ou multicouches (empilement d'aquifères séparés par des épontes semi-perméables) ;
- nappes libres, captives ou semi-captives en régime hydraulique permanent ou transitoire ;
- prise en compte de discontinuités telles que plans d'eau à surface libre (lacs, gravières), assèchements locaux de nappe (et remise en eau), y compris en aquifères multicouches, débordements de nappe (cours d'eau, sources, drains), parois étanches (palplanches, ...);
- anisotropies horizontale et verticale des perméabilités ;
- migration dispersive d'un effluent dans la nappe ;
- traitement continu de la zone saturée et de la zone non saturée ;
- effets densitaires induits par des salinités et/ou des températures hétérogènes ;
- prise en compte des variations de viscosité avec la température ;
- couplage avec un réseau hydrographique ;
- bilan hydroclimatique couplé ;
- fractures verticales par transmissivités équivalentes ;
- transport avec interactions physico-chimiques entre eau, effluents et matrice poreuse;
- écoulements diphasiques : eau et air, eau et « huile » ;
- écoulements de gaz.

Le maillage utilisé est un maillage « écossais » qu'il est possible d'affiner localement par des sous-maillages emboîtés (gigognes).

Selon le type de problème posé (dominance de la convection ou de la dispersion), l'utilisateur peut choisir entre trois techniques de calcul pour optimiser le schéma de transport mis en œuvre :

- volumes finis ;
- méthode des caractéristiques (MOC) utilisant des particules ;
- méthode des déplacements aléatoires (Random Walk).

10.1.2. La géométrie des couches

La modélisation a été réalisée sur une coupe verticale 2D recoupant l'ensemble du site selon une direction globalement NNW-SSE (fig. 54 et 55).



Fig. 54 - Position de la coupe modélisée.



Fig. 55 - Coupe schématique SSE-NNW (avec positionnement des forages) utilisée pour la modélisation.

La géométrie du système (la topographie et le substratum) ont été déterminés à partir des forages disponibles et des résultats des investigations géophysiques. Elle prend en compte les résidus de traitement, la couche aquifère de gneiss altéré (altérites) et les gneiss fissurés. Par soucis de simplification, l'horizon de sol décrit localement à la base du dépôt de résidus de traitement a été intégré aux altérites.

L'épaisseur des résidus de traitement est comprise entre 30 m en amont et 2 m en aval. On suppose que ces derniers sont en contact direct avec la couche aquifère de gneiss altéré (altérite). On suppose aussi que l'épaisseur des altérites est de 4 mètres et qu'elle est partout homogène. Pour la coupe modélisée, on a limité l'épaisseur du niveau de gneiss fissurés à 4 mètres.

10.1.3. Le maillage

Par souci d'homogénéité, le maillage construit pour ces modélisations hydrodynamiques servira également de support aux modélisations 2D du transport réactif. Sa géométrie a été fortement simplifiée par rapport à la structure réelle du site de manière à pouvoir répondre aux exigences de temps de calcul. Le maillage a donc été établi de façon à reproduire approximativement mais de manière la plus fidèle possible la structure de la coupe verticale modélisée, avec pour souci principal de réduire le nombre de mailles à son strict minimum.

Le domaine modélisé a été discrétisé en 35 lignes et 52 colonnes dont 22 colonnes de 20 m, une colonne de 14 m, 13 colonnes de 10 m, 1 colonne de 6 m, 5 colonnes de 5 m et 10 colonnes de 2,5 m. les lignes ont une épaisseur constante de 2 m. Le

maillage le plus fin a été appliqué aux zones de rupture de pente. La figure 56 illustre le modèle maillé avec les différentes couches et les mailles à potentiel imposé.







Fig. 56 - Maillage et conditions aux limites du modèle.

10.1.4. Les conditions initiales et aux limites

La condition initiale introduite dans le modèle est un état d'humidité ou de pression d'eau dans le sol connu à un instant t donné. Comme nous ne disposions pas de cette information, nous avons pris, par hypothèse, un état initial non saturé calculé sur un laps de temps de simulation hydrodynamique suffisamment long (au pas de temps 21 mois).

Les conditions aux limites utilisées dans le modèle sont les suivantes :

- à la limite sud du modèle : une condition à charge imposée (H = 349 m). Nous avons considéré la cote du niveau d'eau d'un piézomètre situé en amont du terril. Cette condition n'est valable que si le niveau d'eau dans ce piézomètre ne change pas avec le temps ;
- à la limite nord du modèle : un potentiel imposé (H = 309 m). Ce potentiel est imposé par la rivière qui recoupe la limite Nord du secteur d'étude. Là encore, on considère que le niveau de la rivière reste constant.

10.1.5. Les données d'entrée du modèle

a) La recharge

La recharge en eau de l'aquifère se fait à travers toute la surface occupée par les résidus de traitement. Les valeurs de la recharge prises dans le cadre de cette étude pour les deux premières années sont résumées dans le tableau 12. Comme les simulations se font sur une période de 5 ans, les valeurs de l'infiltration proposées pour la deuxième année seront prise comme données de recharge pour les années suivantes.

	Jan.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juill.	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Totale (mm)
Infiltration	60	40	25	20	20	10	10	10	10	30	50	70	355
(mm)	70	50	25	0	0	0	0	0	0	30	50	70	295

Tabl. 12 - Valeurs de la recharge appliquées à la surface occupée par les résidus de traitement.

b) Les lois d'écoulement et les paramètres hydrodynamiques

Les lois de rétention et de perméabilité

Comme l'écoulement se fait en milieu non saturé en eau, la perméabilité du terril et des altérites (gneiss altéré) dépendra de la teneur en eau. L'écoulement sera alors décrit par la loi de rétention $h(\theta)$ qui relie la succion à la teneur en eau du sol et par la loi de perméabilité $k(\theta)$ qui elle relie la conductivité hydraulique à la teneur en eau.

Les lois utilisés pour la modélisation sont la loi de Van Genuchten (1980) pour la relation $h(\theta)$ et la loi de Van Genuchten-Mualem (1976) pour la relation $k(\theta)$. Ces lois sont de la forme suivante :

La loi de rétention :

$$S_e = \left[\frac{1}{1 + (\alpha \psi)^n}\right]^m$$
 avec m = 1-1/n

Se : la saturation effective définie par : Se = $(\theta - \theta r)/(\theta s - \theta r)$

 Ψ : succion exprimée en centimètre colonne d'eau θ s : teneur en eau volumique à la saturation θ r : teneur en eau volumique résiduelle α et n : paramètres de la loi de Van Genuchten. La loi de perméabilité de Van Genuchten - Mualem :

$$k(s_{e}) = k_{s} \sqrt{S_{e}} \left[1 - \left(1 - S_{e}^{1/m} \right)^{m} \right]^{2}$$

ks étant la perméabilité à la saturation.

Les paramètres hydrodynamiques

Pour les résidus de traitement, les simulations ont été menées sur la base du jeu de paramètres hydrodynamiques mesuré au laboratoire et sur site. Les paramètres α et n ont été déterminés à partir de la courbe de rétention d'eau du terril présentée sur la figure 8. Pour les résidus, les valeurs de porosité, densité et de teneurs en eau résiduelles ont toutefois été fixées d'après les données de la littérature (De Marsily 1981, Castany 1982, Carsel *et al.,* 1988). Nous rappelons en effet que les valeurs mesurées pour la teneur en eau à saturation et la teneur en eau résiduelle n'ont pas été retenues du fait d'un probable artefact analytique. Une valeur moyenne de perméabilité a par ailleurs été considérée pour l'ensemble des résidus de traitement.

Le calage du modèle hydrodynamique a été réalisé sur une période de cinq ans avec des simulations d'écoulement dans le terril non saturé et dans la nappe. Les résultats des simulations montrent que le modèle reproduit bien la piézométrie observée. Pour obtenir un calage de bonne qualité, il a par contre été nécessaire de réajuster la valeur de perméabilité moyenne initialement choisie d'après les valeurs mesurées. Ce réajustement reste toutefois à l'intérieur de la gamme de perméabilités mesurées.

Pour les niveaux de gneiss altéré et de gneiss fissuré où aucun n'échantillon n'a pu être prélevé, les valeurs respectives des différents paramètres ont été fixées d'après des données de la littérature (Castany 1982, Carsel *et al.*, 1988). À noter que la valeur de perméabilité choisie pour ces altérites est du même ordre de grandeur que celles qui ont été mesurées par RMP. Cet accord peut s'expliquer ici par la profondeur d'investigation de cette méthode (ici de quelques dizaines de mètres) qui est comparable à celle des altérites.

Paramètres	Résidus de traitement	Gneiss altéré (altérites)	Gneiss fissuré
Teneur en eau à saturation	0,25	0,26	0,05
Teneur en eau résiduelle	0,08	0,06	0
Perméabilité à saturation (m/s)	5.10 ⁻⁸	1,2 10 ⁻⁵	1 10 ⁻⁶
α (cm ⁻¹)	0,002	0,077	
n	1,56	1,88	

Les valeurs des paramètres utilisés sont présentées dans les tableaux 13 et 14.

Tabl. 13 - Paramètres hydrodynamiques des différentes couches du modèle.

Paramètre	Résidus de traitement	Gneiss altéré (altérites)	Gneiss fissuré	
Dispersivité longitudinale (α_L) (m)	64	64	64	
Dispersivité transversale (α_T) (m)	4	4	4	
Porosité totale (%)	25	26	5	
Diffusion moléculaire (m ² /s)	1.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁹	
Poids volumique sec (g/cm ³)	2	2	2,5	

N.B: Par hypothèse, les gneiss fissurés sont globalement assimilés à un milieu poreux équivalent. On suppose par ailleurs que les dispersivités longitudinale et transversale et la diffusion moléculaire sont identiques dans toutes les couches.

Tabl. 14 - Paramètres de transport.

10.1.6. Le pas de temps de calcul

Les simulations ont été réalisées sur une période de cinq ans avec des pas de temps de calcul de 1 mois. Pour le modèle hydrodynamique, ces pas de temps sont découpés automatiquement en sous pas de calcul de durée optimale de 1,5 jour. Pour des variations rapides ou quand la convergence des calculs est délicate, le modèle diminue son pas de temps. Dans le cas contraire, il les augmente.

10.1.7. Résultats

La figure 57 illustre l'évolution de la surface libre de la nappe pour différentes dates de l'année avec des débordements très marqués en période des hautes eaux. L'analyse de l'évolution spatiale du degré de saturation du terril (fig. 58) montre que le degré de saturation varie globalement entre 88 % et 98 % pour atteindre à la base une saturation de 100 %.

Ces chiffres sont conformes aux variations de teneur en eau mesurées sur l'année de 1998 à partir d'une profondeur de 1,5 m (fig. 7). À noter que le modèle calcule une valeur moyenne de teneur eu eau sur une épaisseur de 2 m (taille de la maille).

10.2. MODÉLISATION DU TRANSPORT RÉACTIF DE L'ARSENIC

Ce type de modélisation repose sur un couplage entre l'hydrodynamique et la chimie. Dans le cas présent, Il a été abordé selon deux approches principales :

- une modélisation 1D ;
- une modélisation 2D.

L'objectif de la première modélisation est centré sur l'analyse fine du système géochimique pris dans un contexte dynamique. Cette première approche est surtout destinée à appréhender l'ensemble des chemins réactionnels qui peuvent s'avérer

particulièrement instables sur ces systèmes miniers aux caractéristiques chimiques contrastées.

La seconde modélisation a été réalisée dans le but de visualiser l'évolution spatiotemporelle des différents paramètres géochimiques et notamment le panache de transfert de l'arsenic sur une coupe verticale recoupant transversalement l'ensemble du site. Des contraintes numériques et de temps de calcul liées à l'approche 2D et à la complexité du système géochimique, nous ont conduit a utiliser un modèle chimique simplifié par rapport à celui qui a été considéré dans l'approche de modélisation 1D. Ces simplifications portent essentiellement sur la composition de l'assemblage minéralogique (prise en compte d'un nombre limité de minéraux pour les modélisations 2D) ainsi que sur les lois cinétiques de dissolution des minéraux. Les problèmes numériques rencontrés dans la modélisation 2D nous ont par ailleurs contraint à ne pas prendre en compte les réactions d'adsorption de l'arsenic sur les oxyhydroxydes de fer, ces difficultés étant principalement liées à la présence d'un substrat adsorbant dont la quantité évolue dans le temps (dissolution/précipitation des oxyhydroxydes de fer).



Fig. 57 - Évolution de la surface libre de la nappe à différentes dates de l'année.



Fig. 58 - Répartition spatiale du degré de saturation calculé (%) (exemple pris à 60 mois).

10.2.1. La modélisation 1D

a) Le code utilisé

Les modélisations 1D reposent sur l'utilisation du code PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) qui traite simultanément de la spéciation en phase aqueuse, des réactions de dissolution/précipitation et des mécanismes d'adsorption (complexation de surface et échange ionique). La complexation de surface est traitée avec le modèle de surface à Double Couche Diffuse décrit par Dzombak et Morel (1990). La base de données thermodynamiques utilisée est la base data0.com modifiée d'après la compilation de Gaskova *et al.* (2001) concernant les espèces aqueuses et les minéraux de l'arsenic.

b) Le modèle chimique conceptuel

Outre le calcul de la spéciation en phase aqueuse, le modèle chimique utilisé pour cette approche 1D prend en compte les réactions de dissolution/précipitation et les réactions d'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer. Ces dernières concernent notamment l'arsenic, la silice, les sulfates et les phosphates. Elles permettent de rendre compte des effets de compétition pouvant exister au niveau des sites d'adsorption entre ces différents éléments chimiques et l'arsenic.

Un point important du modèle conceptuel, concerne le choix des minéraux qui sont susceptibles d'assurer le rôle de tampon pH sur les eaux de lixiviation. Les faibles proportions en carbonates présentes dans le système, nous conduisent à retenir deux hypothèses :

- la première consiste à considérer que les carbonates (calcite, dolomie) vont assurer le rôle de tampon pH malgré leurs faibles quantités ;
- la seconde consiste à supposer que les carbonates ne sont pas présents en quantités suffisantes pour assurer d'une manière pérenne le rôle de tampon pH. On considère ici que ce rôle va plutôt être assuré par les alumino-silicates.

Pour les zones contenant des carbonates, l'effet de tampon pH va bien sûr être assuré par ces minéraux. En l'absence de carbonates on peut toutefois supposer que l'effet de neutralisation pH par la dissolution des alumino-silicates va prendre toute son importance compte tenu des faibles vitesses de circulation d'eaux généralement observées au sein des résidus de traitement.

Compte tenu des faibles pourcentages de carbonates observés sur le site, nous avons choisi de tester les deux hypothèses. La deuxième hypothèse est celle qui a été retenue dans le cadre des modélisations 1D. La première hypothèse sera quant à elle considérée et examinée dans les modélisations 2D.

Du point de vue minéralogique, le modèle prend en compte treize minéraux et une phase organique. La liste de ces minéraux ainsi que leurs pourcentages pondéraux au sein de l'assemblage ont été établis sur la base des données minéralogiques recueillies sur le site par Roussel (1998) et par Bodénan *et al.* (2003).

Du point de vue redox, nous avons démontré que le système n'avait pas atteint l'équilibre, ce qui est classiquement observé sur beaucoup d'autres systèmes naturels (Michard, 1969; Christensen *et al,* 2000). Compte tenu de la complexité, des incertitudes et des inconnues inhérente à la prise en compte des cinétiques rédox au sein d'un modèle géochimique, toutes les simulations ont été réalisées à l'équilibre rédox. En première approximation et par souci de simplification, nous avons également considéré que le système était toujours à l'équilibre thermodynamique avec les oxyhydroxydes de fer (Fe(OH)3(a).

Pour les douze autres minéraux (tabl. 15) nous avons supposé que les réactions de dissolution/précipiation étaient gérées par une loi cinétique.

Pour les alumino-silicates, les vitesses de dissolution ont été calculées à partir de loi du type :

$$\mathbf{R}_{i} = \mathbf{k}_{i} \mathbf{S}_{i} \left(\frac{\mathbf{m}_{i}}{\mathbf{m}_{i0}} \right)^{n} \left(\mathbf{a}_{H^{*}} \right)^{n} \left(1 - \frac{\mathbf{Q}_{i}}{\mathbf{K}_{i}} \right)$$

Les paramètres K_i, S_i, m_i, m_{i0} correspondent respectivement à la constante cinétique, à la surface spécifique du minéral, à la masse du minéral prise à l'instant t et à la masse initiale de ce même minéral. Les exposants n et p permettent de prendre en compte les effets de la masse et du pH sur la vitesse de dissolution. La variable Q_i représente le produit d'activité ionique de la réaction de dissolution. Le paramètre K_i représente la constante d'équilibre de cette même réaction.

Pour la dissolution de la pyrite et des autres minéraux sulfurés, nous avons considéré une loi cinétique proposée par Williamson et Rimstidt (1994) :

$$R_{i} = k_{i} S_{i} \bigg(\frac{m_{i}}{m_{io}} \bigg)^{0.67} \big(a_{H^{1}} \big)^{-0.11} \big(m_{O_{2}(aq)}^{0.5} \big) \bigg(1 - \frac{Q_{i}}{K_{i}} \bigg)$$

Pour la cinétique de dissolution de la manganite nous avons retenu la loi proposée par Postma et Appelo (2000) :

$$\boldsymbol{R}_{i} = \boldsymbol{k}_{i} \boldsymbol{S}_{i} \! \left(\frac{\boldsymbol{m}_{i}}{\boldsymbol{m}_{io}} \right)^{2.7} \! \left(\boldsymbol{a}_{H^{*}} \right)^{\! 0.5} \left(1 \! - \! \frac{\boldsymbol{Q}_{i}}{\boldsymbol{K}_{i}} \right)$$

Les valeurs des différents paramètres utilisés pour les calculs cinétiques sont reportés dans le tableau 15.

Minéral	% poids	m _{i0} (mol/kg H₂O)	S _i (cm²/kg H₂O)	n	k _i (mol/cm²/s)
Quartz	80	141,14	40,000	0,67	1,4 10 ⁻¹⁷
Illite	4	1,1	12,000	2,7	2,8 10 ⁻¹⁷
Montmoril-Mg	3	0,87	120,000	2,7	1,9 10 ⁻¹⁷
Kaolinite	3	1,23	220,000	2,7	1,3 10 ⁻¹⁷
K-Feldspath	3	1,14	120,000	0,67	5,3 10 ⁻¹⁷
Manganite	0,2	0,21	1,000	2,7	1,05 10 ⁻⁴
Arsenopyrite	1	0,65	500	0,67	6,46 10 ⁻¹¹
Pyrite	1	0,88	1,000	0,67	6,46 10 ⁻¹¹
Sphalerite	0,4	0,44	400	0,67	6,46 10 ⁻¹¹
Galena	0,4	0,18	200	0,67	6,46 10 ⁻¹¹
Chalcopyrite	0,2	0,12	100	0,67	6,46 10 ⁻¹¹
Gypse	3,8	2,34	1,000	0,67	2,5 10 ⁻⁶
M. organique*	(0,05)*	0,05	-	-	-

* Pour la matière organique, la loi de vitesse et les valeurs des paramètres cinétiques sont données dans le texte.

Tabl. 15 - Valeurs des différents paramètres cinétiques utilisés dans les simulations. Porosité initiale : 20 % ; masse de solide considérée par kg d'eau : 10,6 kg de solide/kg d'eau ; les valeur de n (= 0,67 ou 2,7) sont discutées dans Postma et Appelo (2000).

Le paramètre p a été fixé à 0 pour les alumino-silicates, à -0,11 pour les sulfates et à 0,5 pour MnOOH. Les valeurs des constantes cinétiques prises à 25 °C et reportées dans le tableau 15 sont issues d'une compilation critique des données de la littérature. Les valeurs des surfaces d'échange entre l'eau et les minéraux ont été fixées de manière à obtenir le meilleur accord possible entre les observations et les mesures de terrain (pH, teneurs en As, Si, Ca, SO₄...).

La cinétique de dégradation du carbone organique ($CH_2O(NH_3)$) a été considérée selon une équation du type (Parkhurst and Appelo, 1999) :

$$R_i = k_1[O_2]/(2.9410^{-4} + [O_2]) + k_2[NO_3]/(1.5510^{-4} + [NO_3]) + k_3[SO_4]/(1.010^{-4} + [SO_4])$$

Les valeurs choisies pour k_1 , k_2 et k_3 sont respectivement égales à 1,79.10⁻⁹ mol/s, 1,67.10⁻¹¹ mol/s et 1,0.10⁻¹¹ mol/s. La valeur initialement proposée par Parkhurst and Appelo (1999) pour k3 (1.10⁻¹³) apparaît trop faible pour avoir un impact significatif sur le résultat des calculs du fait de la richesse en sulfate des eaux collectées sur le site. Cette valeur a de ce fait été multipliée par 100.

c) Simulations effectuées sur système fermé

Avant d'introduire la notion de transport, une première série de simulations a été effectuée sur un système fermé (simulations « batch ») de manière à tester la partie purement chimique du modèle et les différentes lois cinétiques. Ces simulations ont été effectuées sur un an en mettant en contact l'assemblage minéral dont la composition est donnée dans le tableau 15 avec une eau diluée (eau de pluie) en équilibre avec la pression de CO₂ atmosphérique. Sa composition chimique initiale est reportée dans le tableau 16 (solution I). Les simulations ont été effectuées pour une température de 25°C. Les quantités initiales de minéraux et les valeurs des paramètres cinétiques utilisées pour ces simulations sont reportées dans le tableau 15.

	Simula Scén	tion 1D ario 1	Simulation 1D Scénario 2			
Elément	Solution percolante (mmole/L)	Solution Solution initiale percolante présente dans la colonne (mmole/L) (mmole/L)		Solution initiale présente dans la colonne (mmole/L)		
	(I)	(II)	(111)	(IV)		
рН	5,6	5,0	3,22	5,96		
ре	13,5	4,0	11,39	4,33		
HCO ₃	1,0 10 ⁻³	0,1	0,12	2,00		
AI	1,0 10 ⁻³	1,0 10 ⁻⁴	2,2	0,01		
As	1,0 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻³	0,01	0,26		
Ca	1,0 10 ⁻⁴	0,1	3,0	2,75		
CI	3,5	1,0	0,16	0,17		
Fe	-	1,0 10 ⁻⁴	0,22	0,27		
К	1,0 10 ⁻³	1,0 10 ⁻³	0,16	0,09		
Mg	1,0 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻⁴	2,22	1,59		
Mn	1,0 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻⁴	0,12	0,17		
Na	4,0	1,0	0,47	1,28		
Si	1,0 10 ⁻³	1,0 10 ⁻³	0,9	0,45		
SO ₄	1,0 10 ⁻²	1,0	12,58	4,88		
Ba	1,0 10 ⁻⁴	1,0 10 ⁻³	-	-		
Cu	1,0 10 ⁻⁴	-	-	-		
F	1,0 10 ⁻⁴	-	-	-		

Tabl. 16 - Compositions chimiques des différentes solutions utilisées pour les simulations.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 59. Ils montrent que le modèle permet de reproduire les grandes tendances d'évolution observées sur le site, tout particulièrement pour celles du pH et pour celles qui concernent l'état de saturation de l'eau par rapport à des minéraux tels que la scorodite, la jarosite, l'alunite, la calcite et l'Al(OH)3(a) (fig. 59a). Les zones d'équilibre thermodynamique sont reportées sur la fig. 59a (encadrés portant le nom du minéral concerné) et les évolutions respectives des teneurs des principaux éléments chimique du système sur les figures 59b et 59c. Pour des éléments et espèces chimiques tels que le calcium, les sulfates, le fer et les bicarbonates, les gammes de teneurs calculées sont globalement en accord avec celles qui ont été mesurées sur le terrain. À l'inverse, pour l'arsenic, le magnésium, le manganèse et la silice les teneurs calculées s'avèrent toujours inférieures aux teneurs maximum mesurées.



Fig. 59 - Résultats des simulations effectuées en batch.

Ces simulations montrent par ailleurs, que compte tenu des hypothèses de départ considérées dans le modèle conceptuel, il est nécessaire de prendre en compte la réaction de dégradation de la matière organique pour reproduire correctement les tendances observées sur site. Ainsi, la non prise en compte des réactions de dissolution/précipitation des carbonates (calcite ; dolomite) nécessite impérativement de considérer cette réaction de dégradation afin de reproduire l'équilibre thermodynamique avec la calcite pour les eaux de pH > 7. Les contributions respectives des réactions de dissolution/précipitation de plusieurs minéraux du système, ainsi que la réaction de dégradation de la matière organique sont reportées sur la figure 59d. Les évolutions temporelles des précipitations minérales secondaires sont reportées sur la figure 59e.

Du point de vue de l'adsorption, les quantités calculées d'arsenic, de silice et de sulfates adsorbés sur les oxyhydroxydes de fer sont reportées sur la figure 59f. Cette dernière montre, que malgré l'effet de compétition avec la silice et les sulfates, l'arsenic reste préférentiellement adsorbé au niveau des oxyhydroxydes. L'effet compétiteur bien connu des phosphates par rapport à l'arsenic n'a pu être constaté compte tenu de l'absence de phosphates dans la solution.

d) Simulations effectuées sur système ouvert

De manière à intégrer l'effet du transport et à se rapprocher au mieux des conditions observées sur site, ces simulations « batch » ont été complétées par des modélisations associant le transport et la chimie. Elles ont consisté à simuler en 1D le comportement d'une colonne fictive constituée d'un matériau assimilable au résidu de traitement et dont la composition minéralogique globale est donnée dans le tableau 15. Cette colonne, située au sein du tas principal de résidus (fig. 60) à une hauteur supposée de 8 m. Elle a été dimensionnée de manière à présenter une taille suffisante pour permettre de reproduire les différente évolutions géochimiques observée (notamment paliers de pH et Index de Saturation). Ses dimensions sont supposées suffisamment faibles, ce qui permet de considérer que la colonne est traversée par un débit d'eau qui reste constant sur l'ensemble du temps de simulation. La valeur de débit retenue est de 1 m/an. Il s'agit d'une valeur moyenne choisie sur la base des calculs hydrodynamiques effectués avec le code MARTHE et qui montrent que les débits d'eau observés dans le tas de résidus de traitement sont globalement compris entre 0,6 at 1,6 m/an. La porosité du matériau a été fixée à 20 %. Pour l'ensemble des simulations, la dispersivité est supposée égale à 0,015 m et la diffusion a été négligée. La colonne a été subdivisée en 100 mailles de calcul.



Fig. 60 - Positionnement de la colonne fictive modélisée.

Deux types de scénario ont été modélisés :

Scénario n° 1

Pour ces simulations, la colonne est supposée imprégnée d'une eau diluée dont la composition chimique exacte est donnée dans le tableau 16 (solution II). Les valeurs des paramètres cinétiques retenues sont celles qui ont été utilisées lors des simulations effectuées en système fermé (simulations « batch »). La colonne est ensuite soumise, pendant un an, à 25 °C, à la percolation par un fluide dont la composition chimique est assimilable à une eau diluée (eau de pluie) en équilibre avec la pCO₂ atmosphérique (tabl. 16: solution I). Les pressions partielles de CO₂ et d'O₂ considérées dans le calcul sont supposées identiques à celles de l'atmosphère (pCO₂ = -3,5; pO₂ = -0,7). La porosité retenue est de 20 %, le débit de 1m/an et la dispersivité de 0,015 m.

Les résultats sont présentés sur la figure 61. Ils indiquent la présence de plateaux successifs de pH dans la partie supérieure de la colonne (< 3,5 m), avec des valeurs conformes aux mesures effectuées dans les niveaux superficiels (valeurs calculées comprises entre 2,5 et 7; valeurs mesurées globalement comprises entre 3 et 7) (fig. 61a). Pour le reste de la colonne (> 3,5 m), les pH calculés apparaissent toutefois très largement supérieurs à ceux mesurés aux profondeurs intermédiaires et dans les niveaux inférieurs du tas de résidus de traitement (toujours inférieurs à 8). À partir de 5 m les valeurs calculées atteignent en effet une valeur constante proche de 10.



Fig. 61 - Résultats des simulations effectuées dans le cadre du premier scénario. Simulations effectuées sur 1 an pour une colonne fictive d'une hauteur de 8 m Porosité : 0,2, débit = 1 m/an, dispersivité = 0,015 m.

À l'exception du pic de concentration observé pour les sulfates et le fer à 2 m de profondeur, les gammes de teneurs calculées au sein de la colonne pour les principaux éléments chimiques du système (fig. 61b et 61c) apparaissent conformes aux ordres de grandeurs mesurés sur le terrain. Pour les bicarbonates, le magnésium et le manganèse, les teneurs calculées restent toutefois toujours inférieures aux teneurs maximum mesurées.

En ce qui concerne les précipitations minérales, le modèle rend compte de l'apparition d'un certains nombre de minéraux dont la nature et les quantités respectives sont reportées en fonction de la profondeur sur la figures 61d. La précipitation de la plupart de ces minéraux avait déjà été constatée lors des simulations réalisées en système statique (alunite, jarosite-K, scorodite). D'un point de vue qualitatif, les résultats obtenus apparaissent globalement satisfaisants par rapport aux observations de terrain. Cette comparaison ne s'applique toutefois que pour la partie supérieure de la colonne, les valeurs de pH calculées dans la partie inférieure étant beaucoup plus fortes que celles mesurées in situ (toujours inférieures à 8). À noter l'instabilité de la calcite sur l'ensemble de la colonne, la seule précipitation de carbonate prédite par le modèle est la précipitation de sidérite, contrairement aux simulations effectuées en batch qui prédisaient plutôt une précipitation de calcite.

La figure 61e représente l'évolution des quantités en arsenic, silice et sulfates adsorbées au niveau des oxyhydroxydes de fer. Ces résultats montrent, là encore, que malgré l'effet de compétition avec la silice et les sulfates, l'arsenic reste préférentiellement adsorbé au niveau des oxyhydroxydes. Les réactions d'adsorption sont aussi illustrées sur la figure 61f pour des éléments tels que le calcium, le fer, le magnésium et le sodium qui sont surtout impliqués dans des réactions d'échange d'ions. Pour le calcium et, dans une moindre mesure pour le magnésium, qui sont les deux cations majoritaires du système de par leur fortes concentrations, ces résultats montrent que les teneurs peuvent être fortement perturbées par l'adsorption au niveau de substrats échangeurs d'ions tels que les argiles.

Scénario n° 2

Pour ce deuxième scénario de modélisation, les valeurs considérées pour les paramètres de transport et de cinétique chimique sont strictement identiques à celles utilisées dans le premier scénario. Seules les compositions chimiques respectives du fluide initial imprégnant la colonne et de l'eau de lixiviation sont différentes. Comme pour le scénario précédent, les simulations ont été effectuées à 25 °C. L'hypothèse retenue pour ce deuxième scénario consiste à supposer que la colonne est percolée par une eau de pluie ayant préalablement traversé et oxydé la partie superficielle du résidu de traitement. La composition chimique de cette eau de percolation avant son entrée dans la colonne est donnée dans le tableau 16 (solution III). Il s'agit d'une eau acide du fait de l'oxydation des sulfures. La composition chimique à celle d'une eau de pore mesurée sur le site et de composition chimique intermédiaire entre les eaux acides des horizons de surface et les eaux de pH > 7 rencontrées à la base du tas. Cette composition est présentée dans le tableau 16 (solution IV).

Les résultats de ces simulations sont reportés sur la figure 62. À l'image de ceux obtenus pour le premier scénario, ils montrent l'existence de plateaux de pH dans la partie supérieure de la colonne (> 2m; fig. 62a), avec des valeurs globalement conformes aux mesures. Pour le reste de la colonne, le pH semble se stabiliser aux alentours de 6,3. Bien qu'inférieure aux pH mesurés à la base du terril (de l'ordre de 7,5), cette valeur s'avère en meilleur accord, par rapport au premier scénario, avec les



pH généralement mesurés au sein même des résidus de traitement (profondeurs intermédiaires ; valeurs mesurées généralement comprises entre 5 et 7).

Fig. 62 - Résultats des simulations effectuées dans le cadre du deuxième scénario. Simulations effectuées sur 1 an pour une colonne fictive d'une hauteur de 8 m. Porosité : 0,2, débit = 1 m/an, dispersivité = 0,015 m.

Les figures 62b et 62c illustrent l'évolution des principaux éléments chimiques du système au sein de la colonne. Les résultats obtenus montrent que l'accord entre les gamme de teneurs calculées et mesurées s'avère globalement meilleurs que pour le premier scénario. Pour l'arsenic, à noter quand même des teneurs calculées qui restent légèrement inférieures aux teneurs maximales mesurées sur site. Pour le manganèse, à signaler aussi la présence d'un pic de concentration qui atteint des valeurs supérieures aux teneurs maximales mesurées.

En ce qui concerne l'adsorption, les données obtenues confirment les résultats du premier scénario qui indiquaient notamment que les teneurs en calcium et magnésium pouvaient être largement affectées par des processus d'adsorption via des mécanismes d'échange ioniques (fig. 62d).

10.2.2. La modélisation 2D

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, ces modélisations ont surtout été réalisée dans le but de visualiser l'évolution spatio-temporelle des différents paramètres géochimiques et notamment le panache de transfert de l'arsenic sur une section verticale recoupant transversalement l'ensemble du site.

Ces modélisations ont été réalisées grâce à un couplage entre le code hydrodynamique MARTHE et un Simulateur Chimique Spécifique (SCS) construit spécialement pour ce problème (Kervévan et Baranger, 1998; Kervévan *et al.*, 1998). Le maillage et les hypothèses posées sur la géométrie et les caractéristiques hydrodynamiques des différents niveaux de la coupe modélisée restent identiques à ce qui a été décrit pour les modélisations hydrodynamiques.

Par ailleurs, l'ajout de la deuxième dimension entraîne des contraintes numériques et de temps de calcul fortes, ce qui nous a conduit à simplifier le modèle chimique par rapport à celui utilisé dans le cadre de l'approche de modélisation 1D. La nature de ces simplifications est précisée dans le chapitre relatif à la construction du SCS.

a) Le modèle chimique : Simulateur Chimique Spécifique (SCS)

Le simulateur chimique a été élaboré en se basant sur les processus géochimiques majeurs identifiés lors de l'interprétation des données géochimiques et minéralogiques collectées *in situ*.

Principales hypothèses

L'élaboration du modèle chimique utilisé pour ces simulations est basée sur le même schéma conceptuel que celui qui a été utilisé pour les simulations 1D. Compte tenu des difficultés inhérentes à la prise en compte des cinétiques redox, l'hypothèse de l'équilibre redox a par ailleurs été conservée.

Toutefois, comme nous l'avons déjà mentionné, des contraintes numériques et de temps de calcul liées à l'approche 2D et à la complexité du système géochimique, nous ont contraint à simplifier le système chimique par rapport aux modélisations précédentes. Les simplifications portent d'abord sur le nombre d'éléments chimiques retenus qui est inférieur à celui des modélisations 1D. Pour les simulations 2D nous n'avons ainsi retenu que treize éléments chimiques. Ces simplifications portent également sur la composition de l'assemblage minéralogique qui ne compte qu'un nombre limité de minéraux pour les modélisations 2D. Le rôle de la fraction organique a par ailleurs été négligé. La forme des lois cinétiques de dissolution/précipitation a aussi été simplifiée puisqu 'elles se résument à des lois simples intégrant l'effet d'une constante cinétique apparente et du logarithme du rapport entre le produit d'activité ionique de la réaction et de la constante d'équilibre correspondante.

Au niveau des réactions d'adsorption, une première série de simulations a d'abord été tentée en considérant l'adsorption de l'arsenic au niveau des oxyhydroxydes de fer. Ces simulations ont fait apparaître l'existence de problèmes numériques importants

liés à la prise en compte d'un substrat adsorbant dont les quantités sont susceptibles de varier fortement dans le temps et dans l'espace (précipitation/dissolution des oxyhydroxydes de fer). Compte tenu de ces difficultés qui n'ont pu être résolues dans le seul cadre de cette étude, le reste des simulations a dû être réalisé sans prendre en compte les réactions d'adsoprtion/désorption de l'arsenic. La recherche de solutions pour résoudre ces problèmes numériques est actuellement menée dans le cadre de travaux plus spécifiquement dédiés au développement des modèles couplés.

Une autre difficulté, liée à l'étude de ce type de système réside dans la modélisation des échanges entre la phase aqueuse et la phase gazeuse au sein de la zone non saturée. Ceci s'avère particulièrement vrai pour l'oxygène et le dioxyde de carbone. Par hypothèse, nous considérerons que ces échanges ne sont effectifs qu'à proximité immédiate de la surface des résidus de traitement exposée à l'atmosphère. La cinétique de ces échanges est par ailleurs supposée suffisamment rapide pour que l'équilibre entre phase gazeuse et phase aqueuse soit toujours atteint.

Dans toutes les autres mailles du domaine d'étude, on considérera que les teneurs en oxygène et en dioxyde de carbone dissout sont le résultat du couplage entre le transport et les réactions chimiques.

À noter par ailleurs que les variations de pressions de la phase gazeuse dues aux réactions chimiques (essentiellement oxydation des sulfures) dans la zone non saturées ne seront pas prises en compte dans le calcul de l'hydrodynamique. Les difficultés numériques imposées par un tel calcul nous ont conduit à utiliser l'hypothèse simplificatrice classique selon laquelle la pression de la phase gazeuse régnant dans la zone non saturée est partout égale à la pression atmosphérique.

Éléments constitutifs du modèle chimique

Compte tenu des principales caractéristiques minéralogiques et géochimiques du site et des hypothèses simplificatrices évoquées précédemment, le simulateur chimique repose sur la prise en compte des éléments suivants :

H(+I), O(-II), H(0), O(0), S(+VI), S(-II), Fe(+III), Fe(+II), Ca, C, Si, As(+V), As(+III), H₂O.

On notera que l'espèce H_2O est, pour des raisons numériques, traitée comme un élément chimique à part entière, ce qui implique que H(+I) et O(-II) désignent les totaux molaires de l'hydrogène (+I) et de l'oxygène (-II) hors H_2O .

Ces éléments chimiques se combinent en 27 espèces aqueuses :

 $\begin{array}{l} H_{2}O, \ H^{+}, \ OH^{-}, \ H_{2(aq)}, \ O_{2(aq)}, \ HS^{-}, \ SO_{4}^{--}, \ H_{2}S, \ CaSO_{4(aq)}, \ Ca^{++}, \ CO_{2(aq)}, \ HCO_{3}^{-}, \ CO_{3}^{--}, \\ Fe^{+++}, \ Fe^{++}, \ Fe(OH)_{2}^{+}, \ Fe(OH)_{3(aq)}, \ FeHCO_{3}^{+}, \ FeSO_{4}, \ FeCO_{3(aq)}, \ FeAsO_{4(aq)}, \ H_{2}AsO_{4}^{-}, \\ Fe(AsO_{4})_{2}^{---}, \ H_{2}AsO_{3}^{-}, \ As(OH)_{3(aq)}, \ HAsO_{4}^{--}, \ SiO_{2(aq)}. \end{array}$

Les réactions prises en compte sont définies ci-après (tabl. 17). Les constantes d'équilibre sont calculées à 25 °C à partir de la base de données « data1fcom.dat » d'EQ3/6, sauf pour les valeurs repérées par (*) ou (**) qui sont issues, respectivement, de Gaskova *et al.* (2001) et Grenthe *et al.* (1992).

Réactions avec la phase aqueuse	log (Keq)	Réactions avec les phases solides	log (Keq)
$OH^{-} + H^{+} = H_2O$	13,9951	$Quartz = SiO_{2(aq)}$	-3,9993
$H_{2(aq)} + 0.5O_{2(aq)} = H_2O$	43,2084	$Fe(OH)_{3(a)} + 3H^+ = Fe^{+++} + 3H_2O$	1,096**
$2H_2O = 4H^+ + 4e^- + O_{2(aq)}$	-86,0032	Gypse = $Ca^{++} + SO_4^{} + 2H_2O$	-4,4823
$HS^{-} + 2O_{2(aq)} = H^{+} + SO_{4}^{}$	138,3169	Arsenopyrite + $2H_2O = Fe^{++} + HS^{-} + H_2AsO_3^{-} + 3H^{+} + 3e^{-}$	-27,0641 [*]
$H_2S = H^+ + HS^-$	-6,9877	Calcite + H^+ = Ca ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻	1,8487
$CaSO_{4(aq)} = Ca^{++} + SO_4^{}$	-2,1111		
$\mathrm{CO}_{2(\mathrm{aq})} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} = \mathrm{H}^{+} + \mathrm{H}\mathrm{CO}_{3}^{-}$	-6,3447	Réactions avec les phases gazeuses	log (Keq)
$CO_{3}^{} + H^{+} = HCO_{3}^{}$	10,3288	$2O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	83,1049
$Fe^{+++} + 0.5H_2O = Fe^{++} + 0.25O_{2(aq)} + H^+$	-8,4900	$CO_{2(g)} + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	-7,8136
$Fe(OH)_2^+ + 2H^+ = Fe^{+++} + 2H_2O$	5,6700		
$Fe(OH)_{3(aq)} + 3H^+ = Fe^{+++} + 3H_2O$	12,0000		
$FeHCO_{3}^{+} = Fe^{++} + HCO_{3}^{-}$	-2,7200		
$FeSO_4 = Fe^{++} + SO_4^{}$	-2,2000		
$FeCO_{3(aq)} + H^{+} = Fe^{++} + HCO_{3}^{-}$	5,5988		
$FeAsO_{4(aq)} + 2H^{+} = Fe^{+++} + H_2AsO_4^{-}$	-0,39 [*]		
$Fe(AsO_4)_2^{} + 4H^+ = Fe^{+++} + 2H_2AsO_4^{}$	7,01 [*]		
$H_2AsO_3^- + 0,5O_{2(aq)} = H_2AsO_4^-$	29,0857		
$As(OH)_{3(aq)} = H^+ + H_2AsO_3^-$	-9,20 [*]		
$HAsO_4^{} + H^+ = H_2AsO_4^{}$	6,96 [*]		
$CaCO_{3(aq)} + H^{+} = Ca^{++} + HCO_{3}^{-}$	7,0017		
$CaHCO_3^+ = Ca^{++} + HCO_3^-$	-1,0467		

Tabl. 17 - Réactions prises en compte dans le modèle chimique.

Nous rappelons que la composition de l'assemblage minéralogique pris en compte dans ce type de modélisation a été fortement simplifiée par rapport à celle qui a été considérée dans les modélisations 1D. Une différence importante concerne ici le choix du minéral susceptible d'assurer le rôle de tampon pH. À l'inverse des modélisations 1D, nous avons voulu tester l'hypothèse selon laquelle les carbonates étaient suffisamment bien représentés pour assurer à eux seuls la neutralisation des eaux acides et ce, malgré les faibles proportions de ces minéraux au sein des résidus de traitement. Cette hypothèse s'appuie ici sur les calculs thermodynamiques effectués à partir des différents types d'eaux prélevées sur le site. Ces calculs mettent en effet en évidence l'existence d'un équilibre thermodynamique entre des minéraux tels que la calcite et les eaux présentant des pH > 7 (eaux prélevées à la base du terril). Nous rappelons que bien que sa présence n'ait pu être démontrée formellement (fiables proportions de carbonates dans les résidus de traitement), l'existence de ce minéral

reste fortement suspectée au sein des résidus, notamment dans les niveaux inférieurs du terril (cf. 7.2.1.-a et 9). Par hypothèse, nous avons donc retenu ce minéral comme principal responsable de l'effet tampon pH pour ces modélisations 2D.

b) Conditions aux limites et conditions initiales

• Les différents types d'eau

Trois compositions d'eaux initiales différentes sont considérées dans le modèle :

- l'eau de pluie ;
- l'eau initialement présente au sein des résidus de traitement ;
- l'eau initialement présente dans les niveaux de gneiss altérés et fissurés.

• Les différents apports d'eau

En termes de conditions aux limites, les apports d'eaux sont de deux origines :

- l'eau de pluie qui tombe sur toute la surface de la zone étudiée ;
- une eau de composition identique à celle initialement présente dans les niveaux de gneiss altérés et fissurés et qui alimente en permanence cette zone aquifère. Cette alimentation continue a lieu en amont du secteur d'étude (coté sud de la coupe modélisée).

• Les échanges entre la phase gazeuse et la phase aqueuse

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, les valeurs de pO_2 et de pCO_2 considérées au contact avec la phase aqueuse dans la zone superficielle des résidus de traitement sont supposées égales à celles de l'atmosphère. Au sein du simulateur chimique, cette hypothèse se traduit par des pressions partielles d'oxygène et de dioxyde de carbone respectivement imposées à 0,2 bar et 3,16.10⁻⁴ bar.

c) Résultats des simulations

Scénario de référence

Dans une première étape, le modèle a été utilisé pour une série de simulations couplées effectuées sur la base des hypothèses simplificatrices et des conditions aux limites et initiales exposées précédemment.

À titre d'illustration, nous avons choisi de reporter les évolutions calculées du pH (fig. 63) et du couple redox As(III)/As(V)) (fig. 64).

Pour le pH (fig. 63), les résultats obtenus montrent globalement un bon accord avec les tendances observées sur le terrain. Les pH calculés s'échelonnent entre des valeurs représentatives d'une eau acide (comprises entre 2 et 4) et des valeurs proches de la neutralité (comprises entre 6 et 7). À noter cependant que les pH calculés pour les eaux présentes à la base du terril (pH calculés compris entre 6 et 7) restent toujours

inférieures aux valeurs mesurées (comprises entre 7 et 8). Une telle différence peut être imputable aux nombreuses hypothèses simplificatrices retenues au niveau du modèle chimique (nombre restreint d'éléments chimiques et de minéraux considérés ; non prise en compte des réactions d'adsorption ; lois cinétiques simplifiées).

L'évolution dans le temps du pH montre qu'à partir du pas de temps 35 mois, les pH deviennent acides à la surface du terril et de la première terrasse (valeurs calculées comprises entre 2,5-3). En profondeur, les valeurs de pH varient entre 6 et 7. Pour les terrasses 2 et 3, où l'épaisseur des résidus de traitement est de l'ordre de 2 à 4 m, l'acidité peut pénétrer localement le profil jusqu'à sa base.

L'évolution calculée du potentiel redox met en évidence le développement progressif d'une zone réduite au centre et à la base du terril. Ceci se traduit notamment par une zone enrichie en arsenic (III) (fig. 64). Au bout de 60 mois, cet enrichissement semble par ailleurs s'étendre localement à certaines zones des terrasses 2 et 3. Comme pour le pH, cette zone réduite simulée dans la partie inférieure du tas est là aussi en accord avec les tendances observées sur site puisque les valeurs les plus faibles de Eh et les plus élevées du rapport As(III)/As(V) ont été mesurées dans les eaux prélevées à la base du terril. L'évolution constatée au centre du terril, n'est quant à elle malheureusement pas vérifiable sur site, aucun prélèvement d'eau n'ayant pu être réalisé dans cette zone.

L'ensemble de ces résultats montre que, dans sa version actuelle, le modèle fournit des résultats cohérents avec les observations et les mesures effectuées sur site. Il convient toutefois de limiter cette comparaison entre le modèle et les mesures à des tendances d'évolution géochimiques globales. Il ne s'agit en aucun cas de tenter une comparaison stricte entre les valeurs absolues des paramètres, calculées par le modèle, et celles mesurées *in situ*. En effet, il faut rappeler que la version actuelle du modèle n'intègre pas certaines réactions tels que les processus microbiologiques de transformation redox de l'arsenic qui jouent bien sûr un rôle important sur le rapport As(III)/As(V). Il faut aussi rappeler que, comme la plupart des modèles existants, ce modèle est basé sur l'hypothèse de l'équilibre redox, alors que le système étudié présente un déséquilibre marqué (cf. 6.3.2.-b). De la même manière, les temps simulés ne doivent pas être comparés directement aux temps réels d'évolution du site. Il s'agit là de durées relatives qui restent totalement dépendantes des hypothèses utilisées notamment au niveau des cinétiques de dissolution/précipitation des minéraux.



Fig. 63 - Répartition spatiale du pH à différentes dates de simulation.


Fig. 64 - Répartition spatiale du rapport As(III)/As(V) à différentes dates de simulation.

• Exemples de scénarios

Dans la mesure où les simulations de référence ont montré que le modèle était capable de reproduire correctement les tendances globales observées sur site, les capacités de ce modèle en tant qu'outil de simulation de scénarios ont été testées. Dans ce contexte, deux exemples de scénarios fictifs de réaménagement du site ont été traités (Amraoui *et al.*, 2002).

Dans le premier scénario, les terrasses (ou bassins) 2 et 3 sont ennoyées avec une eau ayant une composition proche de celle de l'eau du puits de référence situé à proximité du site.

Dans le second scénario, le tas de résidus de traitement a été couvert afin d'éviter le contact direct avec l'oxygène atmosphérique.

Au cours des simulations, les conditions relatives aux deux scénarios (ennoiement des terrasses 2 et 3 ; couverture du terril) sont respectivement appliquées à partir du pas de temps 27 mois.

Les résultats de ces simulations sont reportés sur les figures 65 à 68. Ils ne seront pas commentés en terme d'impact environnemental ni en terme de réhabilitation, l'objectif de ces exemples étant simplement destiné à illustrer les capacités du modèle à simuler l'évolution du site soumis à différents exemples de scénario.

Les résultats de simulation du premier scénario montrent que l'ennoiement des terrasses 2 et 3 entraîne une augmentation du pH (fig. 65) à la surface de ces deux bassins par rapport au scénario de référence. Cet ennoiement aboutit aussi au développement d'un milieu réducteur ce qui favorise la formation de As(III), forme plus toxique que l'arsenic V (fig. 66).

Par rapport au scénario de référence, la couverture du tas (deuxième scénario) entraîne quant à elle une augmentation du pH à la surface du tas (fig. 67) ainsi qu'une augmentation du rapport As(III)/As(V) (fig. 68).



Fig. 65 - Scénario 1 : répartition spatiale du pH à différentes dates de simulation.



Fig. 66 - Scénario 1 : répartition spatiale du rapport As(III)/As(V) à différentes dates de simulation.



Fig. 67 - Scénario 2 : répartition spatiale du pH à différentes dates de simulation.



Fig. 68 - Scénario 2 : répartition spatiale du rapport As(III)/As(V) à différentes dates de simulation.

10.3. CONCLUSIONS

D'un point de vue purement hydrodynamique, le modèle permet de reproduire correctement les évolutions observées sur site. En ce qui concerne le transport réactif (couplage chimie-transport), les résultats obtenus au cours des différentes simulations sont encourageants puisqu'ils montrent qu'il est possible d'approcher les tendances géochimiques globales observées et mesurées au niveau du site.

Pour les modélisations 1D, les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cadre du second scénario (colonne fictive percolée par une eau de lixiviation) qui se rapproche le plus des conditions hydrogéochimiques rencontrées sur le site.

Toutefois, pour l'ensemble des simulations (1D et 2D), bien que les tendances et les gammes de concentration soient globalement respectées il existe encore des divergences importantes entre la simulation et les mesures. Une comparaison stricte entre valeurs calculées et valeurs mesurées reste encore hors de propos pour ce type de simulation compte tenu des hypothèses simplificatrices utilisées et notamment celle de l'équilibre rédox. Il en va de même pour les temps simulés qui ne doivent pas être comparés aux temps réels d'évolution du site.

Ainsi, même si les principaux mécanismes de transfert semblent compris et reproduits dans le cadre de l'ensemble de ces simulations, les divergences constatées montrent qu'il existe encore des lacunes au niveau de la connaissances du fonctionnement biohydrogéochimique de tels systèmes si l'on veut aboutir à des modèles réellement prédictifs. Une des lacunes principale de connaissance se situe au niveau des mécanismes biogéochimiques qui affectent la zone non saturée du système. Une autre lacune importante concerne le rôle exact joué par l'ensemble de l'écosystème bactérien sur le fonctionnement géochimique global du site et donc, par voie de conséquence, sur le transfert de l'arsenic. Même si l'analyse microbiologique menée dans le cadre de cette étude a permis de dégager des résultats essentiels concernant le cycle de l'arsenic, ils ne concernent qu'une petite partie de l'écosystème bactérien présent sur le site. L'analyse approfondie de cet écosystème demanderait encore de nombreuses investigations expérimentales et analytiques et passerait notamment par l'utilisation de techniques d'analyses fines telles que la biologie moléculaire qui permet l'identification de toutes les espèces présentes dans un milieu par analyse directe des acides nucléiques des cellules et de s'affranchir ainsi de la sélectivité de l'étape d'isolement. Par ailleurs, en terme de modélisation, l'incorporation de la partie microbiologique au modèle hydrogéochimique reste encore prématurée compte tenu des difficultés inhérentes à la prise en compte simultanée de l'hydrodynamique, de la aéochimie et de la microbiologie dans un même modèle. Il s'agit d'un domaine encore peu exploré et qui nécessite une action de longue haleine. Des travaux sont actuellement en cours dans le cadre d'un projet de recherche spécifiquement dédié à la biogéochimie et à la modélisation biogéochimique.

11. Conclusions générales

C ette étude, basée sur une approche globale et intégrée, a permis d'améliorer la connaissance et la compréhension des mécanismes biogéochimiques qui gouvernent le transfert de l'arsenic en environnement pollué. Ceci a eu notamment pour conséquence d'initier une voie de recherche pour la mise au point d'un procédé de traitement des eaux polluées en arsenic.

Le caractère transverse de ce travail qui a fait appel à différentes disciplines telles que la minéralogie, la géochimie, la géophysique, l'hydrogéologie, la microbiologie et la modélisation, a ainsi permis d'appréhender le système étudié dans toute sa globalité en intégrant l'effet de ses différentes composantes sur le transfert. L'ensemble des interprétations et des conclusions issues de ce travail repose sur un suivi hydrogéochimique détaillé focalisé à la fois sur les aspects redox et sur la spéciation et la réactivité de l'arsenic. Il repose également sur une analyse combinée des processus chimiques et microbiologiques. Deux populations bactériennes spécifiques de l'arsenic ont pu ainsi être isolées et identifiées : les populations CAsO1 et CasR1. La population CAsO1 a fait l'objet d'un dépôt de brevet et son utilisation apparaît prometteuse quant au développement de procédés de traitement d'eau pour l'arsenic.

En terme de modélisation, cette étude a aussi permis de tester l'applicabilité et l'utilisation de deux types de modèles de transport réactif basés sur des approches 1D et 2D. Les résultats obtenus au cours des différentes simulations sont encourageants puisqu'ils montrent qu'il est possible d'approcher les tendances géochimiques globales mesurées au niveau du site. Les capacités de ces modèles ont également été testées dans le cadre de simulations de scénario. Dans l'état actuel des connaissances, l'utilisation de ces modèles doit toutefois se limiter à la simulation de tendances globales d'évolution, une comparaison stricte entre valeurs mesurées et valeurs calculées restant encore à exclure compte tenu des hypothèses simplificatrices utilisées et des lacunes de connaissances encore existantes au niveau de certains processus. Ces lacunes portent notamment sur les mécanismes biogéochimiques qui affectent la zone non saturée. Elles portent aussi sur la façon d'appréhender et d'intégrer au sein des modèles l'influence de l'ensemble de l'écosystème bactérien sur le transfert de l'arsenic, l'analyse complète de cet écosystème demandant encore de nombreuses investigations expérimentales et analytiques (utilisation des techniques de biologie moléculaire).

En dernier lieu, ce travail a permis d'élaborer une base de données biohydrogéochimique complète et détaillée, directement disponible pour la communauté des modélisateurs. Un des points forts de cette base est qu'elle intègre les évolutions hydrogéochimiques induites par le réaménagement du site. D'un point de vue fondamental, ceci peut s'avérer particulièrement intéressant pour le développement et l'amélioration des modèles de transport réactif. Elle constitue notamment un jeu de données unique pouvant être utilisé à la fois à des fins de calage et de validation. D'un point de vue purement environnemental, l'acquisition des deux séries de données avant et après l'étape de réaménagement du site peut directement servir de point de départ pour une surveillance hydrogéochimique du tas de résidus de traitement dans le cadre d'études de risques.

Bibliographie

Amraoui N., Kervévan C., Baranger Ph. (2002) - Modélisation couplée hydrodynamique-transport-chimie avec prise en compte de l'oxydoréduction et de la zone non saturée : exemple d'application au transfert de l'arsenic dans un ancien site minier, in Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : bilan et perspectives - Paris - France - 12-13/12/2002.

Archie G.E. (1942) - Electrical resistivity as an aid in core analysis interpretation. *Transaction of the American Institute of Mining Engineers*, 146: 54-52.

Bain J.G., Blowes D.W., Robertson W.D., Frind E.O. (2000) - Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 23-47.

Balistrieri L.S., Box S.E., Bookstrom A.A., Ikramuddin M. (1999) - Assessing the Influence of Reacting Pyrite and Carbonate Minerals on the Geochemistry of Drainage in the Coeur d'Alene Mining District. *Environmental Science & Technology*, 33, 3347-3353.

Baltassat J.M., Richalet G. (2001) - Caractérisation par Résonance Magnétique Protonique (RMP) et panneau électrique des aquifères dans l'emprise des dépôts de l'ancienne mine de Chéni. BRGM Report RP-51426-FR.

Baranger Ph., Bodénan F., Battaglia-Brunet F., Dictor M.C., Kervévan C., Amraoui N., Lassin A., Azaroual M. (2002) - Study of arsenic transfer in a former gold mine site (Cheni, France): a bio-hydrogeochemical approach., in SWEMP 2002 - 7th International Symposium on Environmental issues and Waste Management in Energy and Mineral Production - Cagliari - Sardinia - Italy - 07-10/10/2002.

Battaglia-Brunet F., Dictor M.-C., Garrido F., Crouzet C., Morin D., Dekeyser K., Clarens M., Baranger Ph. (2002) - An arsenic(III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors. *Journal of Applied microbiology* 93, 1-12.

Blowes D. W., Jambor J. L., Hanton-Fong C. J., Lortie L., Gould W.D. (1998) - Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Applied Geochemistry* 13, 687-705.

Bodénan F., Gaucher E., Baranger P., Piantone P., Braibant G. (2000) -Hydrogeochemical Study of an Arsenic-bearing Gold-mine Site. *Goldschmidt Conference 2000*, Vol. 5, n° 2, Oxford. Bodénan F., Baranger P., Piantone P., Lassin A, Azaroual M., Gaucher E., Braibant G. (2003) - Arsenic behaviour in a gold-ore mill tailings, Massif-Central, France: hydrogeochemical study, investigation of *in-situ* redox signatures. *Submitted to Applied Geochemistry*.

Bouchot V., Milési J.P., Lecuyer J.L., Ledru P. (1997) - French gold deposits in their geological setting around 300 Ma. *Chronique de la Recherche minière*, 528, 13-62.

Bowell R.J., Bruce I. (1995) - Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Applied Geochemistry*, 10, 237-250.

Bright D.A., Dodd M., Reimer K.J. (1996) - Arsenic in subArtic lakes influenced by gold mine effluent: the occurence of organoarsenicals and "hidden" arsenic. *The Science of the Total Environment*, 180 : 165-182.

Carsel R., Parrish R. (1988) - Developing joint probability distribution of soil water retention characteristics. *Water Resources Research*, Vol. 24, no. 5, pp. 755-769.

Castany G. (1982) - Principes et méthodes de l'hydrogéologie. Dunod Université.

Chéry L., Gateau C. (1998) - Mise à disposition de l'inventaire géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs naturelles élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP). BRGM Report R40207.

Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G., Albrechtsen H.J. (2000) - Characterisation of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, 165-241.

Courtin-Nomade A. (2001) - Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif central français. Thesis Université de Limoges, France.

Criaud A., Fouillac C. (1989) - The distribution of AsIII and AsV in geothermal waters: examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, USA, and southern Bulgaria. *Chemical Geology*, 76, 259-269.

De Marsily G. (1981) - Hydrogéologie quantitative. *Masson, collection sciences de la terre.*

Dictor M.C., Battaglia-Brunet F., Baranger Ph. (2001) - Biogeochemical Behaviour of Arsenic in an old mine site (Cheni, France): influence of microbial arsenate reduction. Proceeding of the 15th International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Wroclaw, Poland, September 11-15. Eds J. Weber, E. Jamroz, J. Drozd and Karczewska A.

Dowdle P. R., Laverman A. M., Oremland R. S. (1996) - Bacterial dissimilatory reduction of arsenic(V) to arsenic(III) in anoxic sediments. *Applied Environmental Microbiology*, 62 : 1664-1669.

Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) - Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. *John Wiley & Sons*, 393 p.

Ficklin W.H. (1983) - Separation of arsenic (III) and arsenic (V) in ground waters by ion-exchange. *Talanta*, 30, 371-373.

Gaskova O., Azaroual M., Piantone P., Lassin A. (2001) - Arsenic behaviour in subsurface hydrogeochemical systems - A critical review of thermodynamic data for minerals and aqueous species of arsenic. A compilation of arsenic surface complexation reactions - BRGM Report, BRGM/RP-51356-FR.

Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-trung C., Wanner H. (1992) - Chemical Thermodynamics, Volume 1 : Chemical Thermodynamics of Uranium : North-Holland, Amsterdam, 1, 714 p.

Jambor J.L. (1994) - Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor J.L., Blowes D.W. (Eds), Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Waterloo, Ontario, pp 59-102 (Chapter 3).

Johnson D.L., Pilson M.E.Q. (1975) - The oxidation of arsenite in seawater. *Environ. Lett.* 8, 157-171.

Johnson R.H., Blowes D.W., Robertson W.D., Jambor J.L. (2000) - The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41, 49-80.

Kervévan C., Baranger Ph. (1998) - SCS: Specific Chemical Simulators dedicated to chemistry-transport modelling. Part I - Design and construction of an SCS., in Goldschmidt Conference - 8th - Toulouse - France - 30/08-03/09/1998, *Mineralogical Magazine*, Vol. 62A, p. 771-772.

Kervévan C., Thiéry D., Baranger Ph. (1998) - SCS: Specific Chemical Simulators dedicated to chemistry-transport modelling. Part III Coupling of SCS with the hydro-transport modelling software MARTHE., in Goldschmidt Conference - 8th - Toulouse - France - 30/08-03/09/1998, *Mineralogical Magazine*, Vol. 62A, p. 773-774.

Lansiart M., Sauter, M. (1983) - Constat d'impact de la mine d'or de Chéni (Haute-Vienne). BRGM Report 83 SGN 721 Env.

Lassin .A., Azaroual M. (2000) - Evolution of different redox Couples during the weathering of Mine Waste., in Goldschmidt Conference - 10th - Oxford - United Kingdom - 03-08/09/2000, Vol. 5 (2), p. 621.

Laville-Timsit L., Artignan D., Husson Y., Gandolfi J.M., Delbos R. (1993) - Cartographie régionale des concentrations en métaux lourds dans les sols. Essai de corrélation avec la qualité des eaux souterraines. Phase III : Interprétation, synthèse. Rap. BRGM R 36862, 12 p.

Libaude J., Morizot G. (1984) - Le traitement des minerais d'or. Industrie minérale. *Les techniques*. June 1984.

Matschullat J. (2000) - Arsenic in the geosphere - a review. *The Science of the Total Environmen.*, 249, 297-312

Michard G. (1969) - Signification du potentiel redox dans les eaux naturelles, conditions d'utilisation des diagrammes (Eh, pH). *Mineralium Deposita*, 2, 34-36.

Moussay A. (2001) - Piégeage de l'arsenic par les oxydes de fer : Evaluation des mécanismes d'adsorption et de coprécipitation. Rapport de stage DUTS Chimie appliquée aux bio-industries. IUT Orléans-BRGM.

Mualem Y. (1976) - A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*. Vol. 12, pp. 513-522.

Nordstrom D. K., Alpers C.N. (1999) - Geochemistry of acid mine waters. In Review of the Society of Econmic Geologists, Volume 6: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits; Part A: Processes, Techniques, and Health Issues; A: Plumlee, GS; Logson, MJ (eds).

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999) - PHREEQC, USGS-WRI. Report 99-4259. p. 312.

Pierce M.L., Moore C.B. (1982) - Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Wat. Res.*, 16, 1247-1253.

Postma D., Appelo C.A.J. (2000) - Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: column experiment and reactive transport modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, p. 1237-1247.

Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998) - Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 344-349.

Roussel C. (1998) - Hydrochimie, bilans géochimiques et spéciation de l'arsenic et des métaux Pb, Zn, Cu dans les haldes d'une ancienne mine d'or, Chéni, Haute Vienne, France. Doctoral Thesis, University of Limoges, France.

Roussel C., Bril H., Fernandez A. (1999) - Evolution of sulphides-rich mine tailings and immobilization of As and Fe. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. Série II. Sciences de la terre et des planètes, 329, 787-794.

Roussel C., Bril H., Fernandez A. (2000) - Arsenic speciation: Involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal of Environmental Quality*, 29, 182-188.

Sand W., Rohde K., Sobotke B., Zenneck C. (1992) - Evaluation of Leptospirillum ferrooxidans for leaching. *Appl. Env. Microbiol.*, 58: 85-92.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) - A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.

Tempel R.N., Shevenell L.A., Lechler P., Price J. (2000) - Geochemical modeling approach to predicting arsenic concentrations in a mine pit lake. *Applied Geochemistry* 15, 475-492.

Thiéry D. (1994) - Logiciel MARTHE, Version 6.1. Rapport BRGM R38108 HYT/DR/94.

Van Genuchten T. (1980) - A closed-form equation for predicting the hydraulicconductivity of unsaturated soils. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.* Vol. 44, pp. 892-898.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. (1993) - Surface chemistry of ferrihydrite, Part 1, EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2251-2269.

Wilkie J.A., Hering J.G. (1996) - Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effect of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids & Surf.*, 107, 97-110.

Williamson M.A., Rimstidt J.D. (1994) - The kinetics and electrochemical ratedetermining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* Vol. 58, 5443-5454.

Wolery T.J. (1992) - EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations. Theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 246.

Zhao J., Huggins F.E., Feng Z., Huffman G.P. (1994) - Ferrihydrite, surface structure and its effects on phase transformation. *Clays and Clay Minerals*, 42, 737-746.

Annexe 1

Résultats et données de géophysique

1. Matériels et méthodes

1.1. LE PANNEAU ÉLECTRIQUE

La méthode de prospection par panneaux électriques est une méthode géophysique dont le but est de décrire les variations de résistivité en profondeur et le long d'un profil. Elle réalise à la fois une investigation en profondeur comme un sondage électrique et une investigation en profil comme un traîné électrique. Des procédures d'acquisition et des équipements spécifiques (phot. A) commandés par microprocesseur permettent de réduire les difficultés et les coûts de mise en œuvre. L'interprétation des résultats, qui est réellement une interprétation 2D, fait appel à des algorithmes spécifiques de calcul tenant compte, notamment, des variations d'altitude le long du profil.



Phot. A - Système multi-électrodes de IRIS Instruments qui permet l'automatisation des séquences de mesure de panneaux électriques.

Le principe de la méthode est détaillé dans Baltassat et al. (2001).

1.2. LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE PROTONIQUE (RMP)

Les méthodes géophysiques traditionnelles d'exploration se fondent sur l'analyse d'anomalies de structures ou de paramètres physiques qui sont liés à différents facteurs. Ces derniers ne sont pas eux-mêmes nécessairement liés de façon unique à la présence ou à l'absence d'eau dans le milieu étudié. Ainsi, par exemple, la conductivité électrique (inverse de la résistivité) des roches est proportionnelle à la conductivité électrique du fluide contenu et à une certaine puissance de la porosité (Archie, 1942), mais elle dépend également largement de la composition minéralogique et en particulier de la teneur en argile.

Contrairement à ces méthodes géophysiques, l'information déduite d'un sondage de Résonance Magnétique Protonique (RMP) est directement liée à la présence d'eau contenue dans le sous-sol.

Dans le cadre d'un accord de collaboration entre ICKC (Russie) et le BRGM, un équipement, nommé « NUMIS », fondé sur ce principe, a été développé par IRIS Instruments (filiale du BRGM) et commercialisé début 1997.

Le principe de la méthode est détaillé dans Baltassat et Richalet (2001).

1.3. ÉQUIPEMENTS MIS EN OEUVRE

- un système RMP IRIS-BRGM Numis+ ;
- un magnétomètre à proton ;
- 600 m de câble d'injection et de mesure ;
- un résistivimètre SYSCAL R2 ;
- un système multi-électrode IRIS Instrument 64 canaux ;
- 100 électrodes ;
- deux micro-ordinateurs portables ;
- deux véhicules.

1.4. TRAVAUX RÉALISÉS

Six sondages de RMP et un panneau électrique de 465 m ont été mesurés (fig. A).

Quatre sondages de RMP ont été mesurés sur les terrasses, en aval du terril. Deux sondages ont été mesurés de part et d'autre des zones de dépôt des résidus de traitement dans le but de contribuer à caractériser les altérites sous-jacentes.

Du fait d'un bruit électromagnétique soutenu, les mesures ont été réalisées avec des antennes en huit, dispositif réducteur de bruit. Dans ces conditions, les temps mesures avec 300 stacks et environ 16 valeurs de pulse, varient de 12 à 16 heures sauf pour CHENI3 (7 h) qui a été réalisé avec 200 stacks et CHENI1b (3 h et 20 mn) pour lequel 8 valeurs de pulse seulement ont été mesurées. Les sondages de RMP ont généralement été mesurés de nuit, la journée étant consacrée à la mise en place des antennes de mesure, au débroussaillage et à la préparation du profil électrique. La profondeur d'investigation de ces antennes dont le côté du carré fait 38 m et la diagonale 52 m est d'environ 40 m. Toutes les mesures sont de moyenne et bonne qualité (tabl. A).

Le profil électrique a été mesuré en deux fois (pour les abscisses 0 à 315 m puis 150 à 465 m) et selon deux configurations :

- dipôle-dipôle de 10 m de distance inter-électrode, sur 15 niveaux pour une profondeur d'investigation prévisionnelle d'environ 40 m ;
- dipôle-dipôle de 5 m de distance inter-électrode, sur 10 niveaux pour détailler les structures superficielles jusqu'à environ 12 m de profondeur.

Les données des quatre panneaux électriques mesurés sont présentées sous forme de pseudo-section de résistivité apparente. Sur ces graphiques, le facteur de qualité (Q) et la différence de potentiel mesuré entre les pôles sont présentés en étiquette des points de mesure. En base de section et au niveau de la digue n° 2 (abscisse 185 m) des mesures de mauvaise qualité apparaissent. Ces mesures ont été écartées quand leur facteur de qualité était supérieur à 3 ou leur différence de potentiel inférieur à 0,5 mV.

Les données des quatre panneaux ont été rassemblées pour une interprétation en un seul panneau de 465 m rassemblant ainsi des dipôles-dipôles de 5 et 10 m.

N° de Sondage RMP/ fichier	N° de Forage	Contexte	Dispositif de mesure	Niveau de bruit avant stack (nV)	Nombre de stack	Durée de la mesure	Rapport signal sur bruit après stack	Qualité des données
CHENI1/ Cheni1a	P14, P15	terrasse supérieure	8 carré, 37 m	700-2 100	300	16h00	2,46	moyenne
CHENI1/ Cheni1b	P14, P15	terrasse supérieure	8 carré, 37 m	400-1 600	200	3h20	1,96	moyenne
CHENI2	P23, P21	terrasse intermédiaire	8 carré, 37 m	200-400	300	15h20	3,76	bonne
CHENI3	P34	terrasse inférieure	8 carré, 37 m	200-600	200	6h50	3,51	bonne
CHENI4	P31, P32	terrasse inférieure	8 carré, 37 m	200-400	300	15h50	2,73	bonne
CHENI5	/	terrain réputé naturel, altérites supposées	8 carré, 37 m	200-400	300	11h50	4,66	bonne
CHENI6	/	terrain réputé naturel, altérites supposées	8 carré, 37 m	300-2 000	300	13h00	1,8/4,7	bonne

Tabl. A - Caractéristiques des sondages RMP.



Fig. A - Localisation des investigations.

2. Résultats et discussion

2.1. LE PANNEAU ÉLECTRIQUE

La coupe de résistivité, calculée en fonction de la profondeur sous le profil de mesure, résultat de l'inversion du panneau électrique est présenté en figure B.

Par expérience et en l'absence de calage, la base des altérites est définie au niveau du gradient maximal de résistivité soit, sur cette section, à proximité de l'isovaleur 250 ohm.m (fig. B).



Fig. B - Coupe de résistivité recoupant les résidus de traitement.

On distingue ainsi :

- les résistivités inférieures à 250 ohm.m qui correspondent selon les forages :
 - aux résidus de traitement et aux sols (horizon de sol signalé par Roussel, 1998) dont les résistivités sont inférieures à 100 ohm.m quand elles sont saturées. Les résistivités élevées, supérieures à 100 ohm.m, qui sont observées en surface sont soit le fait des digues (pm 170-180 et pm 350-380), soit le fait de résidus de traitement secs visibles en surface au moment des mesures (pm 380-410). Les résidus de traitement saturés et les sols sous-jacents ne sont pas distingués par la méthode électrique ;
 - aux altérites dont les résistivités s'étagent de quelques dizaines d'ohm.m (elles ne sont alors pas distinguées des résidus de traitement) à 250 ohm.m.
- les résistivités supérieures à 250 ohm.m qui sont attribuées au socle peu altéré, peu fissuré à sain pour les plus fortes valeurs (résistivités supérieures à 1 000 ohm.m).

Sur cette base, la coupe de résistivité présente :

- une partie nord (N du pm 40) où la base des altérites est à environ une dizaine de mètres de profondeur sauf approfondissements localisés attribués à des zones de fractures dans le substratum gneissique ;
- une partie sud où la base des altérites s'approfondit à 25 m en moyenne, voire plus, au niveau du pm 400. Ce dernier approfondissement, en limite d'investigation, ne peut être assuré.

2.2. LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE PROTONIQUE (RMP)

Les résultats des sondages de RMP réalisés dans l'emprise des résidus de traitement sont présentés sur le même profil NNW-SSE que le panneau électrique (fig. C). Les sondages mesurés en dehors de la zone de dépôt des résidus sont présentés de part et d'autre du profil (CHENI 5 et CHENI 6).



Fig. C - Profil de sondage de RMP recoupant les résidus de traitement (CHENI1 à CHENI4) et sondages RMP réalisés sur le terrain réputé naturel (CHENI5 et CHENI6).

Les interprétations ont été calées sur les données de forage disponibles qui définissent les interfaces résidus-sols et sols-altérites.

Les interprétations ainsi obtenues conduisent à définir trois formations sur la base de leurs caractéristiques RMP. Ce sont :

- les résidus de traitement et les sols qui ne semblent pas présenter des caractéristiques suffisamment contrastées pour pouvoir être distingués. Ils sont donc rassemblés dans la même formation (résidus + sols) ;
- deux types d'altérites définies à partir des sondages et qui sont présentes indifféremment dans et en dehors de la zone de dépôt. Les altérites de type 1, qui présentent les meilleures caractéristiques, sont les plus représentées et peuvent dépasser 10 m d'épaisseur (CHENI1, CHENI2, CHENI4). Les altérites de type 2 correspondent soit à la base de la zone d'altération (CHENI1) soit, pour les sondages situés à l'extérieure de la zone de dépôt, à un niveau (CHENI5 et

CHENI6) qui serait à rapprocher des « sols » de plusieurs mètres d'épaisseur décrits dans certains forages.

La géométrie de ces formations telles que définies par RMP est cohérente avec celle obtenue par panneau électrique.

ANNEXE 2

Mesures de densité et de teneurs en eau ; essais de succion - teneur en eau

Rapport d'essais



Date du rapport 7 janvier 2002 Numéro de rapport STOP 01 0134 Page 1 sur 8

RAPPORT D'ESSAIS

Client : Nom et adresse	
BRGM/EPI Monsieur Philippe BARANGER	
Unité de production ANTEA responsable du projet ANTEA/STO/SEM C. POINCLOU	Numéro de projet LAB02001

Echantino	chantillons
-----------	-------------

Date de réception	Quantité	Origine
28 septembre 2001	13 sacs plastiques	CHENI
	Description	
Prélèvements sableux (résidus de l	proyage de minerai) sous petites ga	ines PVC protégés sous cellophane

Ce rapport comporte 8 page(s) et 0 annexe(s).

Sommaire du rapport

2 tableaux de résultats de caractéristiques physiques (W, ρd, Sr). 2 bordereaux de mesures expérimentales des paramètres physiques en non saturé correspondant aux échantillons T1 et T2.

2 graphiques pF = f(W) et Sr = f(pF) pour l'échantillon T1. 2 graphiques pF = f(W) et Sr = f(pF) pour l'échantillon T2.

2 graphiques pF = f(W) et Sr = f(pF) regroupant les mesures obtenues sur T1 et T2.



L'accréditation du COFRAC atteste la compétence des laboratoires pour les seuls essais couverts par l'accréditation, qui sont identifiés par le symbole C

Accréditation	N°	:	1-0926

Les résultats exprimés ne concernent que les échantillons soumis à essais.	Le responsable des essais	Le responsable technique
Sauf accord écrit préalable, le présent rapport ne peut être reproduit que dans son intégralité.	C. POINCLOU	JEHEITZ
Sauf demande expresse du donneur d'ordre, les échantillons ne sont pas conservés au delà de	\bigcirc	Al)-
un mois après l'envoi du rapport.	N. O	NA A
L'attention est attirée sur le fait que les résultats mentionnes par le présent rapport ont été	yours	101
obtenus avec les échantillons définis ci-dessus, mais que la porte et les conclusions à urer de		$\leq \langle i \rangle$
ces resultats font l'objet d'un document separe ou n'ont pas eté demandes par le donneur		TA)
d ordre.		

Environnement - Eau- Infrastructures

DIRECTION STOCKAGES – 3, avenue Claude Guillemin – BP 6119 – 45061 ORLÉANS Cedex 2 – FRANCE – Tél. 02.38.64.38.82 – Fax 02.38.64.33.90 Société anonyme au capital de 4 700 000 € – SIREN 393 206 735 – Code NAF 742 C – Internet http://anteaweb.brgm.fr

Date du rapport	Numéro de rapport	Page
7 janvier 2002	LAB02001	3 sur 8

1.2. Résultats Obtenus

Les mesures expérimentales réalisées sont jointes sous forme de tableaux au présent rapport.

Initialement, il était prévu de construire la courbe pF=f(W) à partir des deux prélèvements T1 et T2 conjointement, afin d'obtenir une courbe moyenne.

Au cours de cette étude il est apparu que les 2 prélèvements semblaient présenter des comportements pas totalement similaires. Aussi il nous a semblé intéressant de fournir en plus les graphiques prévus, ceux correspondant à chacun des échantillons de façon individuelle.

Avec cette représentation, l'echantillon T2 (page 8) souligne l'existence d'une «signature» entre la valeur mesurée et les méthodes utilisées. Ce phénomène ne semble pas apparaître avec l'echantillon T1.

Etat naturel initial : tableau de résultats d'essais en laboratoire

référence	W %	pd g/cm3	Sr %
T (tas)	15	1.4	44.5
T1 (terrasse 1)	21.6	1.36	60.3
T2 (terrasse 2)	29.7	1.44	93.6

LEGENDE :

W :	teneur en eau à réception ((C)
-----	-----------------------------	-----

masse volumique sèche (C) pd:

degré de saturation (Sr calculé avec ps=2.65 g/cm³) Sr:

Mesure de la teneur en eau résiduelle : tableau de résultats d'essais en laboratoire

référence	W %	Sr %
T1 (terrasse 1)	0.7	2
T2 (terrasse 2)	0.7	2

LEGENDE :

W: Sr:

teneur en eau après 15 jours d'exposition à l'air libre sous 20°C degré de saturation correspondant (Sr calculé avec ps=2.65 g/cm³)

Numéro de rapport

Page



Date du rapport



Fichier : STOP010134 graphT1+T2 Mise à jour du 07/01/02

CCION TENEUR EN EAU	ude: CHENI				sais à partir de la teneur en eau naturelle (*)		ssais en hydratation (*)	rayer la condition d'essai fausse	-	ch nat. +pa. sec éch H+pap. H éch sec+pa. sec W nat. éch. (%) W essai (%) W pap. Filtre (%) Sr nat. Sr essai	4.324 3.6427 3.6105 20.30 0.73 6.85 57 2	7.5065 5.9966 5.982 25.89 0.22 1.48 72 1	4.8723 4.1425 4.0815 19.85 1.19 13.99 55 3	6.2844 5.1592 5.0746 24.29 1.42 14.65 68 4	8.3125 6.9289 6.7875 22.79 1.77 23.76 64 5	8.1929 6.8441 6.6621 23.29 2.39 27.78 65 7	7.215 6.7109 6.1336 17.93 8.88 40.78 50 25	6.5177 6.2803 5.095 28.48 22.89 42.12 80 64	7.6763 6.353 6.136 25.50 3.14 29.14 71 9	7.7029 7.6391 6.291 22.81 20.99 48.21 64 59	6.2272 6.4582 4.8159 29.91 32.40 116.41 84 91	62.48 62.48 0 100	70.33 70.33 0 100	68.41 68.41 0 100	48.33 48.33 0 100	6.4 6.4174 5.2809 21.60 20.74 62.13 60 58	7.1057 7.3717 5.5394 28.80 31.96 93.63 80 89	7.9883 8.2768 6.117 31.05 33.91 129.53 87 95	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
JCCION TENEUR EN EAU	tude : CHENI				ssais à partir de la teneur en		ssais en hydratation (*)) rayer la condition d'essai fausse	-	éch nat.+pa. sec éch H+pap. H	4.324 3.6427	7.5065 5.9966	4.8723 4.1425	6.2844 5.1592	8.3125 6.9289	8.1929 6.8441	7.215 6.7109	6.5177 6.2803	7.6763 6.353	7.7029	6.2272 6.4582					6.4 6.417	7.1057 7.371	7.9883	6.1658 6.845	
ESSAI DE SU	ш				9)		ec pa. filtre H	0.103	0.096	72 0.1108	49 0.1088	68 0.1198	09 0.115	03 0.145	02 0.1424	47 0.1223	04 0.1488	75 0.211	18 0.1654	18 0.1734	56 0.161	58 0.1421	93 0.161	05 0.1946	94 0.2052	93 0.2334	
	-010134	M EPI	ct-01	Isse n°1	: argileux					F pa. filtre se	0.0964	.6 0.0946	35 0.09	.1 0.09	45 0.09	4 0.	1.7 0.1	26 0.10	02 0.09	.93 0.10	.7 0.09	.45 0.10	.32 0.10	.35 0.09	.68 0.09	.38 0.09	.00 0.10	.70 0.08	.40 0.08	
ANT aboratolire d'essais géomér	n° de projet : STOF	Client : BRG	Date : 02-0	Echantillon : Terra	Nature : sable	W nat (%) 21.6		pd (g/cm ³) 1.36	ps (g/cm ³) 2.65	Essai	W résiduelle	H2SO4 6	KCI 5.	ZnSO4 5	CuSO4 4.	NaCI 22%	PEG 18% 3	PEG 12% 3.	NaCI 3% 3.	PEG 8% 2.	PEG 2% 2	Papier filtre 1.	1	-	-	tensio 2.4 m 2	tensio 1 m 2	tensio 0.50 m 1	tensio 0.25 m	

Date du rapportNuméro de rapport7 janvier 2002LAB02001

Page 5 sur 8

Fichier : STOP010134 échant. T1 mise à jour du 04/01/02

Numéro de rapport

LAB02001

Page

6 sur 8



Date du rapport

7 janvier 2002



Fichier : STOP010134 graphT1 Mise à jour du 07/01/02

	LTEP géomécanique	1 8	ESSAI DE 3	SUCCION TENEI	UR EN EAU			
n° de projet :	STOP010	134		Etude :	CHENI			
Client :	BRGM EP	I Ph BARANC	GER					
Date :	02-oct-01							
Echantillon :	Terrasse r	1°2						
Nature :	sable argil	leux		essais à partir d	le la teneur en	eau naturelle (*)		
W nat (%)	29.7							
				essais en hydra	itation (*)			
pd (g/cm ³)	1.44			(*) rayer la condition c	1'essai fausse			
ps (g/cm ³)	2.65							
Essai	pF	pa. filtre sec	pa. filtre H	éch nat.+pa. sec	éch H+pap. H	éch sec+pa. sec	W nat. éch. (%)	W essa
W résiduelle		0.0982	0.104	4.9929	3.8188	3.7868	32.70	
H2SO4	6.6	0.0955	0.0966	8.3492	6.452	6.4408	30.08	
KCI	5.35	0.098	0.1115	6.6323	5.227	5.1624	29.02	
ZnSO4	5.1	0.0965	0.1122	7.4762	5.9345	5.8459	28.36	
CuSO4	4.45	0.0962	0.1204	6.8222	5.4641	5.3467	28.10	
NaCI 22%	4.02	0.0955	0.1224	8.9351	7.0974	6.9372	29.20	
PEG 18%	3.7	0.1064	0.195	8.0364	7.7865	6.3744	26.52	
PEG 12%	3.26	0.101	0.16	9.5564	9.2677	7.5065	27.68	
NaCI 3%	3.02	0.096	0.1235	7.4127	6.0795	5.931	25.39	
PEG 8%	2.93	0.1008	0.1668	7.2585	7.135	5.7318	27.11	

Sr essai

Sr nat.

W pap. Filtre (%)

i (%)

100 95

5.91 13.78

0.71

92

0.16 1.27 1.78 Fichier : STOP010134 échant T2 mise à jour du 04/01/02

Page

7 sur 8

Date du rapport 7 janvier 2002

9 67 72

25.16 28.17 83.27 58.42

1.95

16.27

Numéro de rapport LAB02001

75 81 100 100 100

118.75

117.3

25.83 18.75 17.49 115.78 86.99 13.54 26.04 26.99

26.93

7.487

9.5136

9.476

0.22

0.1012

2.7 0.52 0.54 0.57 1.04

PEG 2%

0.2135

0.0976 0.1029 0.0957 0.0984 0.1278

apier filtre = =

0.2065

0.184 0.2729

0.2238

117.49

115.78 86.99 113.54

89 892 84 85 85 85 85 0 0 0 0

28.65 65.48

21.12 22.99 2.07 23.75 82 85 92 97 100

100 89 97 97

118.80

29.33 30.81

5.5155

7.1874 8.4044 7.424

0.2334

0.0905

0.2153

sio 0.50 m insio 0.25 m nsio 0.10 m

8.376

0.269

0.0963 0 0984

1.00

32.39

69.26 92.68 157.90 179.34

32.04 28.16 28.58 30.82 32.01

5.3101

6.7343 7.4446 8.5694 7.3299 8.5726

6.9804

0.163 0.1817

0.0963 0.0943

2.38 2.00 1 70 1.40

nsio 2.4 m nsio 1 m

0.6

5.8134 6.558 6.3684

.



Fichier : STOP010134 graphT2 Mise à jour du 07/01/02

ANNEXE 3

Expérimentations microbiologiques : rôle des microorganismes sur le cycle de l'arsenic

Milieux de culture
1. Population CAsR1

a) Composition du milieu de milieu

• Milieu de base

Na lactate	2,2 g
Na acétate, 3 H ₂ O	2,0
KH ₂ PO ₄	0,2
NaCl	0,5
NH ₄ CI	0,2
MgCl ₂ , 6H ₂ O	0,1
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,1
Solution d'oligoéléments	1 ml
Eau déminéraliséee	1 000 ml

Le milieu de culture est préparé dans un flacon de 1 litre. Le milieu est stérilisé par autoclavage pendant 20 minutes à 120 °C.

• Solution d'arsenic V

Na ₂ HAsO ₄ , 7 H ₂ O	41,6 g
Eau déminéralisée	1000 ml

La solution est stérilisée par filtration à 0,45 µm dans un flacon de 1 litre stérile.

Solution d'oligo-éléments

6,5 ml	
1,5 g	
60 mg	
117 mg	
25 mg	
70 mg	
25 mg	
15 mg	
25 mg	
1 000 ml	
	6,5 ml 1,5 g 60 mg 117 mg 25 mg 70 mg 25 mg 15 mg 25 mg 15 mg 1000 ml

• Solution de vitamines

Acide p-amino-benzoique	10 mg
Biotine	10 mg
Acide folique	4 mg
Pyridoxine-HCI	2 mg
Riboflavine	10 mg
Thiamine	10 mg
Acide nicotinique	10 mg
Acide pantothénique	10 mg
Vitamine B12	0,2 mg
Eau déminéralisée	1 000 ml

La solution de vitamines est stérilisée par filtration à 0,45 µm.

• Solution réductrice de sulfures de sodium 20 %

Na_2S , 9 H_2O	20 g
Eau déminéralisée	100 ml

La solution est placée dans une fiole à plasma mise sous atmosphère azote. Elle est stérilisée par autoclavage pendant 20 minutes à 120 °C.

• Solution tampon 10 %

NaHCO ₃	10 g
Eau déminéralisée	100 ml

La solution est placée dans une fiole à plasma mise sous atmosphère azote. Elle est stérilisée par autoclavage pendant 20 minutes à 120 °C.

b) Répartition du milieu dans les fioles

Après la mise sous azote de la boîte à gants, le milieu de base est distribué, à raison de 90 ml, dans les fioles à plasma.

Les fioles contenant 90 ml de milieu sont placées dans un placard à température ambiante.

c) Préparation des fioles avec le milieu complet

Les fioles sont préparées le jour du repiquage de la population CASR1.

Dans chaque fiole, sont ajoutées les solutions suivantes à l'aide d'une seringue stérile (1 ml) munie d'une aiguille stérile. Les aiguilles sont rincées 3 fois dans un sac rempli d'azote gazeux.

Solution de vitamines	1 ml
Solution tampon 10 %	1 ml
Solution réductrice 20 %	0,1 ml

Après ajout de ces solutions, un bullage de CO₂ est réalisé dans chaque fiole pendant 10 minutes.

Ensuite la solution d'arsenic V est ajoutée pour une concentration finale de 100 mg.l⁻¹.

Solution d'As V 10 g.I ⁻¹	1 ml

Ensemencement des fioles

La fiole est ensemencée avec 10 ml d'inoculum à l'aide d'une seringue de 20 ml stérile (rincée 3 fois à l'azote) munie d'une aiguille.

Suivi de l'activité réductrice

Un prélèvement de 10 ml est réalisé après l'ensemencement des fioles puis filtré à 0,45 µm.

Il va servir à analyser les concentrations initiales en As total et As V selon le MO 171.

Au bout de 1 semaine, un prélèvement similaire est effectué.

Au bout de 2 semaines, un prélèvement de 10 ml est effectué afin de constater la réduction de l'As V par la population CAsR1.

2. Milieu de culture CAsO1

a) Préparation du milieu de culture

• Milieu de base

Le milieu de base est composé d'une solution A et d'une solution B.

Sol	ution	Α
~ ~ .		

KH ₂ PO ₄	0,5 g
K ₂ HPO ₄	0,5 g
NaCl	0,5 g
$(NH_4)_2SO_4$	0,05 g
Eau déminéralisée	500 ml

La solution A est préparée dans un flacon en verre de 1 litre. Le pH de la solution est ajusté à pH 6.

Solution B

MgSO ₄ , 7H ₂ O	0,1 g
$CaCl_2$, 2 H_2O	0,1 g
Eau déminéralisée	500 ml

La solution B est préparée dans un flacon en verre de 500 ml.

Les solutions A et B sont stérilisées par autoclavage pendant 20 minutes à 120 °C.

Solution d'arsenic III

Une solution aqueuse de As_2O_3 à 13 g.l⁻¹, correspondant à une solution à 10 g.l⁻¹ d'AsIII est préparée de la façon suivante. L'As₂O₃ étant peu soluble dans l'eau, il est nécessaire de procéder à une dissolution à chaud en milieu basique (0,55 g de NaOH dans 100 ml d'eau à ébullition).

La solution d'AsIII est placée dans un flacon de 1 litre stérile.

Solution d'oligo-éléments

HCI en solution à 25%	6,5 ml
FeCl ₂ , 4H ₂ O	1,5 g
H ₃ BO ₃	60 mg
MnSO ₄ , H ₂ O	117 mg
$CoCl_2$, 6 H_2O	25 mg
ZnCl ₂	70 mg
NiCl ₂ , 6H ₂ O	25 mg
$CuCl_2$, $2H_2O$	15 mg
Na ₂ MoO ₄ , 2 H ₂ O	25 mg
Eau déminéralisée	1 000 ml

La solution d'oligo-éléments est stérilisée par filtration à 0,45 µm dans un flacon en verre stérile.

• Solution de vitamines

Acide p-amino-benzoique	10 mg
Biotine	10 mg
Acide folique	4 mg
Pyridoxine-HCI	2 mg
Riboflavine	10 mg
Thiamine	10 mg
Acide nicotinique	10 mg
Acide pantothénique	10 mg
Vitamine B12	0,2 mg
Eau déminéralisée	1 000 ml

La solution de vitamines est stérilisée par filtration à 0,45 µm.

b) Préparation du milieu complet

En conditions stériles, il est nécessaire de compléter le milieu avec les solutions suivantes.

Milieu de base	1 000 ml
Solution d'oligoéléments	1 ml
Solution de vitamines	10 ml
Solution d'AsIII	10 ml

Le milieu est stocké à température ambiante.

c) Ensemencement des fioles

Le repiquage de la population CasO1 s'effectue dans des erlenmeyers en verre de 250 ml stériles (autoclavage 20 minutes à 120 °C).

En conditions stériles, on ajoute 100 ml de milieu complet préparé précédemment.

La fiole est ensemencée avec 10 ml de la culture précédente.

Un prélèvement de 10 ml de culture est effectué, filtré à 0,45 µm pour une analyse des concentrations en arsenic total et As V selon le MO171.

Une aliquote de culture est prélevée pour un comptage bactérien en cellule de Thoma.



Centre scientifique et technique Service environnement industriel et procédés innovants 3, avenue Claude-Guillemin BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34