

Document public

# Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines

Rapport final

**BRGM/RP-52910-FR**  
janvier 2004

**INERIS**

INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

Document public

# Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines

Rapport final

**BRGM/RP-52910-FR**  
janvier 2004

Étude réalisée dans le cadre des opérations  
de Service public du BRGM 2003-POL-A10

**A. Burnol**  
Avec la collaboration de  
**P. Blanc, D. Guyonnet**

**INERIS**

INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

**Mots clés :** Métaux lourds, Modélisation, Hydrogéochimie, Transferts métalliques, EDR, TRANSPOL.

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

**Burnol A., Blanc P., Guyonnet D.** (2004) - Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport final. BRGM/RP-52910-FR, 73 p., 19 fig., 4 tabl., 2 ann.

© BRGM, 2004, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

La rédaction de « Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines » intervient dans le contexte du projet TRANSPOL, piloté par l'INERIS pour le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable. Ce projet a pour objectif de comparer les modèles de transfert des polluants dans le sous-sol, mais aussi les approches en matière d'évaluation détaillée des risques EDR.

Le Cas réel 2, élaboré par le BRGM, concerne l'impact de déchets arséniés sur les eaux souterraines sur un ancien site minier (Burnol *et al.*, 2003 ; Amraoui *et al.*, 2003). Cette étude comparative de différents modèles a permis de mettre en évidence quelques points clefs de la modélisation des transferts métalliques et a été à l'origine de cette étude.

Ce document vise, en synthétisant d'abord les modèles théoriques et en regroupant quelques études de cas, à établir un guide de bonnes pratiques concernant la modélisation des transferts métalliques. On décrit dans le chapitre 2 la liste des substances métalliques considérées et l'origine de ces substances. Le sujet étant très vaste, on ne traite ni le cas des radionucléides ni l'influence de la microbiologie sur la mobilité de ces éléments métalliques. Les principaux mécanismes physico-chimiques influençant la modélisation des transferts métalliques sont ensuite décrits de façon générale dans la suite du chapitre 2. Cette partie théorique sera illustrée par quelques modélisations de transfert d'éléments métalliques, en soulignant les points sensibles de chacun des mécanismes modélisés. Les modèles couplés de transport réactif sont décrits dans le chapitre 3, en illustrant à l'aide de quelques études de cas les points clefs de la modélisation couplée.

Une première annexe décrira plus en détail la théorie des différents modèles de complexation de surface et une deuxième annexe donnera à titre indicatif une liste de quelques codes géochimiques couplés à des modèles d'écoulement et de transport.

La comparaison des modèles  $K_d$  avec les modèles géochimiques montre que l'hypothèse d'une adsorption instantanée et totalement réversible (« Hypothèse  $K_d$  ») des polluants sur la fraction solide du sol doit être utilisée avec prudence car elle confond souvent l'adsorption avec la précipitation (Zhu, 2003). Contrairement à l'adsorption, la précipitation de phases contenant des éléments métalliques n'est pas nécessairement réversible. L'approche  $K_d$  peut être pour cette raison inutilement majorante.

On dispose actuellement de méthodes expérimentales qui permettent d'identifier, en fonction de différents paramètres géochimiques (pH, potentiel redox Eh, pression partielle en dioxyde de carbone  $pCO_2$  ...), les différentes formes chimiques aqueuses, sorbées ou solides de l'élément métallique. Ces paramètres sont les données d'entrée indispensables de toute modélisation hydrogéochimique. Le modélisateur doit cependant garder à l'esprit que le modèle géochimique doit être le moins compliqué possible compte tenu des données disponibles et des incertitudes sur ces données.

À partir d'un modèle préalablement calé sur les observations de terrain, il est alors possible d'examiner différents scénarios d'évolution, de dépollution ou de réaménagement d'un site.

## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	9
1.1. CONTEXTE .....	9
1.2. OBJECTIF .....	10
1.3. LIEN AVEC D'AUTRES DOCUMENTS ET GUIDES .....	10
1.4. DÉFINITION DES MOTS-CLEFS CONCERNANT LES MODÈLES .....	11
<b>2. Les substances métalliques (métaux, métalloïdes ...)</b> .....	13
2.1. LISTE DES SUBSTANCES MÉTALLIQUES CONSIDÉRÉES .....	13
2.2. ORIGINE ET MÉCANISMES DES TRANSFERTS DANS LES SOLS .....	15
2.2.1. Origine naturelle : le fond géochimique .....	15
2.2.2. Origine anthropique des substances métalliques .....	16
2.2.3. Les transferts métalliques : propriétés physico-chimiques.....	17
2.2.4. Sorption des éléments-traces métalliques.....	18
2.2.5. Précipitation des éléments-traces métalliques .....	25
2.2.6. Précipitation de solutions solides contenant des éléments en traces métalliques.....	30
2.2.7. Advection et diffusion des substances métalliques et le modèle Kd .....	33
2.3. DONNÉES D'ENTRÉE ET DE CALAGE DES MODÈLES .....	34
2.3.1. Généralités .....	34
2.3.2. Extraction des éléments en traces métalliques.....	35
2.3.3. Méthodes de dosage des éléments en traces métalliques extraits .....	35
2.3.4. Différentes méthodes de caractérisation des phases solides .....	36
2.3.5. Expériences en « batch » pour caractériser la sorption d'un élément métallique sur une phase solide .....	37
<b>3. Les transferts réactifs des substances métalliques</b> .....	39
3.1. LE COUPLAGE DU MODÈLE D'ÉCOULEMENT-TRANSPORT AVEC LE MODÈLE DE GÉOCHIMIE.....	39
3.2. EXEMPLE DE COMPARAISON DU MODÈLE KD ET D'UN MODÈLE COUPLE .....	41
3.2.1. Résultats avec la solution d'injection pré-équilibrée avec la calcite .....	42

3.2.2.	Résultats avec la solution d'injection non pré-équilibrée avec la calcite .....	44
3.3.	LES TRANSFERTS MÉTALLIQUES EN ZONE NON SATURÉE .....	46
3.3.1.	Précipitation du cadmium en système fermé ou ouvert .....	46
3.4.	CAS RÉEL 2 DE TRANSPOL : MIGRATION D'ARSENIC ISSU D'UN ANCIEN SITE MINIER .....	49
3.4.1.	Simulation du transport non réactif des chlorures .....	50
3.4.2.	Simulation de l'évolution de l'hydrochimie initiale (sans transport).....	50
3.4.3.	Simulation de l'évolution de l'hydrochimie en 1D .....	51
3.4.4.	Simulation du transport couplé en hydrogéochimie en 2D .....	52
3.4.5.	Influence de la condition à la limite de surface en O <sub>2</sub> .....	54
3.4.6.	Influence de la cinétique de dissolution de l'arsénopyrite .....	54
4.	Conclusions .....	57
5.	Bibliographie .....	59

## Liste des figures

Fig. 1 - Exemple théorique d'isotherme d'adsorption .....	21
Fig. 2 - Simulation du Kd du Cd en fonction du pH. ....	24
Fig. 3 - Simulation du Kd des différents métaux en fonction du pH. ....	24
Fig. 4 - Mobilité du métal en fonction du pH. ....	28
Fig. 5 - Mobilité du métal en fonction du pe. Les pointillés indiquent l'augmentation de la mobilité en absence de soufre.....	28
Fig. 6 - Injection en équilibre avec le CO <sub>2</sub> atm. et la calcite, Co = 8,9 10 <sup>-9</sup> . ....	43
Fig. 7 - Injection en équilibre avec le CO <sub>2</sub> atm. et la calcite, Co = 8,9 10 <sup>-7</sup> . ....	44
Fig. 8 - Injection en équilibre avec le CO <sub>2</sub> atm., Co = 8,9 10 <sup>-9</sup> . ....	45
Fig. 9 - Injection en équilibre avec le CO <sub>2</sub> atm., Co = 8,9 10 <sup>-7</sup> . ....	45
Fig. 10 - Diagramme pH - log (pression partielle de CO <sub>2</sub> ) pour le cadmium.....	47
Fig. 11 - Facteur d'atténuation dans une colonne en système fermé. ....	48
Fig. 12 - Facteur d'atténuation dans une colonne en système ouvert. ....	49
Fig. 13 - Ancien site minier de Chéni (terril contenant de l'arsénopyrite).....	50
Fig. 14 - Profil temporel de pH-Eh calculé par PHREEQC.....	51
Fig. 15 - Évolution du pH en fonction de la pression en O <sub>2</sub> .....	52
Fig. 16 - Potentiel redox simulé au piézomètre 1. ....	53
Fig. 17 - Le rapport AsIII/AsV le long de la colonne du piézomètre 1. ....	53

Fig. 18 - Influence de la condition limite en O <sub>2</sub> (cinétique en Log) .....	54
Fig. 19 - Influence de la cinétique (condition limite d'O <sub>2</sub> en flux) .....	55

## Liste des tableaux

Tabl. 1 - Définition des mots-clefs autour de la notion de modèle .....	11
Tabl. 2 - Sulfures composés d'éléments-traces métalliques. ....	15
Tabl. 3 - Minéraux secondaires formés après oxydation des sulfures originels .....	16
Tabl. 4 - Comparaison des limites de détection par élément en µg/l .....	35

## Liste des annexes

Annexe 1 - Modèles de complexation de surface des éléments métalliques .....	63
Annexe 2 - Exemples de codes numériques pour les transferts métalliques .....	69



# 1. Introduction

## 1.1. CONTEXTE

Un des objectifs du programme TRANSPOL, piloté par l'INERIS pour le compte du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable (MEDD), est l'application de différents modèles de transfert de polluants à des cas théoriques et réels de sites pollués. Le but est d'identifier des paramètres sensibles et de permettre ainsi d'élaborer des recommandations sur l'application de ces outils de modélisation dans un cadre d'Évaluation Détaillée des Risques (EDR) relatifs aux sites et sols pollués.

Dans le cadre de ce programme, un premier cas réel élaboré par l'INERIS a été suivi de la rédaction d'un guide intitulé « Guide de modélisation des transferts de HAP dans les sols et les eaux souterraines ». Un second cas réel « Contribution au programme TRANSPOL : Cas réel 2 - Migration d'arsenic issu d'un ancien site minier » élaboré par le BRGM concerne la migration d'arsenic sur l'ancien site minier de Chéni. Cette étude a conduit le BRGM à établir une liste de recommandations pour la modélisation du transfert des métaux (et métalloïdes) dans les eaux souterraines.

L'utilisation de modèles pour évaluer le risque d'impact de polluants sur l'environnement de sub-surface est de plus en plus fréquente et il existe un grand nombre de logiciels de modélisation disponibles, gratuits ou payants. Ces modèles peuvent aussi être utilisés dans le cadre de scénarios de réhabilitation pour des sites pollués présentant un risque non acceptable pour les ressources en eau ou pour la santé humaine.

Dans le cadre de ce rapport, un modèle est défini au sens large comme une représentation mathématique de la réalité sous la forme d'équations et de données d'entrée (paramètres ou/et bases de données). On considère en particulier l'équation de transport des polluants métalliques en phase aqueuse dans la sub-surface, qui inclut les zones non-saturée et saturée, mais qui n'inclut pas l'eau de surface ou le transport de la phase gazeuse dans la zone non saturée.

La sélection et l'application d'un modèle mathématique reposent sur un modèle conceptuel. Ce modèle conceptuel est une simplification de la réalité dont l'objectif est d'identifier les processus clefs qui influencent le transport des métaux (ou métalloïdes). Le modèle conceptuel doit également décrire les incertitudes dans la conception et la représentation du comportement du système.

Les utilisateurs des logiciels numériques ne sont pas forcément des développeurs eux-mêmes de codes numériques et ils ont donc intérêt à suivre des règles de « bonne pratique » afin d'utiliser à bon escient les modèles développés par d'autres.

Les problèmes rencontrés sont multiples et apparaissent à tous les niveaux : de la collecte des données d'entrée à l'interprétation des sorties du modèle. Ces problèmes peuvent être dus à :

- un échantillonnage insuffisant ou inadéquat ;
- une utilisation hors contexte de sources bibliographiques issues de la littérature ;
- un modèle conceptuel erroné (non prise en compte de la zone non saturée ...) ;
- un modèle inapproprié au site considéré (modèle analytique dans un milieu fortement hétérogène ...) ;
- une utilisation d'un modèle en dehors de son domaine de validité ;
- une mauvaise interprétation des résultats du modèle numérique ou analytique.

Ces difficultés peuvent remettre en cause les conclusions de l'évaluation sans que les modèles numériques ou analytiques eux-mêmes soient en cause.

## 1.2. OBJECTIF

L'objectif du document est de fournir des recommandations de « bonne pratique » de la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines (voir la liste exacte des substances inorganiques retenues dans 2.1).

Ces recommandations peuvent être utiles, d'une part, pour les ingénieurs des bureaux d'étude confrontés au problème de l'impact des pollutions métalliques, et d'autre part, aux représentants des services de l'état qui doivent évaluer les dossiers.

Il souligne les points sensibles qui détermineront les résultats des modélisations et il doit permettre d'éviter les problèmes décrits dans le paragraphe précédent. Pour plus de clarté, chaque recommandation est numérotée et soulignée dans le texte.

R0 : les recommandations du document sont soulignées comme cette phrase.

## 1.3. LIEN AVEC D'AUTRES DOCUMENTS ET GUIDES

Ce document fait partie de nombreuses fiches et documents techniques qui peuvent aider à la modélisation du transport des polluants en sub-surface.

Quelques exemples de documents spécifiques à certains métaux et métalloïdes sont :

- BRGM (2003) - Contribution au programme TRANSPOL : Cas réel 2, migration d'arsenic issu d'un ancien site minier. BRGM/RP-52154-FR, 39 p.

Dans le cadre de TRANSPOL, un guide est en cours d'écriture et concerne plus spécifiquement les pollutions par les hydrocarbures aromatiques polycycliques :

- INERIS (2004) - Guide de modélisation des transferts de HAP dans les sols et les eaux souterraines.

#### 1.4. DÉFINITION DES MOTS-CLEFS CONCERNANT LES MODÈLES

Certains mots-clefs autour de la notion de « modèle » sont souvent utilisés dans ce document. La définition de ces termes peut être multiple suivant le contexte. Le tableau 1 précise le sens des principaux termes concernant le « modèle ».

Mots-clefs	Définition
Modèle	Une simplification de la réalité dans le but de comprendre et/ou prédire l'évolution d'un système réel. Dans ce document, le terme « modèle » est utilisé pour désigner le code numérique (ou les équations) et les données.
Modèle conceptuel	Une représentation de la manière dont le système réel est supposé fonctionner, basée sur l'analyse des données de terrain. Un modèle conceptuel quantitatif peut nécessiter des calculs préliminaires (avec ou sans code numérique) pour identifier les processus clefs.
Modèle analytique	Une solution mathématique des équations d'écoulement ou de transport en tous points dans l'espace et le temps, qui nécessite des hypothèses simplificatrices (homogénéité de la perméabilité ...).
Modèle numérique d'écoulement et de transport	Une solution des équations d'écoulement et/ou transport utilisant une discrétisation dans l'espace et dans le temps et un schéma numérique (différences finies, éléments finis, volumes finis...). Ce modèle est utilisé pour simuler le transfert de traceurs non réactifs. Le modèle peut être aussi utilisé pour simuler le transfert réactif de substances métalliques soit en utilisant un modèle Kd soit en le couplant à un modèle géochimique de spéciation.
Modèle géochimique	Calcule, à partir de la répartition par élément chimique la distribution (ou spéciation) en espèces chimiques, la précipitation ou la dissolution de phases solides et la sorption de ces espèces chimiques sur ces phases solides.
Modèle Kd	Suppose une relation linéaire (proportionnalité) entre la concentration en solution du métal et la quantité sorbée sur les phases minérales : Kd désigne ce coefficient de proportionnalité. L'hypothèse Kd revient à un effet retard sur le transport du polluant. C'est l'hypothèse de beaucoup de modèles analytiques et de modèles numériques de transport. Dans ce document, on distingue le modèle Kd et le modèle géochimique proprement dit, mais on peut considérer que le modèle Kd est un modèle géochimique dégénéré.
Modèle couplé réactif	Modèle numérique complexe qui couple un modèle de transport avec un modèle géochimique (par opposition au modèle Kd). Le couplage est généralement séquentiel (équations de transport et équations de réaction géochimique résolues séquentiellement). Ce couplage peut aussi concerner le modèle d'écoulement dans le cas où il tient compte de la rétroaction des dissolutions/précipitations sur des changements de porosité et de perméabilité donc sur l'écoulement.

Tabl. 1 - Définition des mots-clefs autour de la notion de modèle.



## 2. Les substances métalliques (métaux, métalloïdes ...)

Ce chapitre général sur les substances métalliques s'est inspiré pour une large part du rapport « Contamination des sols pour les éléments en traces. Les risques et leur gestion » de l'Académie des sciences, rapport n° 42 (1998).

Ce chapitre reprend les étapes nécessaires à la conception d'un modèle des transferts métalliques dans l'approche évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau. Dans une première section, on justifiera le choix de la liste des substances inorganiques considérées et on décrira dans la section suivante les caractéristiques générales de ces substances.

### 2.1. LISTE DES SUBSTANCES MÉTALLIQUES CONSIDÉRÉES

Parmi les substances chimiques présentes naturellement dans les sols ou apportées par les activités humaines, les substances inorganiques (métaux et non métaux) occupent une place importante : d'après BASOL <http://basol.environment.gouv.fr>, la base de données des sites pollués du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable, on recense environ 20 % des sites pollués par le plomb, 15 % par le chrome et 10 % par l'arsenic.

En plus de ces pollutions ponctuelles, on observe des contaminations plus ou moins diffuses qui apportent ou peuvent potentiellement apporter des éléments-traces dans les sols : épandages d'engrais (boues de station d'épuration d'eaux ...), curage de cours d'eau et de ports (boues de curage), résidus de procédés thermiques (cendres de combustion ou mâchefers d'incinération d'ordures ménagères ...), fertilisation (engrais minéraux ...) ...

L'appellation « métaux lourds » couramment utilisée pour désigner les polluants minéraux des sols et des eaux dont « la masse volumique est supérieure à 5 g/ml et qui peuvent former des sulfures » (Adriano, 1986) n'est pas satisfaisante car on l'applique à des métaux n'étant pas associés aux sulfures (chrome) et également à des éléments non métalliques (arsenic, sélénium ...).

Certaines de ces substances inorganiques sont des oligo-éléments essentiels à la vie (Cu, Zn, Ni ...) alors que d'autres (Pb, Hg ...) n'ont pas de fonction biologique connue, même à faible concentration. Cependant, qu'ils soient ou non essentiels pour la croissance et le développement des animaux, des plantes ou des micro-organismes, de nombreux éléments en traces sont toxiques au-dessus de teneurs relativement basses.

Une première liste de métaux, le cadmium, le plomb et le mercure ont été identifiés dans la décision 2455/2001/CE modifiant la directive européenne sur l'eau 2000/60/CE

comme des « substances dangereuses prioritaires », ces substances étant soumises à un objectif de rejet zéro dans les eaux souterraines : Cd, Pb, Hg.

Une proposition du 19/09/2003 de directive européenne sur la protection des eaux souterraines a fixé une liste minimale de substances pour lesquels les états membres sont tenus de fixer des valeurs seuils. Cette liste contient, en plus des trois substances métalliques « dangereuses prioritaires » déjà citées, l'arsenic (As).

On retiendra, parmi les éléments présents dans les sols, les éléments en traces (teneurs moyennes dans les sols inférieures à 1 g/kg) et parmi ces éléments ceux présentant ou pouvant présenter des risques identifiés pour la santé humaine. Une première liste de neuf éléments-traces a été proposée par le rapport n° 42 de l'Académie des sciences (1998) : Cd, Pb, Hg, As, Ni, Cr, Cu, Zn, Se.

D'autres éléments en trace (Mo, Ti, Mn, Co ...) peuvent poser problème mais la question de la modélisation de leurs transferts se pose moins souvent.

La modélisation des transferts des radionucléides ne sera pas étudiée dans ce document. Les termes supplémentaires de désintégration et de filiation apparaissent dans l'équation de transport mais les processus géochimiques de spéciation restent similaires pour ces éléments. Il existe cependant une différence importante notamment pour le modèle Kd : la désintégration radioactive conduit à une atténuation de la concentration de l'élément, dans ce cas le facteur de retard lié à la sorption n'est pas qu'un simple facteur de retard mais aussi un facteur d'atténuation de la concentration.

Dans la liste européenne des substances pour lesquelles chaque état doit fixer des seuils, il y a également les sulfates. Du fait des relations étroites entre les éléments-traces toxiques et le soufre (cf. 2.2.1), le soufre (S) sera souvent associé à la modélisation des transferts métalliques (Zhu, 2003). La sulfatation des eaux peut rendre aussi les eaux impropres à la consommation humaine, comme le montre l'exemple de l'empoisonnement des anciennes mines de fer de Lorraine (Collon, 2002).

On considèrera donc finalement dans ce document la liste de 9 éléments-traces métalliques ainsi que le soufre souvent associé au transfert de ces éléments métalliques et qui peut aussi être considéré comme un polluant : Cd, Pb, Hg, As, Ni, Cr, Cu, Zn, Se et S.

Cette liste décrit les polluants eux-mêmes mais il faudra en fait considérer l'ensemble de la géochimie de la solution (pH, pCO<sub>2</sub>, chlorures et autres ions majeurs...) dans le modèle géochimique afin de décrire la mobilité de chacun des éléments métalliques.

## 2.2. ORIGINE ET MÉCANISMES DES TRANSFERTS DANS LES SOLS

### 2.2.1. Origine naturelle : le fond géochimique

Le fond géochimique est par définition « la teneur naturelle ou originelle en éléments-traces dans un sol en absence de tout processus d'apport ou d'exportation vers ou hors d'un site considéré » (Académie des sciences, 1998).

Cette teneur dépend aussi bien de la teneur de la roche originelle (roche dite primaire) du sol que des processus naturels intervenus lors des périodes géologiques de formation du sol, qui ont pu lessiver ou concentrer l'élément en question : le fond géochimique est défini par une valeur moyenne et une variabilité dépendant de l'échelle spatiale considérée (région donnée, horizon de référence ...).

Un état des connaissances sur le fond géochimique à l'échelle nationale de la France et de ses régions a été rédigé par le BRGM (Darmendrail *et al.*, 2000). Il cite notamment les travaux de l'INRA sur le sujet (Baize, 1997). Il décrit les différentes bases de données qui existent en France et que l'on peut consulter en fonction de la localisation du site.

Il est important de distinguer les teneurs moyennes obtenues dans les roches primaires ou métamorphiques de celle des roches de la zone d'oxydation (ou zone non saturée). Cette zone d'oxydation correspond à la couche de surface d'une dizaine de mètres avec des circulations d'eaux de pluie chargées en oxygène. Dans cette zone, certains minéraux des roches primaires qui comprennent des éléments avec plusieurs degrés d'oxydations (Fe, Mn, S) sont instables au contact de l'eau de pluie. Ces minéraux sont alors partiellement ou complètement dissous par oxydation.

On peut distinguer deux cas en fonction des sulfures :

- les roches primaires ne contiennent pas de sulfures. C'est de loin le cas le plus fréquent en France, il s'agit alors du fond géochimique ;
- les roches primaires contiennent des sulfures : dans ce cas les sols peuvent être très riches en éléments en trace (> 10 %). Ce sont les zones d'anomalies géochimiques qui correspondent à quelques pour cent du territoire français.

Un certain nombre d'éléments-traces, dit chalcophiles, vont s'associer de préférence au soufre plutôt qu'aux silicates ou oxydes (tabl. 2). Cette distinction est importante car la quasi-totalité des éléments toxiques (Cd, Cu, Pb, Zn ...) sont chalcophiles, le chrome étant l'un des rares éléments toxiques à ne pas être associé au soufre.

Élément-trace	Exemples de sulfures contenant des éléments-traces
As	AsFeS - Arsénopyrite
Cd	CdS - Greenockite
Cu	CuFeS <sub>2</sub> - Chalcopyrite
Pb	PbS - Galène
Zn	ZnS - Spharélite

Tabl. 2 - Sulfures composés d'éléments-traces métalliques.

Suite à l'oxydation des sulfures dans la zone non saturée, les éléments-traces reprécipitent ensuite sous des formes minéralogiques qui sont différentes des formes d'origine, par exemple les minéraux secondaires (ou supergènes) décrits dans le tableau 3.

Élément-trace	Exemples de minéraux secondaires
As	FeAsO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O - Scorodite
Cd	CdCO <sub>3</sub> - Otavite
Cu	Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> - Azurite
Pb	PbCO <sub>3</sub> - Cérusite
Zn	ZnCO <sub>3</sub> - Smithsonite

Tabl. 3 - Minéraux secondaires formés après oxydation des sulfures originels.

En plus de ces phases minérales « pures », les éléments en traces peuvent aussi s'incorporer à des minéraux secondaires néoformés comme les oxy-hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium et les carbonates. Par exemple pour les phases carbonatées, la calcite peut contenir quelques pour cent de Pb ou de Zn dans son réseau cristallin. On parle alors de solutions solides pour désigner ces phases mixtes à plusieurs pôles (calcite CaCO<sub>3</sub> et cérusite PbCO<sub>3</sub>). On donnera un exemple d'incorporation de ces phases dans la modélisation (cf. 2.2.6).

R1 : le modèle conceptuel doit commencer par l'étude du fond géochimique et vérifier la présence éventuelle de zones d'anomalie géochimique (exemple de l'arsenic dans le Massif central).

## 2.2.2. Origine anthropique des substances métalliques

Dès la conception du modèle, il faut faire l'inventaire des différentes origines des pollutions sur un site. Il est recommandé pour faire cet inventaire de suivre l'ordre suivant :

- pollutions locales (sites industriels et stockage de déchets minéraux) ;
- pollutions de proximité ;
- sites miniers ;
- sols agricoles.

### a) *Pollutions locales*

Il s'agit par exemple d'anciens sites industriels qui sont susceptibles d'être réutilisés (friches industrielles). Ces anciens sites comportent souvent des sources polymétalliques, ils sont répertoriés dans la base BASIAS du BRGM <http://basias.brgm.fr/> ou la base de données BASOL <http://basol.environnement.gouv.fr/>

**b) Pollution de proximité**

Il s'agit par exemple des contaminations en provenance de stations d'épuration, des eaux d'inondation ou encore du dragage des sédiments des canaux et ports. Les concentrations en métaux des sédiments du Nord - Pas-de-Calais issus des canaux et des rivières en sont un bon exemple.

**c) Sites miniers**

Les zones de mines constituent un cas particulier, les concentrations en éléments métalliques étant localement très importantes. Bien qu'à l'origine les éléments soient en général inclus dans des structures cristallines, donc peu mobiles, les risques résultent de l'oxydation des sulfures déposés en surface sous forme de stériles (cf. 2.2.1 et aussi le Cas réel 2 de TRANSPOL). L'acidification des sols qui en résulte permet le transport à l'état dissous des éléments métalliques (drainage minier acide).

**d) Contaminations des sols liés aux pratiques agricoles**

Il s'agit de contaminations d'origines diverses :

- épandage d'amendements minéraux pour lutter contre l'acidité naturelle et anthropique des sols, essentiellement des amendements calcaires pouvant contenir des éléments toxiques (Pb, Cu, As, Cd) ;
- épandage d'engrais phosphatés (contenant du Cd) ;
- épandage de boues résiduelles urbaines ;
- épandage de composts d'ordures ménagères.

Bien qu'il soit nécessaire de citer ces apports métalliques éventuels dans un modèle conceptuel, il est vrai que l'on dispose rarement des données qui permettraient de quantifier ces apports dans un modèle numérique.

**2.2.3. Les transferts métalliques : propriétés physico-chimiques**

L'évaluation du risque lié à la présence d'éléments métalliques nécessite de comprendre les transferts et donc les différentes propriétés physico-chimiques du polluant et du sol :

- la masse totale et la forme physico-chimique de l'élément : phases minérales pures, solutions solides (combinaison de phases minérales), espèces sorbées, espèces ioniques dissoutes, espèces complexées avec la matière organique dissoute (acides humiques et fulviques) ... ;
- les réactions chimiques qui déterminent la répartition de la masse totale de l'élément entre la phase dissoute et la phase solide : vitesse de dissolution de phases minérales « porteuses », précipitation de phases secondaires, sorption sur des colloïdes ... ;

- les processus physiques du transfert de l'élément dans le sol : advection, diffusion, transfert colloïdal ...

Les deux mécanismes principaux d'immobilisation dont on modélise l'influence sur le transfert des substances métalliques sont :

- l'adsorption sur une matrice solide (oxy-hydroxydes de fer, argile, calcite, matières organiques...);
- la précipitation de phases minérales contenant la substance métallique (phases carbonatées, sulfatées...).

On va étudier comment les conditions acido-basiques et d'oxydo-réduction contrôlent la mobilisation des substances métalliques par des réactions d'adsorption/désorption dans le chapitre 2.2.4 et/ou des réactions de dissolution/précipitation dans le chapitre 2.2.5. Puis, on étudiera les processus physiques contrôlant les transferts métalliques dans le chapitre 2.2.7.

#### **2.2.4. Sorption des éléments-traces métalliques**

Selon Sposito (1986), l'adsorption au sens strict est définie comme « l'accumulation de matière à l'interface entre la phase aqueuse et un adsorbant solide sans le développement d'un arrangement moléculaire tri-dimensionnel ». L'adsorption se distingue donc conceptuellement de la précipitation, définie comme la croissance d'une structure tri-dimensionnelle qui se répète dans l'espace et de l'absorption qui implique la diffusion d'une espèce à l'intérieur d'un solide.

Les formes chimiques en solution des différents métaux sont déterminées par les conditions de milieu (pH, Eh et présence d'éléments majeurs ...) et de la nature des éléments en traces. Bien qu'il ne soit pas possible de dégager de règles générales valables pour tous les éléments, on peut regrouper les éléments en 2 catégories :

- cations ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) ;
- oxy-anions ( $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

Cr appartient donc à l'une ou l'autre catégorie suivant son degré d'oxydation.

L'adsorption de ces espèces chimiques sur les composants oxy-hydroxydes métalliques et organiques du sol est en général très influencée par le pH : l'adsorption augmente en général avec le pH pour les cations et diminue pour les anions (Dzombak et Morel, 1990).

La sorption des éléments-traces diminue avec l'augmentation des concentrations des cations et anions majeurs compétiteurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2,3+}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ...) du fait du nombre de sites disponibles.

La différence essentielle entre les deux mécanismes d'immobilisation est que dans le cas de l'adsorption, l'atténuation n'est que provisoire dans le temps (effet retard) et que

dans le cas de la précipitation, la solubilité de l'élément est contrôlée par la phase précipitée (limite de solubilité). Autrement dit, dans le cas de l'adsorption, la rétention de la substance est réversible et il n'y a pas d'atténuation à long terme alors que dans le cas de la précipitation de l'élément dans un réseau cristallin, il peut y avoir une atténuation significative à long terme si les conditions géochimiques ne changent pas.

L'observation a montré cependant que ces 2 mécanismes ne peuvent pas être considérés indépendamment l'un de l'autre car il peut exister une redistribution de l'espèce sorbée dans le sorbant solide (par diffusion au sein du réseau cristallin ou absorption) ou la formation d'une combinaison de phases pures appelée « solution solide » (cf. 2.2.6).

### **a) Le modèle $K_d$ et les autres isothermes d'adsorption**

Une réaction d'adsorption d'une espèce métallique M sur un substrat S peut s'écrire de la manière suivante :



L'isotherme d'adsorption est obtenue en reportant le nombre de moles adsorbées (SM) par kg de substrat S en fonction de la concentration (M) du métal M dans la solution. Chaque point est mesuré à l'équilibre thermodynamique. L'approche de l'adsorption par les isothermes n'est pas basée sur une démarche thermodynamique stricte. Son application suppose notamment que l'on néglige la spéciation dans la phase aqueuse de l'élément considéré :

- on suppose implicitement que l'élément chimique considéré n'est représenté que par une seule espèce dans la phase liquide. En effet, les isothermes d'adsorption sont basés sur la concentration totale de l'élément chimique en solution sans préjuger de sa spéciation ;
- on suppose que les conditions chimiques de la solution restent constantes.

Plusieurs expressions mathématiques sont utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption :

- Isothermes de Langmuir

$$(SM) = C_{ST} \frac{K_{ads}(M)}{1 + K_{ads}(M)}$$

(M) : concentration de l'espèce libre M,

(SM) : moles de l'espèce adsorbée par kg de substrat,

$C_{ST}$  : concentration totale en sites d'adsorption par kg de substrat,

$K_{ads}$  : constante d'adsorption.

Si l'on reporte  $\log(SM)$  en fonction de  $\log(M)$ , ces isothermes sont caractérisés par une relation linéaire de pente unitaire pour les faibles valeurs de  $(SM)/C_{ST}$ . On observe ensuite un plateau qui reflète la concentration maximale adsorbée,  $\log(C_{ST})$ .

Cette représentation se rapporte à des systèmes simples où l'adsorption reste quasi proportionnelle à la concentration de l'espèce réactive présente dans la phase aqueuse, jusqu'à saturation des sites. Il s'agit généralement de systèmes caractérisés par un seul type de site. Elle est rarement adaptée à la représentation fidèle de données expérimentales obtenues sur des systèmes naturels complexes.

- Isothermes de Freundlich

$$(SM) = [K_{ads} (M)]^a$$

où  $a$  est une constante supérieure à 0. Elle peut être inférieure à 1 ce qui traduit un système où l'adsorption n'est pas proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique réactive présente dans la phase aqueuse. Dans ce cas, il peut s'agir d'un système qui comporte plusieurs types de sites (sites de forte et de faible affinité vis-à-vis de l'adsorption chimique).

- Coefficient de partage et le modèle Kd

Le taux de rétention d'un élément chimique dans un système sol-eau est le plus souvent représenté par un coefficient de partage  $R_d$  défini comme par le rapport :

$$R_d = \frac{(SM)}{(M)}$$

Le modèle dit « modèle Kd » suppose que  $R_d$  est une constante qui vaut  $K_d$ . L'utilisation du  $K_d$  suppose que le nombre total de sites d'adsorption ( $C_{ST}$ ) est en large excès par rapport au nombre de moles de l'espèce aqueuse sorbée. Le  $K_d$  représente alors la pente de la partie linéaire de l'isotherme (fig. 1). L'atteinte du plateau reflète la saturation progressive des sites d'adsorption, le plateau représentant la capacité maximale d'adsorption du substrat.

Le  $K_d$  correspond donc au rapport entre la concentration de l'élément considéré, adsorbé sur le substrat et la concentration de l'élément en solution. Cette approche considère que :

- l'adsorption est réversible ;
- l'adsorption est linéaire (notamment qu'elle ne dépend pas de la concentration en substrat susceptible d'adsorber l'élément).

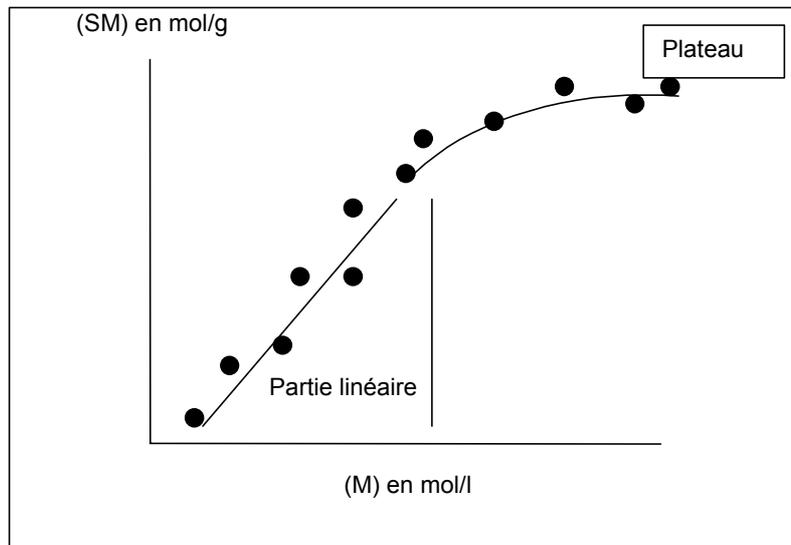


Fig. 1 - Exemple théorique d'isotherme d'adsorption.

Le  $K_d$  est étroitement lié au système considéré. Ce paramètre dépend en effet des conditions chimiques et des hétérogénéités chimiques et minéralogiques du site. Il convient de ce fait de rester particulièrement prudent quant aux valeurs mesurées qui ne peuvent généralement pas être considérées comme des valeurs intrinsèques.

Il s'applique essentiellement à la rétention d'éléments chimiques faiblement concentrés, à l'état de trace. Pour des éléments à plus forte concentration (ce qui est généralement le cas dans les études d'impact de pollutions métalliques), le modèle n'est pas adapté car il ne tient pas compte de la capacité limitée de sorption de la matrice. Dans ce cas, le modèle  $K_d$  peut minorer les concentrations du polluant métallique. Comme le montre l'exemple 3.2.1, pour une injection avec une forte concentration de cadmium par rapport au nombre de site de sorption, la valeur du  $K_d$  est inférieure à la valeur valable pour des faibles concentrations (facteur 2 dans ce cas particulier).

De plus, le modèle  $K_d$  ne tient pas compte de l'immobilisation possible d'un élément sous forme d'un précipité minéral ou d'une solution solide : ce n'est qu'un effet retard.

Le principal avantage du modèle  $K_d$  reste cependant la facilité de son application à partir d'un modèle de transport : il revient à diviser le terme de vitesse dans l'équation de transport par un facteur supérieur à 1 et on parle d'effet retard (cf. 2.2.7). Le coefficient de partage est cependant une constante empirique par nature. Sa valeur dépend de très nombreux facteurs, ce qui explique qu'il peut exister plusieurs valeurs pour un même élément (présence de matières organiques ...). Son utilisation devrait être limitée, en toute rigueur, à des scénarios correspondant exactement aux conditions d'acquisition de la constante, le seul paramètre pouvant varier étant la concentration de l'élément.

En conclusion, le modèle Kd peut être soit minorant (non prise en compte de la saturation des sites de sorption, cf. 3.2.1). soit trop majorant (non prise compte de la précipitation, cf. 3.3.1).

R2 : le modèle Kd n'est qu'une première approche simplifiée et macroscopique de la rétention des éléments métalliques. Selon les cas, il peut-être majorant ou minorant. Dans le doute, il faut passer à des modèles de spéciation plus complexes (cf. 2.3.5).

Les modèles numériques simulent les interactions en phase aqueuse en se basant sur des relations intrinsèques, c'est-à-dire dont les constantes ne dépendent pas des conditions expérimentales d'acquisition contrairement aux valeurs de Kd. Ils reposent sur une approche mécanistique (et non empirique) des phénomènes physico-chimiques, c'est-à-dire que les mécanismes sont intégrés spécifiquement dans un code informatique. Le système d'équation est ensuite résolu et le résultat de cette modélisation géochimique est la spéciation de chaque élément, c'est-à-dire les associations chimiques en solution mais aussi les modes d'incorporation dans des phases solides et/ou à la surface de ces solides.

En contrepartie d'une relative complexité, les modèles géochimiques permettent de s'adapter à différents scénarios, c'est-à-dire qu'ils possèdent au contraire de la méthode des Kd une capacité d'extrapolation : ils peuvent donc être utiles pour tester différents scénarios de réhabilitation de sites pollués.

Une description des différents modèles de complexation de surface est donnée dans l'annexe 1 :

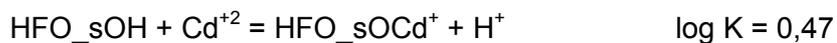
- le modèle double couche diffuse ;
- le modèle à capacité constante ;
- le modèle à triple couche ;
- le modèle de l'échange ionique.

### **b) Comparaison entre le modèle Kd et le modèle à double couche diffuse**

La sorption du cadmium est observée sur des particules d'oxy-hydroxydes de fer (HFO). Dans la majorité des cas, on ne sait pas comment sont liés les ions aux phases solides. Dans cet exemple, on utilise un modèle de réactions d'échange d'ions dans la couche diffuse de surface de HFO : c'est le modèle dit de complexation de surface.

Dzombak et Morel (1990) ont reproduit les données expérimentales par un modèle complexation de surface avec 2 types de sites sur les surfaces d'HFO, nommées « s » et « w » comme « strong » et « weak ».

Par exemple, pour le cadmium, les 2 réactions de surface sont :



Le  $K_d$  est, par définition, la quantité sorbée totale (sites « s » et « w ») par rapport à la concentration aqueuse des différents métaux.

On suppose une quantité initiale de  $10^{-3}$  mole de Fe et une capacité d'échange cationique de  $5 \cdot 10^{-6}$  pour HFO\_sOH et  $2 \cdot 10^{-4}$  pour HFO\_wOH.

La solution choisie provient d'un lixiviat de Vert-le-Grand et présente un pH d'environ 8. La composition de la solution en mmol/l est la suivante :

Ca = 2,139 ; Mg = 4,231 ; Na = 77,29 ; K = 39,64 ; N(-3) = 119 ; C(+4) = 160,5 ; Cl = 80 ; S(6) = 576.

Afin d'étudier l'effet de compétition des différents ions vis-à-vis de ces sites de sorption (dont le nombre est fixe pour chaque type de site), on a simulé 2 cas :

- présence de cadmium dans le lixiviat : Cd =  $1,6 \cdot 10^{-2}$  ;
- présence d'autres métaux lourds (Zn, Ni, Pb, Hg) en plus du cadmium :  
Cd =  $1,6 \cdot 10^{-2}$  ; Pb =  $7,24 \cdot 10^{-2}$  ; Hg(2) =  $1,25 \cdot 10^{-3}$  ; Zn =  $9,18 \cdot 10^{-1}$  ; Cu =  $8,97 \cdot 10^{-1}$  ;  
Ni =  $2,04 \cdot 10^{-1}$ .

On simule en utilisant de nouveau le modèle numérique PHREEQC (Parkhurst *et al.*, 1999) une perturbation du milieu en sub-surface, soit une baisse du pH (par exemple une eau de pluie acide...), soit une hausse du pH (par exemple une eau alcaline percolant d'une barrière ouvragée en béton...).

On étudie l'effet de cette perturbation sur la valeur du  $K_d$  du cadmium. À noter que le  $K_d$  considéré dans les graphes est sans unité c'est-à-dire que l'on multiplie la valeur en l/kg par la densité de sol sec et l'on divise par la porosité:

$$K_d = \frac{\gamma_d}{n} K_d(\text{l/kg})$$

$\gamma_d$  : masse volumique sèche (masse de sol sec par unité de volume total du sol en  $\text{g/cm}^3$ ),

$n$  : porosité volumique du sol (volume des vides par unité de volume total du sol en  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ).

Dans la figure 2, le cadmium est seulement en compétition avec les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  pour l'accès aux sites de sorption : la sorption est principalement inhibée par les pH acides ( $\text{pH} < 7$ ).

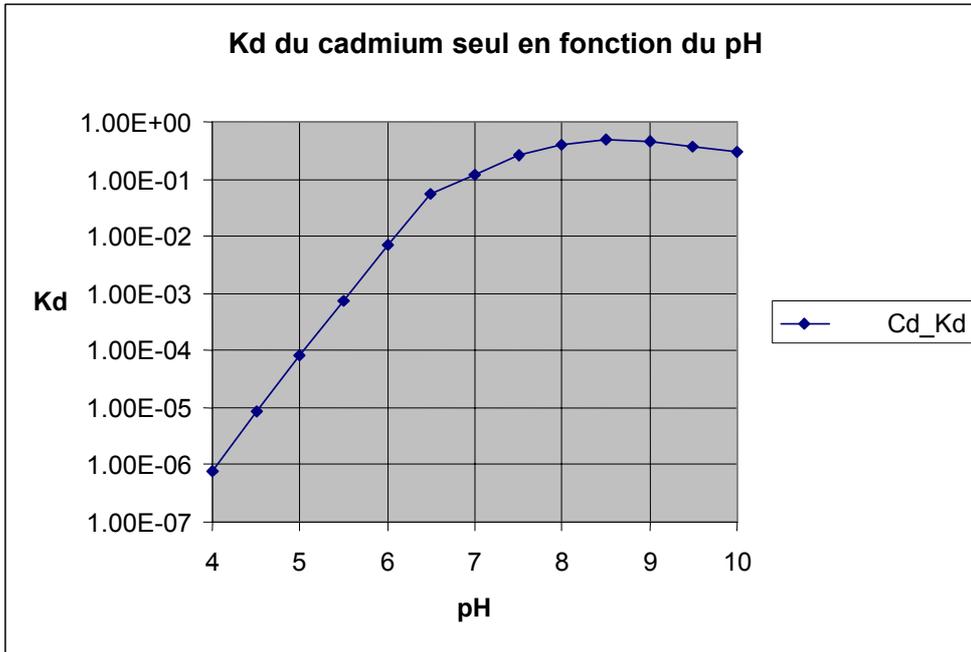


Fig. 2 - Simulation du Kd du Cd en fonction du pH.

Dans la figure 3, la sorption du cadmium est alors inhibée par la sorption du plomb, du zinc et du nickel plus ou moins selon le pH.

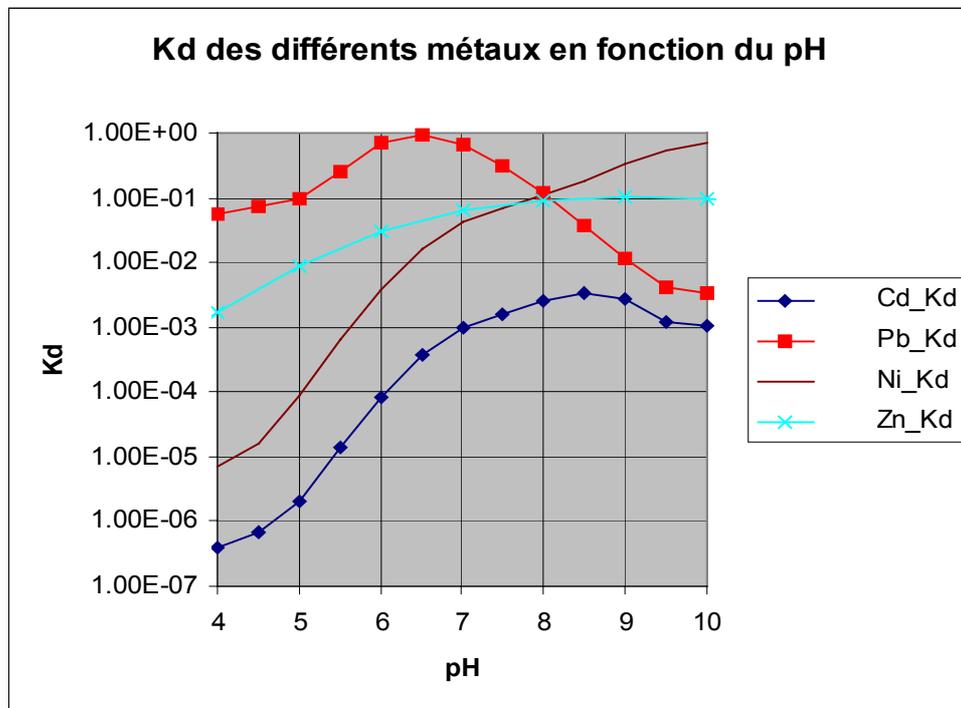


Fig. 3 - Simulation du Kd des différents métaux en fonction du pH.

Afin de mieux voir les différences, on a utilisé une échelle logarithmique pour l'axe des Kd. Par exemple, cette simulation montre que l'affinité de l'HFO est plus grande à pH = 8 pour le plomb, le zinc et le nickel que pour le cadmium et il existe de ce fait plus de 2 ordres de grandeur de différence pour le Kd du cadmium entre les 2 figures.

### c) **Conclusion**

Ce simple exemple montre l'importance de considérer l'ensemble des ions compétiteurs de la solution pour les sites de sorption : le Kd n'est plus alors seulement fonction des propriétés de la matrice solide mais aussi de la composition chimique de la solution. L'hypothèse Kd n'est donc clairement pas valide lors d'un changement de pH ou plus généralement de la composition de la solution en cations compétiteurs.

La spéciation des éléments en traces métalliques est une donnée fondamentale qui contrôle leur transfert, leur biodisponibilité et donc finalement leur toxicité. La solubilité des espèces minérales et la stabilité des complexes de surface sont très dépendantes des conditions physico-chimiques du milieu (Eh, pH, pCO<sub>2</sub>...).

R3 : Utiliser un modèle géochimique de spéciation plutôt qu'un modèle Kd afin de déterminer les phases minérales contenant les polluants métalliques (par sorption ou précipitation des métaux)

## 2.2.5. Précipitation des éléments-traces métalliques

La précipitation de phases minérales pures contenant des éléments-traces métalliques se distingue de l'adsorption du fait de la présence d'une structure tri-dimensionnelle qui se répète dans l'espace (Sposito, 1986).

### a) **Modèle géochimique dit « à l'équilibre thermodynamique »**

La réaction de dissolution en phase aqueuse d'un minéral M contenant des éléments-traces métalliques s'écrit de manière générale :



où M désigne le minéral réactif, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> les espèces aqueuses réactives, P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> les phases produites, r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, p<sub>1</sub> et p<sub>2</sub> les coefficients stoechiométriques de la réaction.

Dans le cas idéal, la quantité efficace de l'espèce i dans le système correspond au nombre de moles de ce constituant (Loi de Raoult).

Dans le cas réel, la quantité efficace peut différer notablement et l'espèce  $i$  n'est plus représentée dans le système par sa fraction molaire  $x_i$  mais par son activité  $a_i$  (dans le cas des phases gazeuses on parle de fugacité) :

$$a_i = \lambda_i \cdot x_i$$

où  $\lambda_i$  représente le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ . Il rend compte des interactions entre l'espèce  $i$  et les autres constituants du système.

Pour le minéral métallique  $M$ , on définit son produit d'activité ionique  $Q$  par l'équation :

$$Q = \left[ \frac{\prod_i a_{P_i}^{p_i}}{\prod_i a_{R_i}^{r_i}} \right]$$

À l'équilibre, et pour une température et une pression données,  $Q$  est égal à la constante d'équilibre de la réaction, notée  $K$  et qui est reliée à l'enthalpie libre de la réaction par la relation :

$$Q = K_{(T,P)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right)$$

$\Delta G_r^0$  : enthalpie libre molaire standard de Gibbs associée à la réaction ( $J \cdot mole^{-1}$ ),

$R$  : constante des gaz parfaits ( $= 8.314 J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$ ),

$T$  : température ( $^{\circ}K$ ).

Le rapport  $Q/K$  représente ce que l'on appelle le rapport de saturation d'un minéral. Suivant la valeur de ce rapport, trois cas de figure sont possibles :

- si  $Q/K < 1$ , le minéral est dit « sous-saturé » par rapport à la solution, il se dissout en suivant une loi cinétique ;
- si  $Q/K = 1$ , il est dit « à l'équilibre thermodynamique » (loi d'action de masse) ;
- si  $Q/K > 1$ , il est dit « sursaturé » par rapport à la solution, il précipite en suivant aussi une loi cinétique qui n'est pas forcément identique à la loi de dissolution.

Le choix des coefficients d'activité pour chaque espèce est indispensable dans un modèle géochimique et le modélisateur doit faire appel à des lois semi-empiriques pour tenir des interactions entre l'ensemble des espèces présentes en solution : le coefficient d'activité  $\lambda_i$  est calculé dans de nombreux codes par la loi de Debye-Hückel étendue :

$$\log \lambda_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} + C_i$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

A et B : constantes de Debye-Hückel fonction de la température,

$a_i^0$  : un paramètre représentant la taille de l'ion i en solution,

$z_i$  : la charge de l'ion i,

C : une constante qui représente l'écart à la loi Debye-Hückel ,

$m_i$  : molalité des espèces en solution (mol/l),

I : force ionique de la solution.

Il existe une autre loi d'activité plus simple et utilisée dans un certain nombre de modèles géochimiques (par exemple PHREEQC ou CHESS cités dans l'annexe 2) valables uniquement pour les espèces chargées :

$$\log \lambda_i = -A z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right)$$

Dans le cas des espèces non chargées, on continue à prendre la loi de Debye-Hückel étendue. Ces 2 lois ne sont applicables que pour les milieux peu concentrés, avec une force ionique I, inférieure à l'unité en théorie mais en pratique inférieure à 0,3 mol/l.

En ce qui concerne les éléments métalliques, les phénomènes importants de précipitation/dissolution qui ont un impact sur la mobilité des métaux sont :

- la précipitation/dissolution de phases porteuses d'ions métalliques sur leurs surfaces comme les oxy-hydroxydes de fer ;
- la précipitation/dissolution des phases sulfurées contenant dans leur réseau cristallin des éléments en traces métalliques.

En l'absence de matière organique solide ou dissoute, l'effet du pH et du pe sur la mobilité est résumé schématiquement dans la figure 4 et la figure 5 (Bourg, 1995). Les phases minérales porteuses du métal M sont indiquées sur le graphe (hydroxydes ou sulfures).

On rappelle que les équilibres redox sont gouvernés par le potentiel de l'électron libre pe, soit  $pe = -\log [e^-]$ . Les fortes valeurs positives de pe favorisent les espèces oxydées (accepteurs d'électrons) alors que les faibles valeurs de pe favorisent les espèces réduites (donneurs d'électrons).

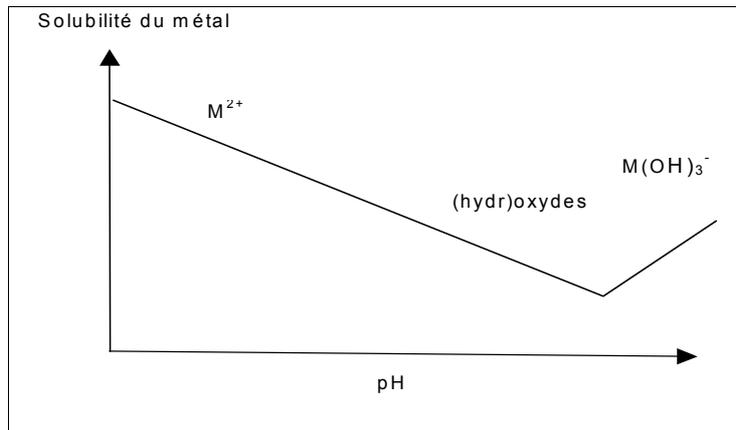


Fig. 4 - Mobilité du métal en fonction du pH.

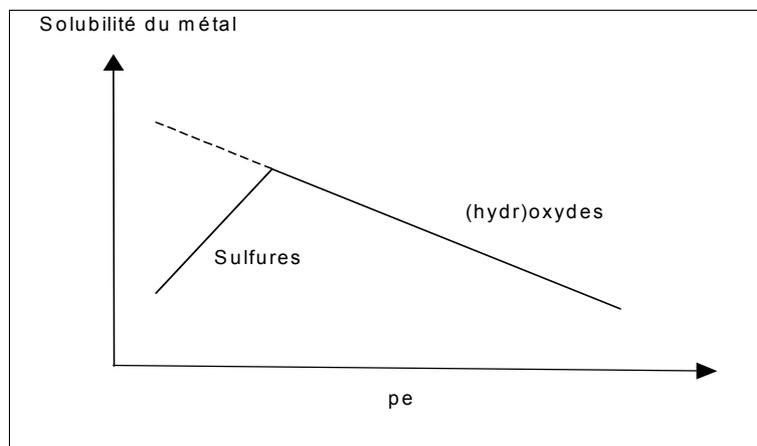


Fig. 5 - Mobilité du métal en fonction du pe.

Les pointillés indiquent l'augmentation de la mobilité en absence de soufre.

On peut distinguer dans la figure 5 deux cas généraux pour la mobilité des métaux en fonction du pe et en présence de fer et de soufre :

- en conditions réductrices (pe faible) et à pH acide (pH faible), le Fe est réduit et les oxy-hydroxydes de Fe(III), phases porteuses de métaux, sont dissous en Fe(II), d'où l'augmentation de la solubilité des métaux libérés ;
- si le pe devient suffisamment faible,  $\text{SO}_4^{2-}$  se transforme en  $\text{S}^{2-}$  et la formation de sulfures métalliques devient possible, d'où l'immobilisation des éléments chalcophiles (cf. 2.2.1) comme Pb, Cu, Zn, Cd et Hg et la diminution de la solubilité.

Les processus d'oxydo-réduction jouent donc un rôle essentiel dans les mécanismes d'immobilisation des éléments métalliques :

- soit indirectement par la précipitation des oxy-hydroxydes (Fe, Mn ...) suivie de la sorption des métaux ;

- soit directement par la précipitation de phases sulfurées métalliques.

Cependant, les processus de précipitation/dissolution des phases métalliques (par exemple l'oxydation des sulfures métalliques dans 3.4) ne sont pas en général à l'équilibre thermodynamique et il faut considérer ce qu'on appelle les modèles « cinétiques » par opposition aux modèles « à l'équilibre thermodynamique ».

### **b) Modèle cinétique de précipitation/dissolution**

La loi générale de dissolution et de précipitation des minéraux dérive des principes de la thermodynamique des processus irréversibles. La loi générale de précipitation/dissolution d'un minéral M dépend du rapport de saturation Q/K :

$$V_{\text{net}} = -k_+ \prod_i a_i^{m_i} \left[ 1 - \left( \frac{Q}{K} \right)^n \right]$$

$V_{\text{net}}$  : vitesse totale de la réaction (réaction directe moins réaction inverse ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  
 $k_+$  : constante cinétique de la réaction directe fonction de la température ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  
 $a_i$  : activité de l'espèce i dans l'étape limitante,  
 $Q$  : produit des activités ioniques,  
 $K$  : constante fonction de la température,  
 $m_i$  : ordre partiel de la réaction (souvent assimilé au coefficient stoechiométrique),  
 $n$  : coefficient (souvent égal à 1).

On retrouve bien sûr qu'à l'équilibre  $Q = K$ , la vitesse de réaction totale est nulle  $V_{\text{net}} = 0$  et que la vitesse change de signe suivant que le solide est sous-saturé ( $Q < K$ ) ou sur-saturé ( $Q > K$ ).

L'équilibre thermodynamique peut aussi être considéré comme le cas particulier d'une constante de cinétique  $k_+$  très grande (d'où un équilibre atteint pratiquement instantanément).

En général, les études expérimentales montrent souvent que l'espèce aqueuse intervenant dans l'étape limitante est l'activité du proton  $\text{H}^+$ . Certaines études mettent cependant en évidence le rôle d'autres espèces jouant ce rôle limitant :

- l'oxygène dissout pour la dissolution de la pyrite (Williamson et Rimstidt, 1994) ;
- le  $\text{CO}_2$  dissout,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  pour la dissolution et la précipitation de la calcite (Plummer *et al.*, 1978).

Une prise en compte des cinétiques nécessite l'utilisation de nombreux paramètres (constante cinétique, ordres partiels ...). Si ces données ne sont pas disponibles dans la littérature, on peut envisager de prendre des données les plus proches possibles (par exemple les données de la pyrite pour celles de l'arsénopyrite). Une étude de sensibilité de la loi cinétique a été notamment réalisée dans le Cas réel 2 de TRANSPOL (Burnol *et al.*, 2003).

R4 : Il est important de tenir compte des cinétiques de dissolution/précipitation des sulfures métalliques pour les transferts métalliques. Les résultats du modèle dépendront beaucoup des paramètres des lois cinétiques (valeurs expérimentales ou bibliographiques).

### 2.2.6. Précipitation de solutions solides contenant des éléments en traces métalliques

Certaines phases minérales n'ont pas une composition chimique parfaitement définie et admettent un certain taux de substitution au sein de leur réseau (la valeur maximale de ce taux de substitution, à T et P fixés, dépend de la taille des cations échangés, de la charge de ces cations et de l'énergie de formation du réseau cristallin).

De telles phases sont appelées solutions solides et sont ainsi définies comme un « cristal homogène, de composition et de propriétés intermédiaires entre plusieurs constituants purs » (Foucault *et al.*, 1988).

La diffusion d'éléments en traces métalliques à l'intérieur d'une phase minérale déjà formée (absorption) peut par exemple conduire à une solution solide.

Un constituant pur de solution solide est souvent appelé pôle de la solution et caractérisé par sa fraction molaire dans la solution, c'est-à-dire, le nombre de moles de ce pôle rapporté au nombre de moles total de la solution solide. L'activité du pôle est par définition le produit de la fraction molaire et du coefficient d'activité du pôle solide, de manière analogue aux activités dans les solutions aqueuses :

$$a_i = \lambda_i X_i$$

$a_i$  : activité du pôle i de la solution solide,  
 $\lambda_i$  : coefficient d'activité du pôle i de la solution solide,  
 $X_i$  : fraction molaire du pôle i de la solution solide.

Lorsqu'une solution solide est en équilibre avec une solution aqueuse, à P et T fixés, les lois d'action de masse s'écrivent en fonction du produit des activités ioniques aqueuses et de l'activité de chaque pôle :

$$Q_i = K_{i(T,P)} a_i^{X_i}$$

Les relations entre solution solide et solution aqueuse sont relativement complexes, du fait principalement que les solutions solides ne sont que rarement à l'équilibre thermodynamique au sens strict avec la solution (Glynn et Reardon, 1992). Une autre difficulté réside dans le fait que l'expression du coefficient d'activité d'un pôle solide i diffère suivant la nature des minéraux (Ganguly et Saxena, 1987).

Un point important en ce qui concerne la mobilité des métaux est que l'on montre que les pôles de la solution sont en général sous-saturés (plus ou moins suivant le modèle

considéré) vis-à-vis de la solution, c'est-à-dire que la solubilité des métaux est inférieure en présence d'une solution solide par rapport à l'équilibre avec des phases pures considérées séparément.

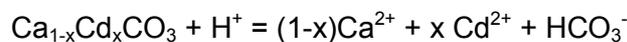
Parmi les solutions solides contenant des éléments en traces métalliques, on va étudier le cas particulier des solutions solides carbonatées à 2 pôles : d'une part le pôle majeur qui est la calcite  $\text{CaCO}_3$ , d'autre part le pôle mineur qui est l'otavite  $\text{CdCO}_3$  ou la cérusite  $\text{PbCO}_3$ . L'assemblage de ces phases peut se retrouver par exemple dans les Mâchefers d'Incinérations d'Ordures Ménagères MIOM (Lanini *et al.*, 2003).

Le modèle de solution solide dite « idéale » est le modèle de solution solide le plus simple : l'activité de chaque pôle est dans ce cas égale à la fraction molaire du pôle (coefficients d'activités des pôles valant 1). Comme son nom l'indique, ce modèle est idéal et on l'utilise surtout pour sa simplicité mathématique.

D'autres modèles existent, notamment le modèle dit « régulier » ou « sous-régulier » (Glynn, 1992). Ils peuvent être utilisés si l'on estime que les données expérimentales justifient une complexité mathématique accrue (c'est-à-dire une augmentation du nombre de paramètres ajustés).

### c) **Solution solide idéale calcite-otavite**

Concernant le cadmium, un exemple d'une solution solide est l'assemblage de 2 pôles, la calcite  $\text{CaCO}_3$  et l'otavite  $\text{CdCO}_3$ . La composition stoechiométrique de cette nouvelle phase s'écrit :



La loi d'action de masse décrite dans le chapitre 2.2.5 s'écrit pour le pôle otavite :

$$K_{\text{otavite}} = [\text{Cd}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] a_{\text{otavite}} \quad \text{avec l'activité } a_{\text{otavite}} = x \lambda_{\text{otavite}}$$

et pour le pôle calcite :

$$K_{\text{calcite}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] a_{\text{calcite}} \quad \text{avec l'activité } a_{\text{calcite}} = (1 - x) \lambda_{\text{calcite}}$$

Dans une solution solide dite « idéale », on suppose que le coefficient d'activité  $\lambda$  vaut 1 et le rapport de saturation Q/K est alors égal à la fraction molaire de chaque pôle :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{otavite}} = 1 &\Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] K_{\text{otavite}} = x \\ \lambda_{\text{calcite}} = 1 &\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] K_{\text{calcite}} = 1 - x \end{aligned}$$

Ce qui montre, dans le cas d'une solution solide idéale en équilibre, que chaque pôle est « sous-saturé » car la fraction molaire  $x$  (et  $1 - x$ ) est par définition inférieure à 1. Ces 2 équations simples ont 2 conséquences importantes pour  $x$  petit ( $x \approx 0,01$ ) :

- pour l'otavite, pôle mineur de la solution solide, la solubilité de l'élément métallique peut être très inférieure (100 fois) à celle contrôlée par la phase métallique pure (otavite pure) pour un pH et une alcalinité ( $\text{HCO}_3^-$  fixe) équivalents ;
- pour la calcite, pôle majeur de la solution solide, la solubilité est peu modifiée par rapport à celle d'une calcite pure.

On détermine la nouvelle constante K de la solution solide d'après la loi d'action de masse (voir 2.2.5) en supposant que l'activité de cette nouvelle phase est égale à 1 :

$$K_{ss} = [\text{Ca}^{2+}]^{1-x} [\text{Cd}^{2+}]^x [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+] = ([\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+])^{1-x} ([\text{Cd}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+])^x$$

On l'exprime en fonction des constantes des phases pures et de la fraction molaire x :

$$K_{ss} = ((1 - x) K_{\text{calcite}})^{1-x} (x K_{\text{otavite}})^x$$

$$\log K_{ss} = (1-x) \log K_{\text{calcite}} + x \log K_{\text{otavite}} + (1 - x) \log (1 - x) + x \log x$$

En utilisant la base de données thermodynamiques LLNL V8 R6 et en supposant une fraction de cadmium de  $x = 1\%$ , on peut calculer la constante de la solution solide  $\text{Ca}_{0,99}\text{Cd}_{0,01}\text{CO}_3$  à partir de  $\log K_{\text{calcite}} = 1,8487$  et  $\log K_{\text{otavite}} = -1,7712$  :

$$\log K_{ss} = 0,99 \cdot 1,8487 - 0,01 \cdot 1,7712 + 0,99 \log 0,99 + 0,01 \log 0,01 = 1,7882$$

#### **d) Solution solide idéale calcite-cérusite**

De même que pour le cadmium, un autre élément métallique comme le plomb peut se trouver dans une solution solide formée avec de la calcite, l'autre pôle étant dans ce cas la cérusite  $\text{PbCO}_3$ . Pour déterminer la constante de formation de cette nouvelle phase à partir de celle des pôles, on calcule de manière identique que pour le cadmium :

$$\log K_{ss} = (1 - x) \log K_{\text{calcite}} + x \log K_{\text{cérusite}} + (1 - x) \log (1 - x) + x \log x$$

Pour une solution solide idéale avec  $1\%$  de plomb soit  $\text{Ca}_{0,99}\text{Pb}_{0,01}\text{CO}_3$  à partir de  $\log K_{\text{cérusite}} = -3,2091$ , on calcule facilement la nouvelle constante de formation :

$$\log K_{ss} = 0,99 \cdot 1,8487 - 0,01 \cdot 3,2091 + 0,99 \log 0,99 + 0,01 \log 0,01 = 1,7738$$

#### **e) Solution solide : conclusion**

Dans le cas d'un modèle idéal, on peut calculer simplement le  $\log K_{ss}$  des solutions solides ainsi formées et les rajouter dans la base de données utilisée par le modèle géochimique. La solubilité de l'élément métallique à l'état de trace dans la solution solide sera dans ce cas très inférieure à celle de la phase pure carbonatée (100 fois inférieure dans le cas du modèle idéal pour  $1\%$  de cadmium ou de plomb dans la calcite).

Les solutions solides contenant des traces de l'élément métallique peuvent ainsi jouer un rôle important dans la modélisation des transferts de cet élément.

R5 : Les éléments-traces métalliques précipitent non seulement sous la forme de phases pures mais aussi sous la forme de solutions solides de composition et de propriétés intermédiaires entre plusieurs constituants purs : la solubilité des éléments métalliques peut être alors fortement diminuée.

### 2.2.7. Advection et diffusion des substances métalliques et le modèle Kd

Le transfert physique d'éléments en traces métalliques dissous s'explique par 2 processus physiques : l'advection et la diffusion.

L'équation de transport mono-dimensionnelle décrivant l'advection, soit l'entraînement de la substance par le flux d'eau, s'écrit en fonction de la vitesse de Darcy,  $V$  et de la porosité  $\theta$  :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{\partial C}{\partial x}$$

La loi de Darcy relie le flux d'eau  $Q$  passant au travers d'une section  $S$  à la conductivité hydraulique du milieu  $K$  ( $m^2/s$ ) et au gradient de charge hydraulique. Sous sa forme la plus simple, elle s'exprime par la relation :

$$V = \frac{Q}{S} = -K \frac{\partial h}{\partial x}$$

$h$  : charge hydraulique (m)

À noter que la perméabilité en milieu non saturé n'est pas constante et qu'elle dépend de lois empiriques (Van Genuchten, 1980).

Pour expliquer les transferts, un second phénomène doit être pris en compte, il s'agit de la dispersion cinématique et de la diffusion moléculaire.

La dispersion cinématique provient de la nature hétérogène du flux en milieu poreux et résulte de la combinaison :

- des différences du flux d'eau entre le centre du pore et l'interface solide/liquide ;
- de la présence de pores de tailles très diverses ;
- de la tortuosité, et de l'interconnection des pores, spécifiques du milieu ;
- de l'hétérogénéité du milieu poreux.

La diffusion moléculaire correspond à l'agitation moléculaire et dépend surtout de la taille et de la masse de la substance. Le coefficient est de l'ordre de  $0,5$  à  $2 \cdot 10^{-9} m^2/s$

pour une substance métallique (ce coefficient est de l'ordre de  $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour le proton  $\text{H}^+$  et de  $5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour  $\text{OH}^-$ ).

Les 2 phénomènes (convection et diffusion) s'écrivent en une seule équation dans le cas mono-dimensionnel :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

D : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui est la somme de la diffusion moléculaire et de la dispersion cinématique.

Le modèle Kd revient alors à introduire un facteur de retard R qui est une fonction du Kd (voir 2.2.4) :

$$R = 1 + \frac{\gamma_d}{n} Kd$$

$\gamma_d$  : masse volumique sèche (masse de sol sec par unité de volume total du sol ;  $\text{g}/\text{cm}^3$ ),

n : porosité volumique du sol (volume des vides par unité de volume total du sol ;  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ).

$$R\theta \frac{\partial C}{\partial t} = V \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Ce facteur R est plus grand que 1 et revient donc à un facteur retard (il divise la vitesse du polluant métallique par un nombre plus grand que 1) et se traduit par une arrivée plus tardive du polluant.

## 2.3. DONNÉES D'ENTRÉE ET DE CALAGE DES MODÈLES

### 2.3.1. Généralités

Dans ce paragraphe, on ne cherche pas à présenter un inventaire des méthodes de détermination et d'analyse des éléments métalliques des sols pollués mais plutôt les limites des méthodes et des outils les plus fréquemment utilisés.

Il existe en effet des incertitudes liées aux méthodes de préparation (échantillonnage, extraction ...) d'autant plus importantes que les teneurs de l'élément métallique ciblé sont faibles et que la nature des phases porteuses est complexe. Il existe aussi des limites de détection des outils utilisés (spectromètre d'absorption atomique avec four, spectromètre de masse ...).

### 2.3.2. Extraction des éléments en traces métalliques

L'extraction des éléments en traces métalliques peut être totale ou partielle.

Elle est dite « totale » si l'on extrait l'élément de toutes leurs phases porteuses, aussi bien la matière organique dissoute, les réseaux cristallins des minéraux ou la surface réactive des minéraux. On utilise pour cette extraction totale des mélanges d'acides de plus en plus forts : soit l'eau régale (HCl + HNO<sub>3</sub>) soit un acide plus fort (HF + HClO<sub>4</sub>) soit encore un mélange des 3 acides (HF + HNO<sub>3</sub> + HCl). Une autre méthode consiste à utiliser d'abord une solution alcaline (NaOH) suivie d'une reprise acide.

L'extraction est partielle (ou séquentielle) pour déterminer les différentes phases porteuses de l'élément en utilisant des réactifs d'agressivité variable, sélectifs d'un ensemble de phases : l'eau pour les formes solubles, le peroxyde d'hydrogène pour la matière organique, l'acide oxalique pour les carbonates...

### 2.3.3. Méthodes de dosage des éléments en traces métalliques extraits

La méthode actuellement la plus performante est la spectrométrie de masse ICP-MS : par rapport à la spectrométrie d'absorption atomique avec four SAA ou à la spectrométrie d'émission de plasma ICP-AES, les limites de détection sont en effet généralement plus faibles par ICP-MS pour la plupart des éléments (tabl. 4).

Élément-trace	Spectromètre d'absorption atomique (four) SAA	Spectromètre d'émission de plasma ICP-AES	Spectromètre de masse ICP-MS
As	1,0	20	0,1
Cd	0,03	3	0,1
Cr	0,15	10	0,1
Cu	0,5	5	0,1
Pb	0,5	20	0,1
Zn	0,01	1	0,1

Tabl. 4 - Comparaison des limites de détection par élément en µg/l.

Il faut cependant tenir compte également du facteur d'extraction qui est un facteur multiplicatif de la limite de détection et qui peut varier entre 50 et 200 selon la méthode proposée.

De plus, les limites de détection sont valables pour des solutions pures et en ICP-MS on peut être amené à diluer fortement pour réduire la salinité, il existe donc un facteur de multiplication pour cette limite de détection (jusqu'à 1 000). L'ICP-AES peut être ainsi un bon compromis entre la limite de détection et le fait de moins diluer les solutions.

## **2.3.4. Différentes méthodes de caractérisation des phases solides**

### **a) Diffraction des rayons X**

Certaines études sur friche industrielle (notamment sur d'anciens sites de métallurgie des métaux non ferreux) ont montré l'existence d'un grand nombre de minéraux sur un même site particulièrement riches en éléments en traces métalliques.

La méthode d'identification de ces minéraux par diffraction des rayons X, classique en métallogénie, peut être ainsi employée chaque fois qu'il existe des minéraux cristallisés en quantité suffisante (~5 %) sur un site pollué. L'avantage de cette technique est sa simplicité et son faible coût, l'inconvénient principal est le fait de ne pas être utilisable pour des phases faiblement cristallisées ou pour des phases minoritaires.

### **b) Microscopies analytiques**

Ce sont des méthodes d'observation à des échelles comprises entre le micromètre et le nanomètre et l'on distingue :

- la microscopie à balayage (MEB) applicable à des échantillons de grande taille (15 cm) avec une résolution de l'ordre du micron ;
- la microscopie à transmission (MET) applicable à des fractions fines extraites avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

Les méthodes microscopiques permettent généralement la localisation des métaux de sites pollués si l'on a pu isoler au préalable des fractions les plus fines, qui sont généralement les plus riches en éléments traces.

### **c) La micro-fluorescence X et l'absorption X sur rayonnement synchrotron**

Le développement récent de ces méthodes permet de diminuer fortement les limites de détection des éléments traces métalliques (par exemple As : 4 mg/kg et Zn : 20 mg/kg) et également de localiser les éléments métalliques au sein du réseau cristallin. Une fois que les éléments sont localisés à l'échelle microscopique par fluorescence X sur rayonnement synchrotron (XSRF), on peut les étudier à l'aide de mesures de micro-spectrométrie XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure).

Par exemple les différents degrés d'oxydation de l'arsenic peuvent être détectés dans les solides par spectroscopie XANES. L'environnement moléculaire de l'arsenic peut également être étudié par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). L'analyse des contributions des seconds et des troisièmes voisins rend possible l'identification des espèces adsorbées sous forme de complexes de surface. Ces méthodes permettent également de caractériser des phases moins cristallisées, à la différence de la diffraction aux rayons X.

Cependant, le gros inconvénient de cette méthode est son coût élevé lié au fait qu'il existe peu de synchrotrons (en France, le Lure d'Orsay qui va fermer et le synchrotron de Grenoble), ce qui limite beaucoup son utilisation en pratique.

R6 : Les observations sur différents sites pollués montrent que les éléments métalliques doivent être cherchés plus sous forme particulière (fines ou colloïdes) que sous forme dissoute. Il est également important pour étudier la mobilité et la toxicité d'identifier pour certains éléments métalliques le degré d'oxydation (As, Cr ...).

### **2.3.5. Expériences en « batch » pour caractériser la sorption d'un élément métallique sur une phase solide**

Une fois que les phases minérales porteuses et les concentrations des éléments métalliques en solution sont identifiées, l'étape suivante est de quantifier par un modèle géochimique les propriétés adsorbantes d'une phase solide vis-à-vis des espèces métalliques.

La méthode des titrations discontinues en Réacteur Fermé Parfaitement Mélangé (RFPM ou « batch » en anglais) est classiquement utilisée pour obtenir la plupart des données sur la réactivité des surfaces solides vis-à-vis des espèces métalliques.

Les difficultés rencontrées dans l'exploitation des résultats des expériences en « batch » sont multiples :

- chaque phase solide peut contenir plusieurs types de sites de surfaces (correspondant à des groupements de structure moléculaire différente) et chaque type de site de surface peut réagir vis-à-vis de multiples espèces en solution ( $H^+$ , ions majeurs en plus des différentes espèces métalliques ...);
- les mesures expérimentales sont généralement globales, c'est-à-dire non spécifiques de tel site ou de telle espèce ;
- l'adsorption au sens strict n'est qu'un des multiples processus intervenant à l'interface entre une phase solide et une solution (précipitation de surface, solution solide, absorption ...).

La conséquence est qu'il n'existe pas de méthode analytique générale applicable pour toutes les phases porteuses et tous les éléments métalliques : l'approche doit s'adapter aux caractéristiques chimiques de la solution (ions majeurs et espèces métalliques) et de la phase porteuse.

On peut néanmoins décrire une approche méthodologique générale en s'inspirant du principe de proportionnalité suivant : le modèle géochimique doit être le moins compliqué possible compte tenu des données disponibles et des incertitudes sur ces données.

Le partage solution solide de la concentration totale d'un élément métallique E.M. est représenté par le rapport de distribution  $R_d$  :

$$Rd(E.M.) = (\text{moles E.M./kg solide})/(\text{moles E.M./l solution}) \text{ en l/kg ou ml/g}$$

Une expérience en « batch » fournit des informations sur la variation de Rd par rapport à la variation de la concentration totale d'un élément chimique, soit l'élément métallique lui-même, soit un autre élément présent dans le système ( $H^+$ , ions majeurs ... ) :

- Rd(E.M.) en fonction de la concentration totale de l'élément métallique (à pH constant et à concentrations totales des autres composants constantes) ;
- Rd(E.M.) en fonction de la concentration totale (ou activité pour le pH) d'un deuxième composant (à concentration totale constante de l'élément métallique).

La méthode du batch consiste ainsi à constituer une série de réacteurs fermés, chaque réacteur comprenant :

- la même masse connue de la phase solide ;
- le même volume connu V d'une solution à composition déterminée spécifiée par ses concentrations totales (ou activités).

À chaque réacteur on ajoute un nombre de moles total connu soit de l'élément métallique soit d'un autre élément présent dans la solution.

L'ensemble de ces données servira comme contraintes pour déterminer un modèle pour les réactions entre certaines espèces de la solution (métalliques ou non métalliques) et les sites de surface de la phase solide, c'est-à-dire :

- la concentration totale de chaque type de site de surface (capacité d'échange cationique par exemple) ;
- les lois d'action de masse pour chaque espèce sorbée (coefficients stoechiométriques, constante thermodynamique).

Une méthode possible est d'utiliser un outil de modélisation inverse (c'est-à-dire la détermination des paramètres du modèle cohérents avec les mesures expérimentales) mais d'autres méthodes plus directes peuvent être également utilisées. L'important est de conserver à l'esprit le principe de « proportionnalité » décrit dans la recommandation suivante.

R7 : garder une cohérence entre la quantité d'information disponible d'après les expériences et la complexité du modèle géochimique utilisé pour la représenter.

## 3. Les transferts réactifs des substances métalliques

### 3.1. LE COUPLAGE DU MODÈLE D'ÉCOULEMENT-TRANSPORT AVEC LE MODÈLE DE GÉOCHIMIE

L'advection et la diffusion décrits dans le chapitre 2.2.7 sont les termes de base de l'équation de transport réactif lorsqu'ils sont couplés à un modèle de spéciation décrit dans les chapitres 2.2.4 et 2.2.5. Le couplage avec le modèle de géochimie introduit cependant un grand nombre de termes supplémentaires.

Concernant le transport réactif, tous les codes cités dans l'annexe 2 utilisent la même approche séquentielle pour coupler le code de transport avec le code de géochimie : l'approche séquentielle consiste à résoudre d'abord le transport puis à calculer la spéciation à partir de la fraction aqueuse de chaque élément transporté et ceci pour chaque pas de temps simulé.

On ne considèrera plus en effet dans ce cas la concentration aqueuse  $C$  d'une espèce chimique ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  ...) mais la concentration totale  $T$  d'un élément chimique sous forme aqueuse ou solide (par exemple  $\text{H}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cl}$  ...). Yeh et Tripathi (1989) ont en effet montré l'équivalence entre le transport de toutes les espèces chimiques et celui de la fraction aqueuse des éléments chimiques, approche qui présente bien sûr l'énorme avantage de limiter le transport à un nombre très réduit de composantes de base pour un même système géochimique.

Les différents algorithmes de couplage de cette équation de transport avec les équations d'équilibre thermodynamique ont été comparées notamment dans l'article de référence de Yeh et Tripathi (1989). La méthode séquentielle est généralement préférée à une approche globale qui résout toutes les équations en une seule étape : cette méthode dite « implicite » prend en effet généralement trop de temps de calcul machine (CPU) et de place mémoire, surtout pour des systèmes géochimiques complexes.

Dans cette approche séquentielle, on fait l'hypothèse que le terme de diffusion moléculaire est identique pour toutes les espèces chimiques aqueuses. L'équation de transport d'un élément  $j$  (métallique ou non) peut s'écrire alors en fonction des concentrations des autres espèces chimiques aqueuses :

$$\theta \frac{\partial T_j}{\partial t} = L(C_j)$$

$$L(C) = V.\text{grad}(C) - \text{div}(D\text{grad}(C))$$

$$T_j = C_j + P_j + S_j$$

$$C_j = c_j + \sum_{i=1}^{M_x} a_{ij}^x x_i \quad j = 1 \dots N_a$$

- $L()$  : opérateur d'advection-diffusion,  
 $\theta$  : porosité,  
 $T_j$  : concentration totale de l'élément  $j$  ( $M/L^3$ ),  
 $C_j$  : concentration totale aqueuse de l'élément  $j$  ( $M/L^3$ ),  
 $S_j$  : concentration totale de la phase sorbée de l'élément  $j$  ( $M/L^3$ ),  
 $P_j$  : concentration totale précipitée de l'élément  $j$  ( $M/L^3$ ),  
 $x_i$  : concentration de l'espèce aqueuse  $i$ ,  $i = 1 \dots M_x$ ,  
 $c_j$  : concentration aqueuse de l'élément  $j$ ,  $j = 1 \dots N_a$ ,  
 $a_{ij}^x$  : coefficients stoechiométriques de l'élément  $j$  dans les espèces aqueuses  $i$ ,  
 $j = 1 \dots N_a$  et  $i = 1 \dots M_x$ .

Toutes les concentrations sont données en masse par unité de volume de fluide.

Cette hypothèse d'une diffusion constante permet de résoudre seulement  $N_a$  équations de transport d'éléments (appelées composantes de base) alors qu'en réalité  $N_a + M_x$  espèces aqueuses sont transportées dans le milieu poreux ; les relations en plus qui manquent pour résoudre le problème sont les équilibres chimiques entre les espèces aqueuses résolus par le modèle de géochimie (lois d'action de masse).

Typiquement, dans des systèmes de chimie réalistes,  $N_a$  est de l'ordre de 10 alors que  $M_x$  est de l'ordre de 100 : ce facteur 10 est très important si l'on veut résoudre numériquement des problèmes de transport de substances métalliques avec une géochimie complexe et une géométrie du site pollué réaliste.

À noter que le couplage séquentiel permet de paralléliser le traitement de la géochimie relativement facilement : comme la spéciation est indépendante entre les nœuds, il est possible de répartir la charge de calcul sur les différents processeurs en parallèle. Actuellement, malgré l'augmentation rapide des fréquences des processeurs, la parallélisation semble indispensable pour terminer les calculs en un temps raisonnable (environ 72 h) surtout si l'on souhaite traiter la zone non saturée avec une géochimie et une géométrie réalistes.

Certains de ces codes de transport réactif sont propriétaires, d'autres d'utilisation libre et gratuite. On donne dans l'annexe 2 une liste indicative de quelques codes couplés de transport réactif. Cette liste ne se veut pas exhaustive, elle a pour but de montrer qu'il existe de nombreux codes disponibles. Leur utilisation nécessite cependant de bien comprendre leurs limites et leurs domaines de validité. L'étude de cas 3.4 montre la démarche que l'on recommande pour l'utilisation des modèles couplés.

R8 : La démarche recommandée pour la modélisation des transferts métalliques : d'abord un modèle de transport de traceurs non réactifs, puis une modélisation

géochimique en batch (sans transport) avec une étude de sensibilité des différents paramètres géochimiques et finalement un modèle couplé de transport réactif 1D et/ou 2D et/ou 3D.

### 3.2. EXEMPLE DE COMPARAISON DU MODÈLE KD ET D'UN MODÈLE COUPLE

Ce premier exemple étudie le transfert réactif du cadmium en présence de calcite avec échange à la surface de la calcite entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . On souhaite notamment comparer les résultats des temps de transfert obtenus à l'aide d'un modèle géochimique comme PHREEQC de Parkhurst *et al.* (1999) avec ceux obtenus par un modèle Kd.

On simule l'injection d'une eau contenant du cadmium dans une colonne de sol qui contient principalement de la calcite en reprenant les données de l'expérience de Martin-Garin *et al.* (2003).

La calcite utilisée dans cet exemple de modélisation est un carbonate de calcium naturel issu de Provençale S.A. (Cases de Pène, France). L'analyse ICP-MS (cf. 2.3) montre la présence de  $\text{Mg}^{2+}$  (1,2 %) et dans une moindre mesure de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,03 %).

Ces impuretés expliquent une valeur expérimentale de produit de solubilité plus grande que celle de la calcite pure ( $\log K = 9,3$  au lieu de 8,48). La quantité initiale de calcite dans le réacteur est de  $M = 0,12$  g.

Martin-Garin *et al.* (2003) montre d'après l'étude des isothermes d'adsorption que le modèle d'échange d'ions donne les mêmes résultats que le modèle de complexation de surface (ann. 1).

Les paramètres du modèle d'échange d'ions sont :

- constante d'échange  $\log K_{\text{ex}} = 2,5$  ;
- capacité d'échange cationique (CEC) =  $10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup> ;
- surface spécifique  $S = 0,28$  m<sup>2</sup>/g.

On considère le rapport  $C/\text{Co}$  qui est le rapport entre la concentration en sortie de la colonne et la concentration d'entrée de la colonne.

Comme unité de temps, on utilise le nombre de volume poreux  $V/\text{Vr}$  injecté :

- $\text{Vr}$  est le volume poreux de la colonne 1D ( $\text{Vr} = 36$  cm<sup>3</sup>) ;
- $Q$  est le débit volumique dans les pores en m<sup>3</sup>/s ;
- $\text{Tr}$  le temps de résidence de l'eau dans la colonne :  $\text{Vr} = Q * \text{Tr}$ .

Quel que soit le débit considéré et le volume de la colonne, la concentration de sortie de la colonne sera identique en fonction de la variable  $V/\text{Vr} = Q * T / (Q * \text{Tr}) = T/\text{Tr}$ .

Cette unité a l'avantage de s'affranchir des conditions particulières de l'expérience. En particulier, pour un élément non réactif, on aura  $C = C_0$  pour  $T = T_r$  soit  $V/V_r = 1$ .

Martin-Garin *et al.* (2003) montre dans ses expériences que pour un débit  $Q$  suffisamment grand, autrement dit un temps de contact  $T_r$  suffisamment faible entre la solution injectée et la matrice solide, le facteur d'atténuation  $FA = C_0/C_{max}$  vaut 1, ce qui est le cas par exemple si  $Q = 2,8 V_r h^{-1} \Rightarrow T_r = 1/(2,8) = 0,36 h$ .

Quatre simulations avec ce débit  $Q$  sont réalisées en faisant varier la composition de la solution de l'injection et en utilisant le code PHREEQC-1D (Parkhurst, 1999) :

- injection en équilibre avec le  $CO_2$  atmosphérique et la calcite,  $C_0 = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$  ;
- injection en équilibre avec le  $CO_2$  atmosphérique et la calcite,  $C_0 = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  ;
- injection en équilibre avec seulement le  $CO_2$  atmosphérique,  $C_0 = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$  ;
- injection en équilibre avec seulement le  $CO_2$  atmosphérique,  $C_0 = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ .

### 3.2.1. Résultats avec la solution d'injection pré-équilibrée avec la calcite

L'équilibre de l'échange cationique dans le modèle s'écrit :

$$K_{ex} = (X_{Cd}/X_{Ca})/([Cd^{2+}]/[Ca^{2+}])$$

$X_M$  : fraction molaire du cation sorbé ( $M = Cd^{2+}, Ca^{2+}$ ),  
 $[M]$  : activité ionique du cation aqueux.

Le  $K_d$  pour le cadmium est par définition :

$$K_d = (Cd_s)/(Cd^{2+})$$

$(M_s)$  : quantité de moles sorbées par litre de solution en contact avec la surface,  
 $(M)$  : concentration ionique.

comme  $X_{Cd}/X_{Ca} = Cd_s/Ca_s$ , on peut réécrire le  $K_d$  en fonction de la constante  $K_{ex}$  en supposant les coefficients d'activité des cations aqueux proches de 1 :

$$K_d = K_{ex} * Ca_s/(Ca^{2+})$$

Initialement :

- $(Ca^{2+})_{init} = 2,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  à l'équilibre avec la calcite ;
- sites de surface saturés par les ions  $Ca^{2+}$  :
  - $(Ca_s)_{init} = CEC(\text{mol/l}) = CEC(\text{mol/m}^2) * S * M/V_r$
  - $(Ca_s)_{init} = 10^{-5} * 0,28 * 0,12/0,036 = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ .

Si  $(\text{Cd}^{2+})_{\text{init}} = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l} \ll \text{CEC} = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ , l'injection est à l'état de trace donc les quantités sorbée et aqueuse de  $\text{Ca}^{2+}$  ne varient presque pas :  $(\text{Ca}_s) \sim \text{CEC}$  et  $(\text{Ca}^{2+}) \sim (\text{Ca}^{2+})_{\text{init}}$  et  $K_d$  est alors une constante :

- $K_d = K_{\text{ex}} * (\text{Ca}_s)_{\text{init}} / (\text{Ca}^{2+})_{\text{init}}$  ;
- $K_d = 10^{2,5} * 9,3 \cdot 10^{-6} / 2,53 \cdot 10^{-4} = 11,6$ .

Dans la figure 6, le  $K_d$  calculé par le modèle géochimique correspond bien à cette valeur calculée analytiquement.

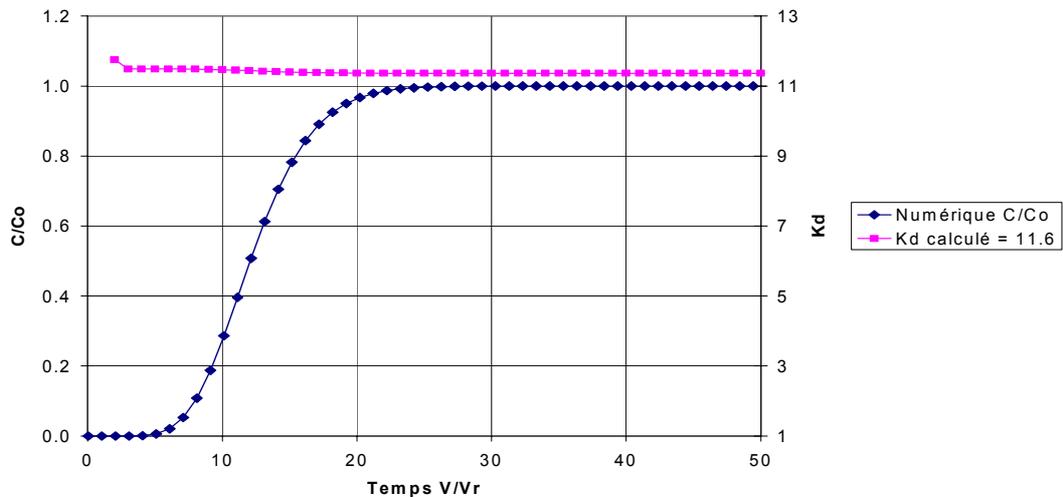


Fig. 6 - Injection en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atm. et la calcite,  $C_0 = 8,9 \cdot 10^{-9}$ .

Si  $(\text{Cd}^{2+})_{\text{init}} = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ , la figure 7 montre que le  $K_d$  calculé par le modèle a une valeur différente :  $K_d = 5,5$ . Ce qui correspond à une diminution par 2 par rapport à l'hypothèse de l'élément trace. La raison de ce facteur 2 est lié au fait que l'on aura dans ce cas plus de 50 % des sites occupés par le cadmium et que l'hypothèse de l'élément en trace (faible concentration) n'est plus valide.

### Conclusion

Ce cas relativement simple d'un point de vue géochimique montre que l'approche  $K_d$  est une approche qui peut minorer l'impact d'un polluant. Pour une injection avec une forte concentration de cadmium par rapport au nombre de sites de sorption, la valeur du  $K_d$  est inférieure à la valeur valable pour des faibles concentrations.

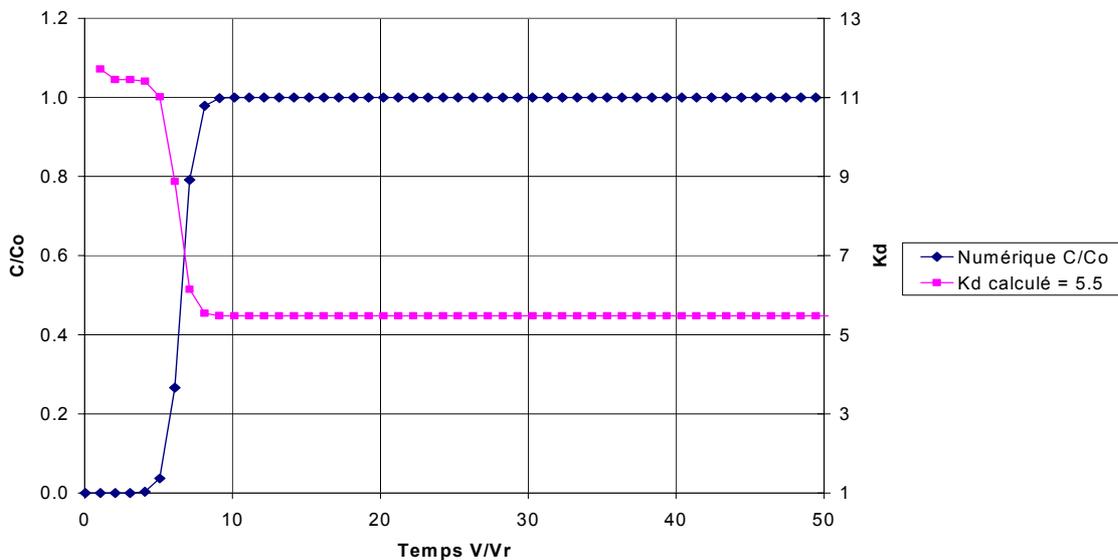


Fig. 7 - Injection en équilibre avec le CO<sub>2</sub> atm. et la calcite, Co = 8,9 10<sup>-7</sup>.

### 3.2.2. Résultats avec la solution d'injection non pré-équilibrée avec la calcite

L'injection d'une eau non équilibrée avec de la calcite implique une dissolution partielle de la calcite près de l'injection.

Cette injection a donc 2 effets contraires sur la quantité de cadmium sorbée :

- diminuer la quantité de Ca<sup>2+</sup> en solution implique une augmentation de la fraction de cadmium sorbée par rapport à la fraction de calcium sorbée ;
- dissoudre la calcite et remettre ainsi en solution une partie de la quantité de cadmium sorbée.

Le deuxième effet n'est pas très important du fait de la faible quantité de calcite qui se dissout (moins de 5 % dans l'expérience) et c'est donc le premier effet qui domine.

Par rapport à une injection équilibrée avec la calcite (cf. 3.2.1), l'effet global est de retarder davantage le cadmium en sortie de la colonne : pour l'injection avec Co = 8,9 10<sup>-9</sup> mol/l, le Kd de sortie du cadmium passe de 11 à 37 entre la figure 6 et la figure 8 et pour Co = 8,9 10<sup>-7</sup> mol/l, le Kd passe de 5,5 à 8,2 entre la figure 7 et la figure 9.

Il est à noter que le modèle permet de bien reproduire l'ordre de grandeur dans l'expérience du temps d'établissement du régime permanent (soit V ~ 50 Vr pour la figure 3 et V ~ 10 Vr pour la figure 4) mais ne reproduit pas correctement la courbe transitoire d'arrivée du front. Une explication possible est que la dissolution de la

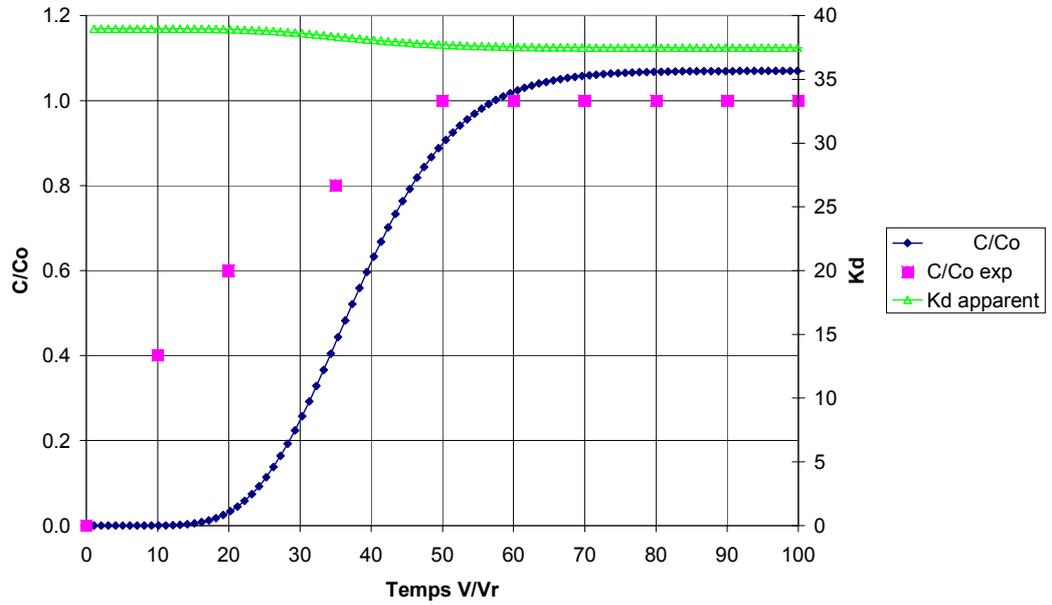


Fig. 8 - Injection en équilibre avec le  $CO_2$  atm.,  $Co = 8,9 \cdot 10^{-9}$ .

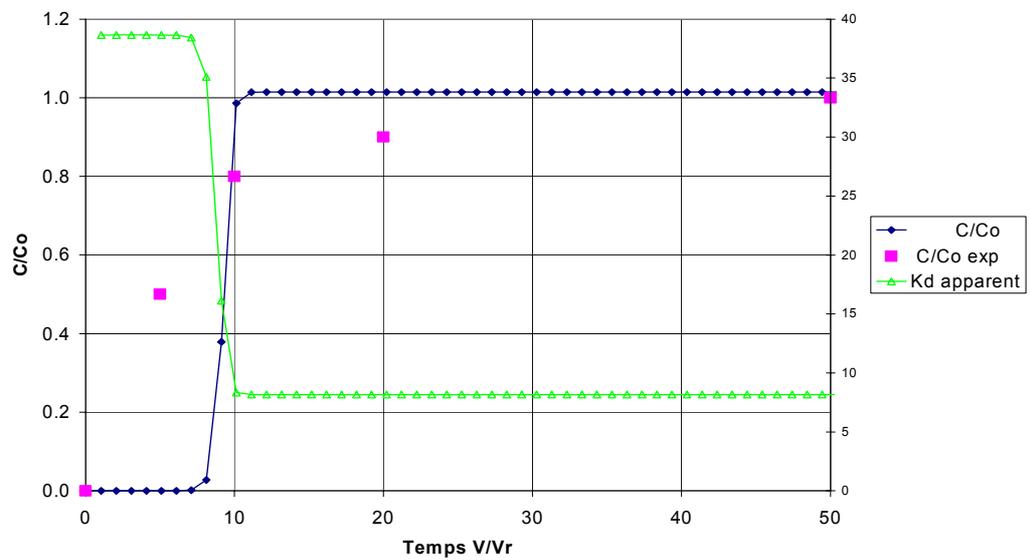


Fig. 9 - Injection en équilibre avec le  $CO_2$  atm.,  $Co = 8,9 \cdot 10^{-7}$ .

calcite dans l'expérience suit une loi cinétique (cf. 2.2.5) alors que dans le modèle numérique on a supposé la dissolution de la calcite à l'équilibre thermodynamique.

## **Conclusion**

On montre dans ce cas d'étude à l'aide du modèle d'échange ionique de PHREEQC-1D (Parkhurst, 1999) que la valeur du  $K_d$  dépend fortement de la géochimie de la solution d'injection, que ce soit de la concentration en cadmium ou en calcium.

Cet exemple illustre bien les limites de la validité de l'hypothèse  $K_d$  : la valeur du  $K_d$  varie fortement en fonction de la géochimie de la solution d'injection.

## **3.3. LES TRANSFERTS MÉTALLIQUES EN ZONE NON SATURÉE**

La modélisation des transferts réactifs en zone non saturée pose plusieurs problèmes qui ne sont pas encore vraiment résolus dans les modèles actuels, même si le modèle d'écoulement couplé est dit « non saturé » :

- d'une part, il faudrait coupler véritablement les pressions partielles en  $O_2$  et  $CO_2$  utilisées dans le modèle géochimique avec l'état de saturation calculée par le modèle hydraulique. Il faudrait un couplage plus fort que celui qui existe actuellement pour simuler localement les effets des variations locales des pressions partielles de ces gaz en fonction du temps ;
- d'autre part, il faudrait tenir compte également des effets de la non-saturation sur les constantes d'équilibres géochimiques elles-mêmes (Mercury *et al.*, 2003).

L'impact de la zone non saturée sur le facteur d'atténuation simulé par les modèles est très important comme le montrent l'étude du cadmium en système ouvert et fermé au chapitre suivant et le Cas réel 2 de TRANSPOL au chapitre 3.4.

### **3.3.1. Précipitation du cadmium en système fermé ou ouvert**

Comme on l'a vu dans l'exemple 3.2, le facteur d'atténuation pour un phénomène d'échange d'ions est toujours  $FA = 1$ . On observe dans l'expérience de Martin-Garin (2003) qu'en dessous d'une certaine valeur de débit  $Q$ , soit un temps de résidence  $T_r$  supérieur à un seuil ( $T > 0,5$  h), les concentrations de cadmium en sortie du réacteur après l'établissement du régime permanent sont inférieures aux concentrations d'injection, autrement dit on observe un facteur d'atténuation  $FA = C_o/C_{max}$  supérieur à 1.

La zone non saturée est une zone où la pression de  $CO_2$  peut fortement varier en fonction du degré de saturation et d'autres facteurs comme la dégradation de la matière organique (la pression de  $CO_2$  augmente alors jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $fug CO_2(g) = 10^{-2}$ ).

Pour illustrer l'importance de la pression partielle en  $CO_2(g)$  de la ZNS, on considère la valeur typique d'un lixiviat de décharge (Vert-le-Grand) qui est supérieure à la valeur de constat d'impact (VCI) à usage sensible défini dans le cadre d'une évaluation

simplifiée des risques (Cd seuil = 5 µg/l = 4,45 10<sup>-8</sup> mol/l) : Cd = 1,610<sup>-5</sup> mol/l et Cl = 0,08 mol/l.

À noter que dans la figure 10, les phases solides sont indiquées en jaune et les espèces aqueuses en bleu.

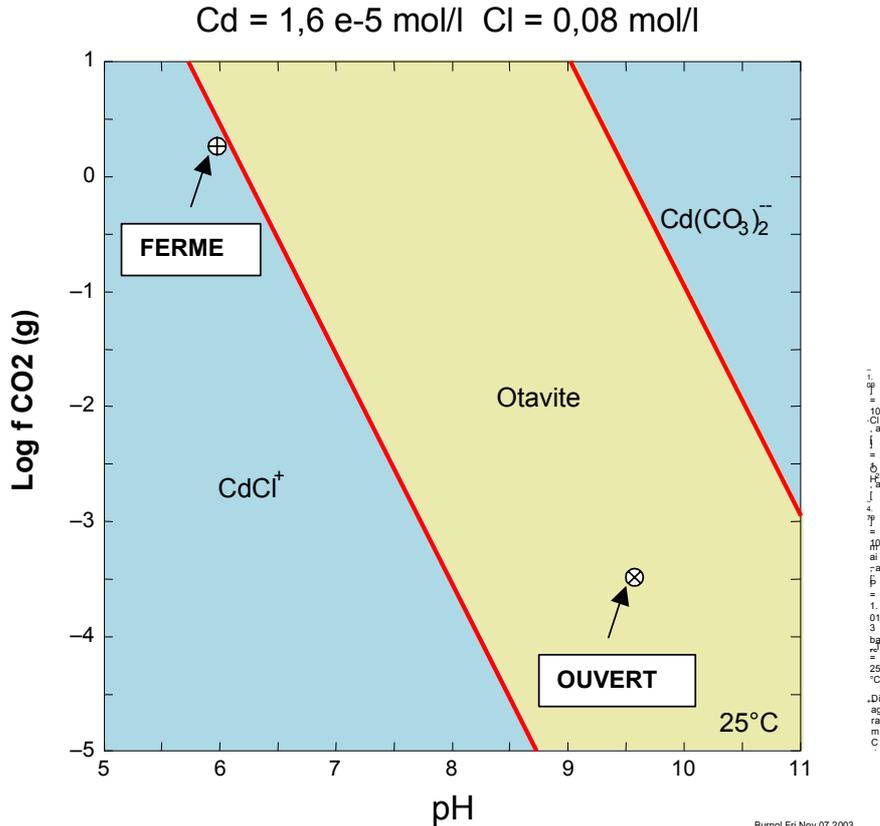


Fig. 10 - Diagramme pH - log (pression partielle de CO<sub>2</sub>) pour le cadmium.

La phase carbonatée CdCO<sub>3</sub> (otavite) est la seule phase susceptible d'apparaître dans la base de données thermodynamiques du LLNL V8 R6 et donc de contrôler la limite de solubilité du cadmium.

Le graphe de stabilité de la figure 10 montre :

- une zone de prédominance de la phase aqueuse CdCl<sup>+</sup> pour des pH acides ;
- une zone de stabilité de la phase minérale CdCO<sub>3</sub> (otavite) pour des pH basiques à la pression de CO<sub>2</sub> atmosphérique : Log f CO<sub>2</sub> (atm) = -3,5.

Le transport 1D après injection d'une solution (lixiviat Vert-le-Grand) contenant du cadmium dans une colonne de 5 m contenant de la calcite est simulé à l'aide du code PHREEQC1D (Parkhurst, 1999). La concentration en sortie en cadmium C de la colonne est simulée au cours du temps. On déduit le facteur d'atténuation FA qui est

par définition le rapport entre la concentration initiale de la solution d'injection  $C_0$  et la concentration de sortie :  $FA = C_0/C$ .

Le régime stationnaire que l'on atteint en sortie de colonne après 150 ans correspond d'après une simulation PHREEQC avec la base LLNL.dat (Parkhurst, 1999) :

- en système fermé :  $pH = 6,1$  et  $HCO_3^- = 4,74 \cdot 10^{-2}$  (quantité équivalente d'une solution à l'équilibre avec le dioxyde de carbone  $\text{Log } f \text{ CO}_2(g) = 0,24$ ) ;
- en système ouvert :  $pH = 9,5$  à l'équilibre avec le  $\text{CO}_2(g)$  atmosphérique  $\text{Log } f \text{ CO}_2(g) = -3,5$ .

Les figure 11 et 12 montrent que le facteur d'atténuation  $FA$  dépend de la pression partielle en  $\text{CO}_2(g)$  dans la colonne : on passe d'un facteur d'atténuation  $FA = 1$  dans le cas d'un système fermé (pas de précipitation d'otavite) à un facteur  $FA = 463$  dans le cas d'un système ouvert (précipitation d'otavite).

### Conclusion

La précipitation du cadmium en otavite  $\text{CdCO}_3$  peut jouer un rôle important sur l'atténuation de la concentration du cadmium dans un lixiviat traversant une barrière de 5 m : il peut conduire à un facteur d'atténuation permanent supérieur à 100 si les conditions géochimiques de l'injection et de la colonne ne changent pas. L'hypothèse  $K_d$  n'est alors clairement plus valide puisqu'elle amène à un facteur d'atténuation de 1 (à long terme et pour une source constante). Cependant cette précipitation de l'otavite dépendra fortement des conditions de saturation de cette barrière comme le montre le cas d'un système fermé (par exemple une colonne entièrement saturée d'eau).

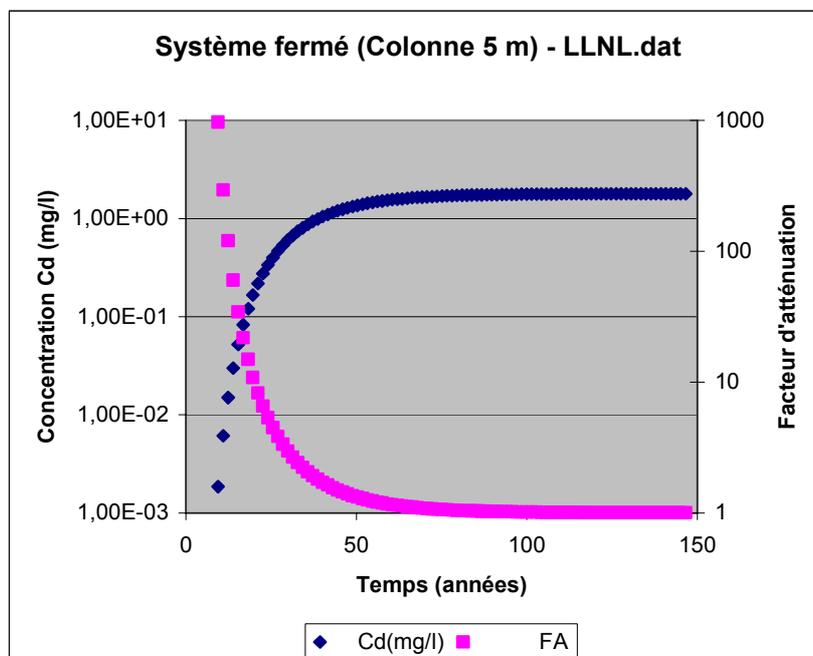


Fig. 11 - Facteur d'atténuation dans une colonne en système fermé.

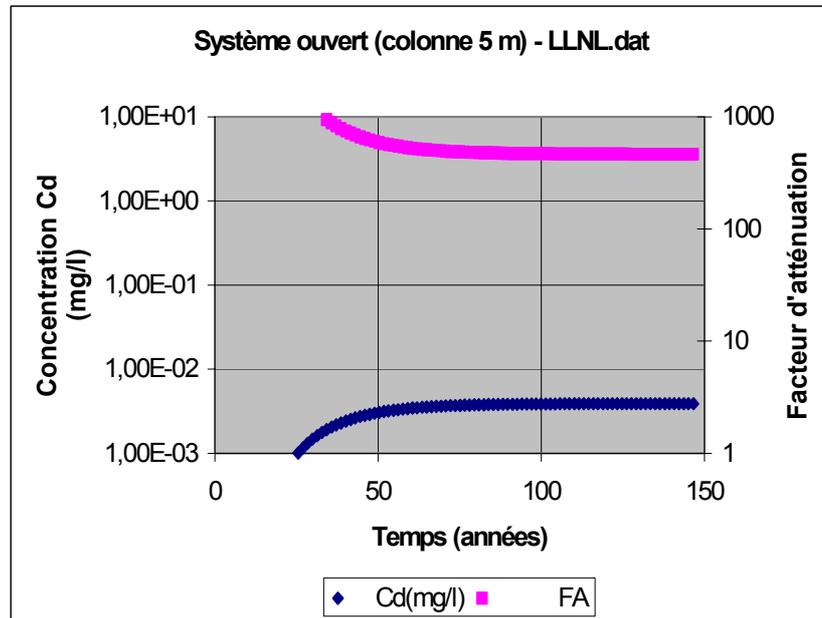


Fig. 12 - Facteur d'atténuation dans une colonne en système ouvert.

### 3.4. CAS RÉEL 2 DE TRANSPOL : MIGRATION D'ARSENIC ISSU D'UN ANCIEN SITE MINIER

Un autre exemple des limites du modèle Kd est donné par le Cas réel 2 de TRANSPOL (Burnol *et al.*, 2003 ; Amraoui *et al.*, 2003) avec l'étude de la migration de l'arsenic issu de l'ancien site minier de Chéni (fig. 13).

La nocivité du polluant arsenic ne dépend pas seulement de la quantité présente de l'élément arsenic en solution mais également de la forme chimique sous laquelle il se présente (arsenic III, soluble et très toxique ou arsenic V, moins toxique et moins mobile). Cette prise en compte de la spéciation de l'arsenic avec ses différents degrés d'oxydation est dans ce cas indispensable si l'on souhaite prévoir l'impact de ces résidus miniers sur l'environnement proche (rivière en aval du site ...).

L'intérêt de rappeler quelques résultats de ce Cas réel est d'illustrer la démarche recommandée pour réaliser la modélisation d'un transfert métallique :

- modèle d'écoulement et de transport non réactif ;
- modèle géochimique avec une étude de sensibilité ;
- modèle hydrogéochimique 1D puis 2D si possible.

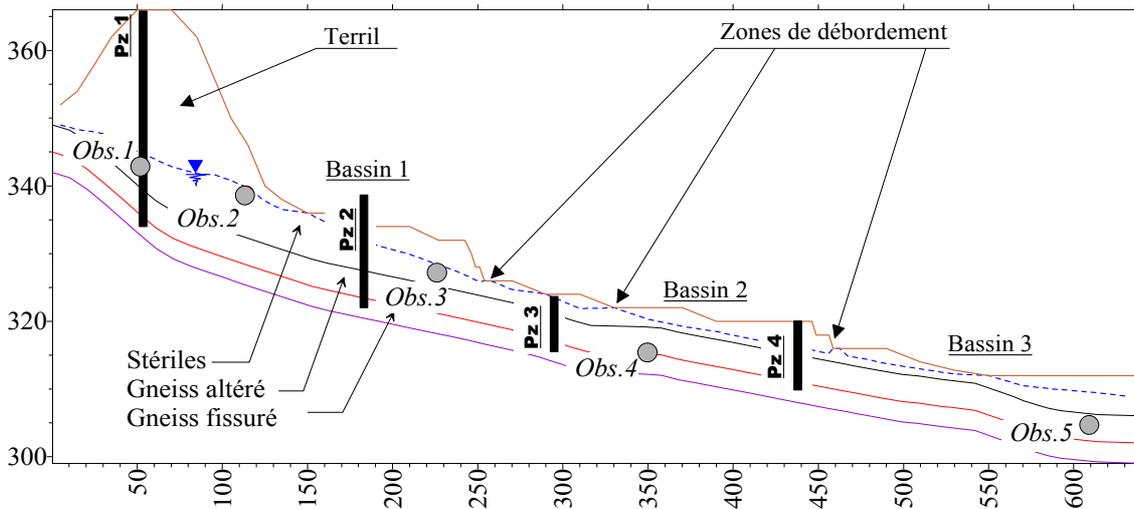


Fig. 13 - Ancien site minier de Chéni (terril contenant de l'arsénopyrite).

### 3.4.1. Simulation du transport non réactif des chlorures

Le profil temporel simulé des traceurs par le modèle de transport permet de valider les hypothèses du modèle et notamment le choix :

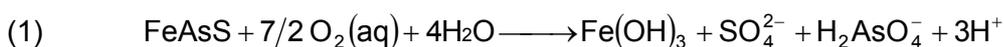
- de la géométrie des différentes couches (stériles en surface, gneiss altéré, gneiss fissuré ...)
- de la perméabilité de saturation de ces différentes couches ;
- des lois de perméabilité en fonction de la saturation (Van Genuchten, 1980).

### 3.4.2. Simulation de l'évolution de l'hydrochimie initiale (sans transport)

On considère différentes lois de cinétiques de dissolution (cf. 3.4.6) de l'arsénopyrite par oxydation par l'eau de pluie de surface. Les évolutions au cours du temps du pH et de Eh simulées par PHREEQC sont présentées dans la figure 14 pour une des lois cinétiques.

À noter que les résultats de PHREEQC pour le potentiel redox sont donnés en fonction de  $p_e$  relié au potentiel redox Eh par la relation :  $p_e = 16,904 \text{ Eh}$  (à  $T = 25 \text{ °C}$ ).

Les séquences réactionnelles peuvent s'interpréter en fonction des différents potentiels des couples Fe(III)/Fe(II), As(V)/As(III) et S(VI)/S(-II) :



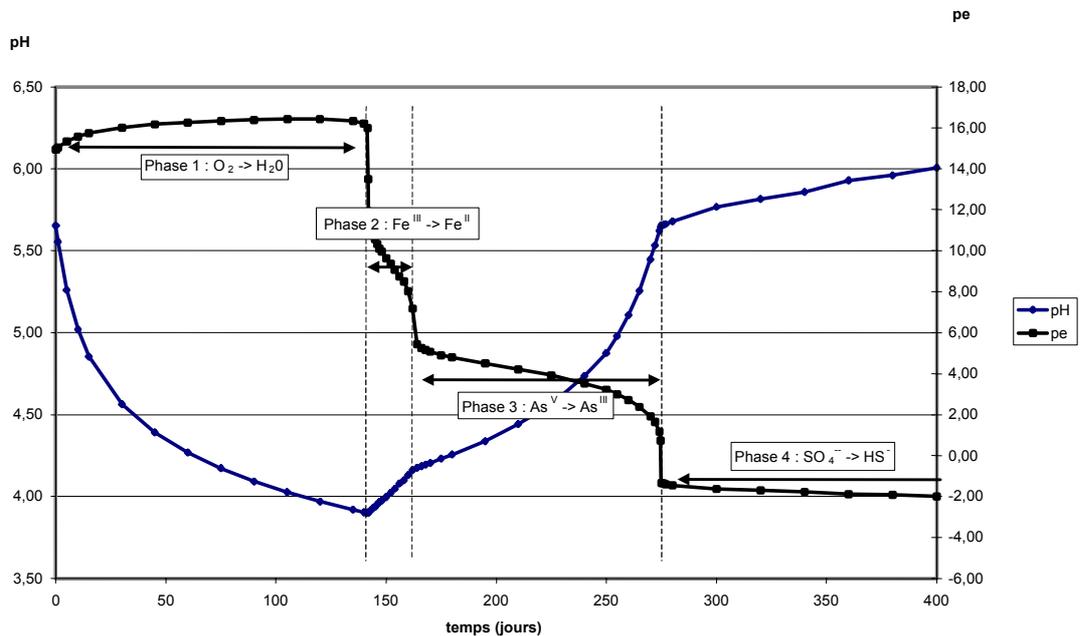
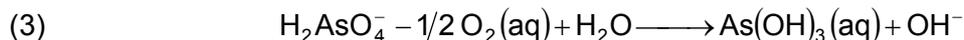


Fig. 14 - Profil temporel de pH-Eh calculé par PHREEQC.

L'oxydation de l'arsénoxyde conduit à une diminution du pH et une précipitation d'hydroxydes de fer selon la réaction (1). L'arsenic se présente alors sous forme d'arséniate  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  soit une forme d'As(V).



Du fait de la baisse de la teneur en  $\text{O}_2$ , l'hydroxyde de fer se dissout pour évoluer vers le fer ferreux accompagnée d'une hausse consécutive du pH selon la réaction (2).



L'arséniate se transforme alors en arsénite As(III) dans des conditions légèrement réductrices selon la réaction (3).

Cette simulation préliminaire sans transport (c'est-à-dire sans dimension spatiale) montre que la loi de cinétique choisie est un paramètre sensible de la simulation sur la forme chimique de l'arsenic.

### 3.4.3. Simulation de l'évolution de l'hydrochimie en 1D

Deux modélisations avec le même code PHREEQC1D a été réalisée en considérant une géométrie 1D avec les premières cellules (en vertical) représentant les stériles et

les cellules suivantes (en horizontal) le gneiss altéré. La vitesse était supposée uniforme dans tout le système 1D.

La figure 15 illustre bien l'importance cruciale de la pression en  $O_2$  : soit on suppose un système ouvert avec une pression atmosphérique constante dans toutes les cellules des stériles soit on suppose un système fermé avec une pénétration de l' $O_2$  seulement à partir de la limite extérieure du modèle.

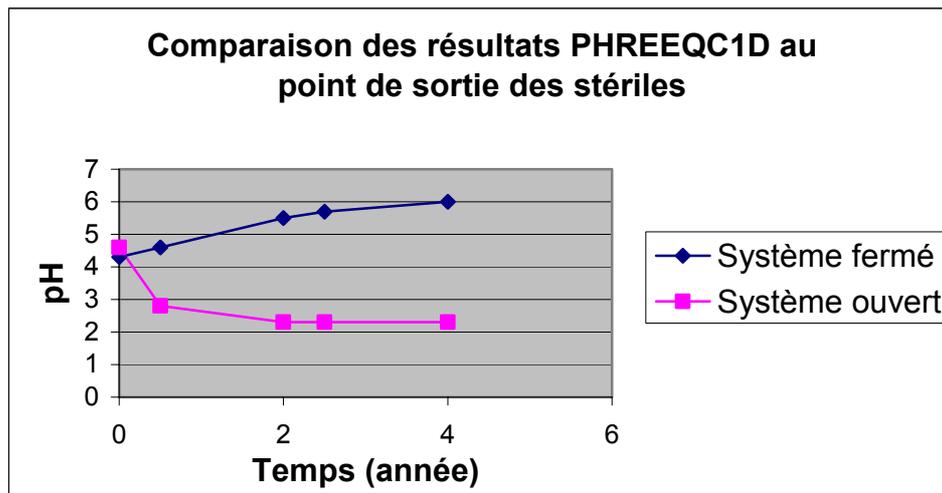


Fig. 15 - Évolution du pH en fonction de la pression en  $O_2$ .

Comme le montre la figure 15, l'évolution du pH dépend très fortement de la quantité d' $O_2$  dans le système : le pH décroît dans le temps sur le point frontière stérile/gneiss dans le cas d'un système ouvert alors qu'il augmente dans le cas d'un système fermé.

Dans le premier cas, la baisse du pH est liée à la réaction (1) constamment alimentée en  $O_2$ , alors que, dans le second cas, l' $O_2$  a déjà été consommé en traversant les cellules précédentes de stériles et le pH augmente suite aux réactions (2) et (3) (cf. 3.4.2).

Cette simulation préliminaire 1D permet d'identifier la condition limite en  $O_2$  comme un paramètre très sensible du modèle avant de passer à une modélisation couplée plus complexe bidimensionnelle.

### 3.4.4. Simulation du transport couplé en hydrogéochemie en 2D

C'est l'étape finale de la modélisation : on utilise toutes les informations des étapes précédentes pour mettre au point un modèle 2D validé dans l'étape 3.4.1 avec la géochimie de l'étape 3.4.2.

L'oxygène étant le paramètre sensible dans ce type de simulation, la figure 16 montre le potentiel redox Eh simulé dans le piézomètre PZ1 (fig. 13) après 2 années.

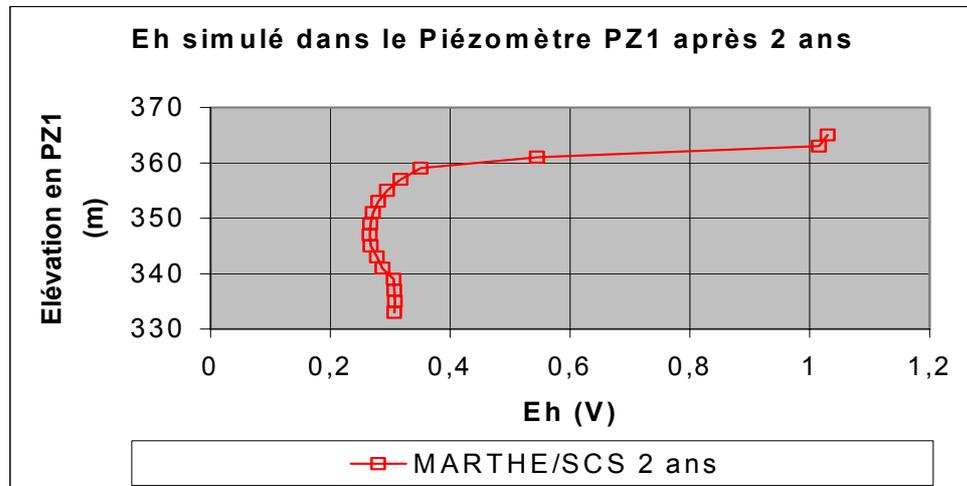


Fig. 16 - Potentiel redox simulé au piézomètre 1.

Les tendances générales sont : la décroissance de Eh à partir de la surface, un minimum relatif au cœur du terril et augmentation en bas de la colonne.

Les résultats de la figure 17 pour la spéciation de l'arsenic reflètent bien ces différences de conditions redox le long du profil du piézomètre 1 :

- As(V) majoritaire en surface puis un maximum du rapport As(III)/As(V) à 348 m correspondant à un minimum relatif du potentiel redox (Eh = 266 mV) ;
- plus d'As(V) par rapport à l'As(III) en bas de la colonne, ce qui correspond à potentiel redox légèrement plus élevé dans le gneiss et le gneiss altéré (Eh = 306 mV).

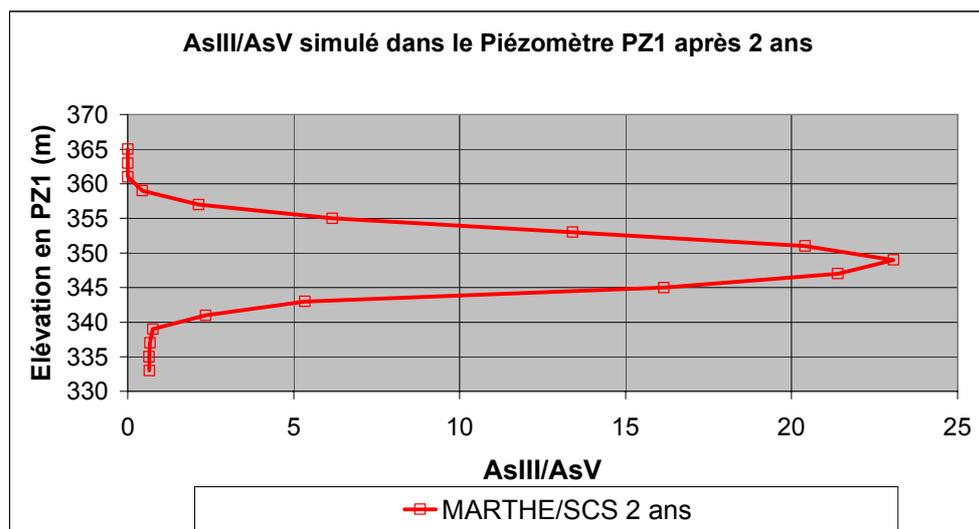


Fig. 17 - Le rapport As(III)/As(V) le long de la colonne du piézomètre 1.

On montre dans les chapitres 3.4.5 et 3.4.6 que ces résultats sont très sensibles aux 2 paramètres identifiés dans les étapes précédentes :

- condition de limite en surface en  $O_2$  ;
- cinétique de dissolution de l'arsénopyrite.

### 3.4.5. Influence de la condition à la limite de surface en $O_2$

Au-delà des simples variations de flux hydriques, la variation de la saturation conditionne aussi la capacité de pénétration de l' $O_2$  gazeux dans le terril, phénomène qui n'a pas été pris en compte dans cette étude conformément au cahier des charges.

Afin d'étudier la sensibilité à la condition limite de surface en  $O_2$ , on a d'abord considéré l'apport d'oxygène uniquement à travers l'eau de pluie (et donc uniquement pendant les périodes d'infiltration), puis on a imposé la chimie de l'eau de pluie en surface (contact permanent avec l'atmosphère même s'il ne pleut pas) et enfin on a imposé une pression atmosphérique en  $O_2$  à la surface.

Ces différentes simulations permettent d'évaluer la sensibilité de ce paramètre vis-à-vis des résultats sur le redox donc sur le degré d'oxydation de l'arsenic. Les résultats de la figure 18 confirment les résultats en 1D, à savoir la très grande sensibilité du modèle à la quantité d'oxygène simulée dans le domaine.

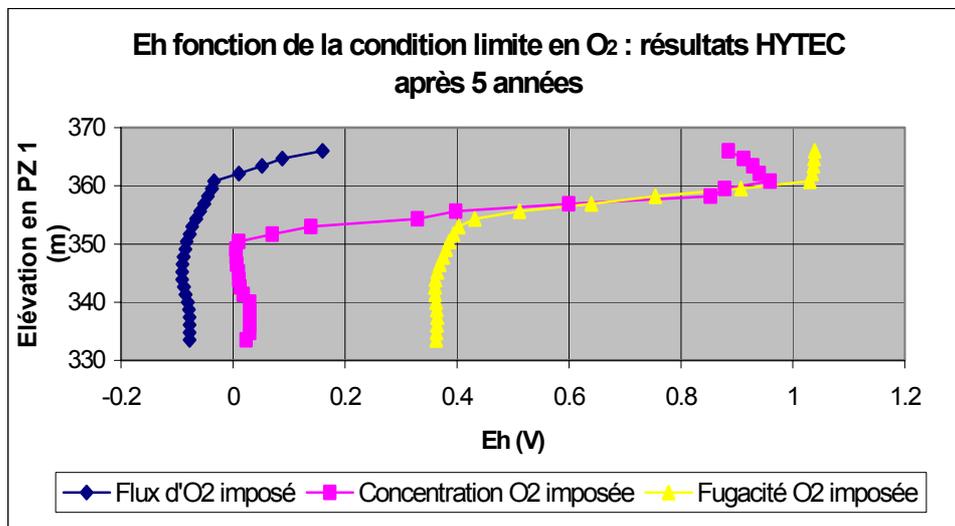


Fig. 18 - Influence de la condition limite en  $O_2$  (cinétique en Log).

### 3.4.6. Influence de la cinétique de dissolution de l'arsénopyrite

Plusieurs lois de cinétique de dissolution de l'arsénopyrite, souvent décrites dans la littérature, ont été testées dans ce cas d'étude :

- une loi classique (cf. 2.2.5), appelée HYTEC1 et dépendant de l'écart à l'équilibre soit  $(Q/K - 1)$  ;
- une loi en Log, proposée par le BRGM. Cette loi donne des vitesses de dissolution plus importantes pour de faibles concentrations en oxygène ;
- une autre loi, HYTEC3, dépendant principalement de la teneur en oxygène dissous a été utilisée pour tenir compte du fait que la dissolution est généralement plus importante en milieu oxydant qu'anoxique. La loi en Log est encadrée par les deux lois HYTEC1 et HYTEC3.

La figure 19 montre que les conditions géochimiques sont de plus en plus réductrices avec la cinétique HYTEC3, la loi en Log du BRGM et la cinétique HYTEC1.

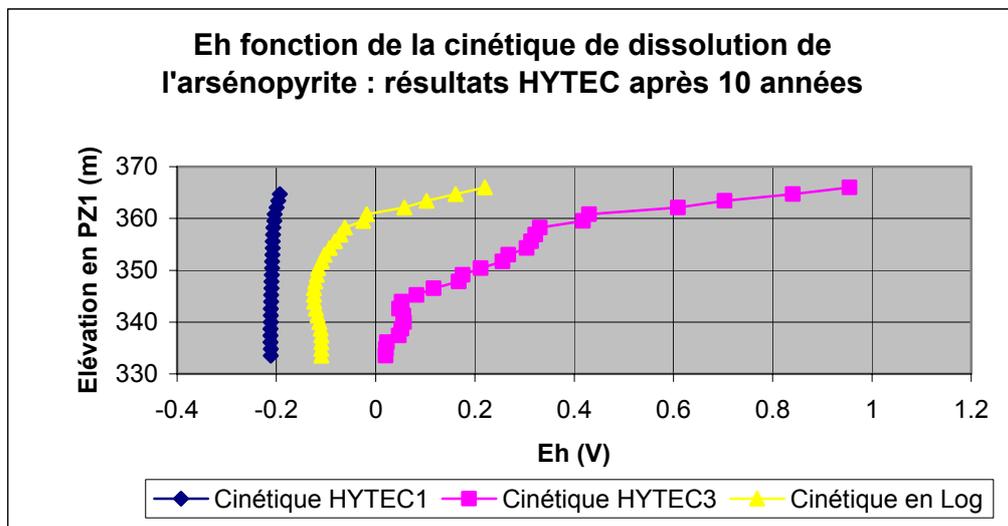


Fig. 19 - Influence de la cinétique (condition limite d'O<sub>2</sub> en flux).

### Conclusion

La conclusion de ce Cas réel est que les outils de modélisation couplée géochimie/transport, outre leur vérification sur des cas simples, peuvent s'appliquer dans des cas réels de sites pollués par des métaux. Ce cas souligne néanmoins la nécessité de contraindre le modèle par la détermination des lois cinétiques de l'oxydation de l'arsénoopyrite et par la condition limite en O<sub>2</sub> à la surface.



## 4. Conclusions

La principale conclusion de ce rapport est que la modélisation des transferts métalliques dépend fortement des conditions géochimiques spécifiques du site étudié et que le modèle Kd doit être utilisé avec prudence. Le modèle Kd est limité par le fait qu'il ne tient pas compte des variations dans le temps de la géochimie du milieu (évolution des concentrations du polluant, pH, Eh, pCO<sub>2</sub> ...)

On dispose actuellement de modèles géochimiques (ann. 1) et de méthodes expérimentales de détection (cf. 2.3) qui permettent de comprendre les différentes formes sous lesquelles se présente l'élément métallique sur le site étudié en fonction du pH, de Eh et aussi de la pCO<sub>2</sub>. Cette compréhension est l'étape préliminaire indispensable pour étudier la mobilité et le transfert de ces éléments métalliques. Il est aussi important de garder une cohérence entre la quantité d'information disponible d'après les expériences et la complexité du modèle géochimique utilisé pour la représenter.

Les points-clefs identifiés pour la modélisation des transferts des éléments métalliques dans les sols sont :

- les conditions géochimiques du milieu (pH, Eh, pCO<sub>2</sub>) ;
- les phases minérales pouvant contrôler la solubilité des polluants métalliques ;
- la compétition avec les autres polluants métalliques et les ions majeurs en solution pour les sites de sorption ;
- la formation de solutions solides contenant des éléments métalliques en traces.

On rappelle enfin que l'influence de l'activité bactérienne sur la mobilité des éléments métalliques, bien qu'elle n'ait pas été étudiée dans le cadre de ce rapport, est certainement un autre facteur clef pour expliquer la mobilité des éléments métalliques (Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

Il est aujourd'hui possible de simuler de manière plus réaliste les transferts des polluants métalliques que le modèle Kd en tenant compte de l'ensemble des espèces géochimiques présentes sur le site.

À partir d'un modèle préalablement calé sur les observations de terrain, on peut alors examiner différents scénarios d'évolution, de dépollution ou de réaménagement d'un site.



## 5. Bibliographie

**Académie des sciences** (1998) - Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n° 42, Éd. Tec et Doc.

**Adriano D.C.** (1986) - Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag Publisher, New York.

**Allison J.D., Brown D.S, Novo-Gradac K.J.** (1991) - MINTEQA2/PRODEFA2: a geochemical assessment model for environmental systems, version 3.0. User's manual EPA/600/3-91/021. Environmental protection agency, Athens, Georgia.

**Amraoui N., Kervévan C., Baranger P.** (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. Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : bilan et perspectives, Paris, France.

**Baize D.** (1997) - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Ed. INRA, 408 p.

**Bethke C.** (1998) - The geochemist's workbench™ version 3.0: a user's guide to rxn, act2, tact, react and gplot. Hydrogeology program, university of Illinois, Urbana, 184 p.

**Bourg A., Loch J.** (1995) - Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In Salomons W. Stigliani W.M. (Eds): Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments. Springer, Berlin, p. 87-102.

**Burnol A., Chartier R., Guyonnet D. et al.** (2003) - Contribution au programme TRANSPOL : Cas réel n° 2, migration d'arsenic issu d'un site minier. Rapport BRGM/RP-52154-FR.

**Collon P., Fabriol R., Buès M.** (2002) - Chemical evolution of groundwater due to iron mine flooding in a non-acid producing environment. Proceedings SWEMP 2002, p. 761-768.

**Darmendrail D., Baize D., Barbier J. et al.** (2000) - Fond géochimique naturel : état des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR. 93 p.

**Deneux-Mustin S., Roussel-Debet S., Mustin C. et al.** (2003) - Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces, influence des micro-organismes du sol. Ed. Tec et Doc.

**Dzombak D.A., Morel F.F.M.** (1990) - Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide. Wiley, New York, 393 p.

**Foucault A., Raoult J.F.** (1988) - Dictionnaire de géologie. Masson, Paris, 352 p.

**Ganguly J., Saxena S.K.** (1987) - Mixtures and mineral reactions. Springer-Verlag, Berlin, 291 p.

**Gaskova O., Azaroual M., Piantone P., Lassin A.** (2001) - Arsenic behaviour in subsurface hydrogeochemical systems, a critical review of thermodynamic data for arsenic minerals and aqueous species, a compilation of arsenic surface complexation reactions. BRGM Report RP-51356-FR, 78 p.

**Goblet P.** (2002) - Programme METIS : simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé. Rapport technique LHM/RD/02/05, École des Mines de Paris.

**Glynn P.D., Reardon E.J.** (1992) - Solid-solution aqueous solution equilibria: thermodynamic theory and representation. *Amer. J. Sci.*, **290**, p. 164-201

**Jambor J.L.** (1994) - Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products, chapter 3. In Jambor J.L. and Blowes D.W. (Eds): Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, **22**. Mineralogy association of Canada, Waterloo, Ontario.

**Lucille P.L., Burnol A., Ollar P.** (2000) - Chemtrap: a hydrogeochemical model for reactive transport in porous media. *Hydrological Processes*, **14**, p. 2261-2277.

**Martin-Garin A., Van Cappelen P., Charlet L.** (2003) - Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et cosmochimica acta*, **67**, n° 15, p. 2763-2774.

**Mercury L., Azaroual M., Zeyen M., Tardy Y.** (2003) - Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochimica et cosmochimica acta*, **67**, n° 10, p. 1769-1785.

**Kervévan C., Baranger P., Thiéry D.** (1998) - SCS : Specific Chemical Simulators dedicated to chemistry-transport coupled modelling, part 1. Design and construction of an SCS. Goldschmidt conference proceedings, september 1998, Toulouse, France, p. 771-774.

**Lagneau V.** (2002) - R2D2, reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid. Rapport technique LHM/RD/02, École des Mines de Paris.

**Lanini S., Blanc P., Burnol A.** (2003) - Modélisation de l'évolution géochimique de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères valorisés en sous-couche routière. Rapport final. BRGM/RP-52367-FR, 84 p.

**Ogwada R.A., Sparks D.L.** (1986) - Use of mole or equivalent fractions in determining thermodynamic parameters for potassium exchange in soils. *Soil Science*, **141**, p. 268-273

**Parkhurst D.L., Kipp K.L., Engesgaard P.** (2002) - PHAST a program for simulating groundwater flow and multicomponent reactions. User's guide. Disponible sur : [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phast/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/)

**Parkhurst D.L., Appelo C.A.J.** (1999) - User's guide to PHREEQC version 2 : a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS, Water-resources investigations report 99-4259.

**Plummer L.N., Wigley T.M.L., Parkhurst D.L.** (1978) - The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *Amer. J. Sci.*, **278**, p. 179-216.

**Prommer H., Barry D.A., Davis G.B.** (2002) - Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions. *J. Contam. Hydrol.*, **59**, p. 113-131.

**Salvage K.M., Yeh G.** (1998) - Development and application of a numerical model of kinetic and equilibrium microbiological and geochemical reactions (BIOKEMOD). *J. Hydrol. (Amst.)*, **209**, p. 27-52.

**Sposito G.A.** (1986) - Distinguishing adsorption from surface precipitation. In *Geochemical processes at mineral surfaces* (Eds. J. A. Davis and K. H. Hayes), p. 217-228, Symposium series 323. American chemical society.

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

**Van der Lee J., De Windt L.** (2001) - Present state and future directions of modeling geochemistry in hydrogeological systems. *J. Contam. Hydrol.*, **47**, p. 265-282.

**Van der Lee J., De Windt L., Lagneau V., Goblet P.** (2003) - Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, **29**, p. 265-275.

**Van Genuchten T.** (1980) - A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Sci. Soc. Amer. J.*, **44**, p. 892-898.

**Williamson M.A., Rimstidt J.D.** (1994) - The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxydation. *Geochimica et cosmochimica acta*, **58**, p. 5443-5454.

**Xu T., Pruess K.** (2001) - Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks : 1. Methodology. *Amer. J. Sci.*, **30**, p. 16-33.

**Yeh G.T., Tripathi V. S.** (1989) - A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components. *Water Resources Research*, **25**, n° 1, p. 93-108.

**Zhu C.** (2003) - A case against Kd-based transport models : natural attenuation at a mill tailings site. *Computers & Geosciences*, **29**, p. 351-359.

## **Annexe 1**

### **Modèles de complexation de surface des éléments métalliques**



On considère la réaction d'adsorption d'une espèce métallique M sur un substrat S :



L'enthalpie libre de cette réaction se décompose en deux termes :

$$\Delta G_r = \Delta G_{int} + \Delta G_{elec}$$

Le premier terme est l'enthalpie libre intrinsèque, qui ne dépend que des potentiels chimiques des différents constituants du système, de la pression et de la température. Le second terme correspond lui à la variation d'enthalpie libre engendrée par la différence de potentiel électrostatique entre les espèces adsorbées et les espèces désorbées (on parle de potentiel de surface). Par conséquent, la constante d'équilibre d'une réaction de complexation est une constante apparente, produit de deux termes :

$$K_{app} = K_{int} \cdot K_{elec}$$

avec  $K_{int}$ , la constante intrinsèque de la réaction et  $K_{elec}$ , la contribution électrostatique à la constante  $K_{app}$ , définie de la manière suivante :

$$K_{elec} = \exp\left(\frac{-\Delta Z \cdot F \cdot \Psi}{R \cdot T}\right)$$

où Z représente la différence de valence des espèces aqueuses, F la constante de Faraday ( $C \cdot mole^{-1}$ ), et  $\Psi$ , le potentiel de surface (V). Cette dernière variable est reliée à la densité de charge de surface par des expressions de complexité variable suivant le modèle utilisé.

Il existe essentiellement deux types de modèles permettant de prendre en compte les effets de ces réactions sur la chimie de la solution, il s'agit du modèle double couche diffuse et du modèle triple couche (fig. 1).

### **Modèle double couche simple**

Ce modèle suppose qu'à proximité immédiate de la surface minérale adsorbante se trouve une couche d'épaisseur finie où se produisent les réactions de complexation (fig.1). Cette couche est appelée couche de Stern. Elle est suivie par une seconde couche correspondante à la solution elle-même et appelée couche diffuse. La couche de Stern est représentée par un plan (noté 0) et la densité de charge surfacique  $\sigma_0$  est donnée par l'expression :

$$\sigma_0 = F\left(\sum Z_{C_j} \Gamma_{C_j} - \sum Z_{A_i} \Gamma_{A_i}\right)$$

où  $Z$  et  $\Gamma$  (mole/m<sup>2</sup>) représentent respectivement la charge et la densité des cations et des anions (A) adsorbés. La charge surfacique est à l'origine du potentiel de surface  $\Psi_0$ . Le lien entre les deux grandeurs dépend du modèle considéré.

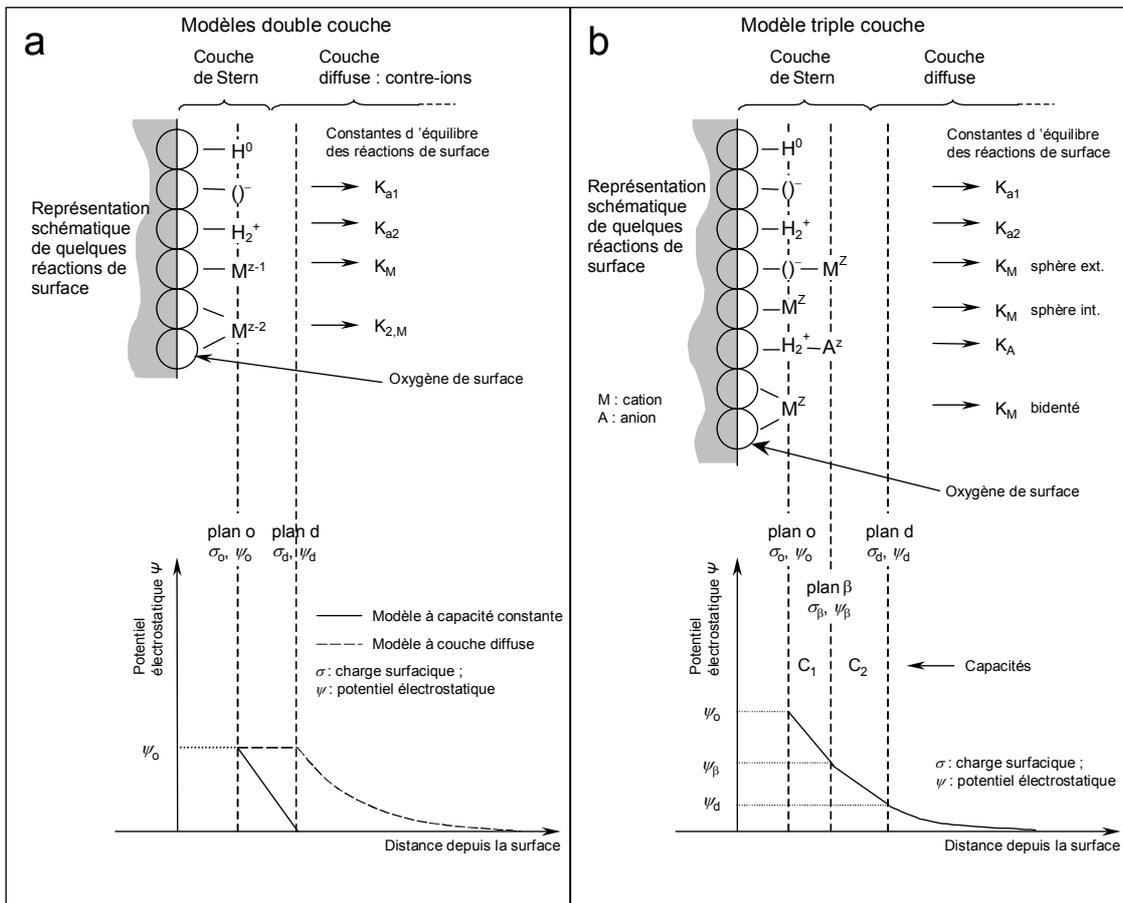


Fig. 1 - Représentation schématique des modèles double couche et triple couche (Gaskova et al., 2001)

### Modèle double couche diffuse

Dans ce modèle, les ions adsorbés contribuent à la densité de charge de la surface minérale  $\sigma_0$ . La présence effective d'une couche diffuse représentée par le plan d, crée une charge diffuse  $\sigma_d$  reliée au potentiel diffus  $\Psi_d$  suivant le formalisme de Gouy-Chapman :

$$\sigma_d = (8\epsilon\epsilon_0RTI)^{0.5} \sinh\left(\frac{Z\Psi_d F}{2RT}\right)$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité électrique de l'eau ( $= 80 \text{ C.V}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $\varepsilon_0$  la permittivité électrique du vide ( $= 8,854 \cdot 10^{-14} \text{ C.V}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $I$  la force ionique de la solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) et  $Z$  la valence des espèces considérées. À l'équilibre, on a :

$$\begin{aligned}\sigma_d &= \sigma_0 \\ \Psi_d &= \Psi_0\end{aligned}$$

### **Modèle à capacitance constante**

Ce modèle est un cas limite du précédent. On admet que pour une force ionique élevée, l'épaisseur de la couche diffuse est suffisamment faible pour que l'on puisse l'assimiler à un plan (plan externe de Helmutz). La densité de charge à la surface de l'adsorbant (plan 0),  $\sigma_0$ , est alors proportionnelle au potentiel de surface  $\psi_0$  :

$$\sigma_0 = \left( \frac{C \cdot S \cdot a}{F} \right) \cdot \Psi_0$$

où  $C$  ( $\text{F.m}^{-2}$ ) est un paramètre expérimental,  $S$  ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) la surface spécifique de l'adsorbant,  $a$  la concentration de solide dans la suspension. Le rapport  $\frac{C \cdot S \cdot a}{F}$  est encore appelé capacitance.

### **Modèle généralisé à double couche**

Il a été établi en 1990 par Dzombak et Morel, sur la base du modèle à double couche diffuse. Il est étendu aux phénomènes de précipitation de surface, faisant intervenir deux types de sites : sites d'adsorption forte et faible. Ce modèle est utilisé dans les codes PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) et MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991). Il repose sur une base relativement complète de données expérimentales et de données estimées par Dzombak et Morel (1990).

### **Modèle à triple couche**

Selon ce modèle (fig. 1), la couche la plus proche du solide est constituée de protons, de groupes hydroxyles ou de sites déprotonés. La seconde couche, d'épaisseur finie, contient des ions adsorbés. La troisième couche correspond à la couche diffuse. Chaque couche est matérialisée par un plan caractérisé par une densité surfacique de charge et un potentiel propres. Depuis la surface adsorbante jusqu'au solide, ces plans sont appelés 0,  $\beta$  et d. La densité de charge totale correspond à la somme :

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_0 + \sigma_\beta$$

Par ailleurs, de la même manière que pour le modèle à double couche diffuse, à l'équilibre on a :

$$\begin{aligned}\sigma_d &= \sigma_{\text{total}} \\ \Psi_d &= \Psi_{\text{total}}\end{aligned}$$

Pour le modèle à triple couche, des éléments en trace métalliques peuvent être directement liés à la surface ou bien séparés par une couche hydratée ou encore distribués entre les deux positions, ce qui donne deux potentiels pour la modélisation alors que dans le modèle à double couche tous les ions complexés sur la surface ont le même potentiel. Pour l'utiliser, il manque cependant des données complètes de laboratoire pour les différents éléments métalliques. Ce modèle est employé par exemple dans le code de calcul MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991).

### **Modèle de l'échange ionique**

Ce type de réaction concerne essentiellement l'échange cationique et ne s'applique généralement qu'à des minéraux argileux, aux zéolithes ou à des matériaux (roches, sols) contenant une forte proportion de ces éléments. Les seuls paramètres intrinsèques sont la charge de surface, qui ne dépend que de la nature de la phase minérale et la constante d'échange qui dépend à la fois de la nature des ions échangés et de la nature de la phase adsorbante. La charge de surface est appelée capacité d'échange cationique (CEC) dans la mesure où les ions échangés sont essentiellement des cations. Elle s'exprime généralement en milli-équivalents pour 100 g.

Différents formalismes ont été développés pour décrire ce phénomène. Considérons, par exemple, l'échange réversible  $K^+/Ca^{2+}$  dans le cas général. Celui-ci correspond à la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit :

$$K_{K/Na} = \frac{E_K^2 \cdot a_{Ca}}{E_{Ca} \cdot a_K^2}$$

où E représente la fraction molaire d'équivalent du cation considéré qui correspond, dans ce cas particulier à l'expression :

$$E_K = \frac{N_K}{N_K + 2N_{Ca}}$$

Un autre formalisme couramment employé est celui qui considère non pas les fractions molaires d'équivalents, mais les fractions molaires proprement dites.

## **Annexe 2**

### **Exemples de codes numériques pour les transferts métalliques**



Référence biblio	Code couplé de transport réactif	Code de géochimie	Code d'écoulement/transport	Méthode de couplage <sup>1</sup>	Disponibilité
Billaud, Paris, 2002	3FLO	-	3FLO (3D), non saturé	Séquentiel non itératif	Oui (payant) <a href="http://www.itasca.fr">www.itasca.fr</a>
Lucille, Burnol, Ollar, 2000	CHEMTRAP	CHESS	SUBIEF (2D), saturé	Séquentiel itératif	Oui pour CHESS <a href="http://chess.ensmp.fr">chess.ensmp.fr</a>
Salvage, Yeh, 1998	HBGC123D	BIOKEMOD	(1,2,3 D), non saturé	Séquentiel itératif	Oui <a href="http://hbgc.esd.ornl.gov/">hbgc.esd.ornl.gov/</a>
Therrien, Sudicky, 1996	HYDROSPHERE	-	FRAC3DVS, 3D non saturé	Séquentiel itératif	Oui pour FRAC3DVS (payant) <a href="http://www.flowpath.com">www.flowpath.com</a>
Van der Lee <i>et al.</i> , 2003 Goblet, 2002	HYTEC	CHESS	R2D2, METIS, non saturé	Séquentiel itératif	Oui pour CHESS <a href="http://chess.ensmp.fr">chess.ensmp.fr</a>
Kervévan, Baranger, Thiéry, 1998 Thiéry, 1994	MARTHE/SCS	SCS	MARTHE (3D), non saturé	Séquentiel non itératif	Oui pour MARTHE (payant)
Prommer, Barry, Davis, 2002	PHT3D	PHREEQC-2	MODFLOW / MT3DMS (3D), saturé	Séquentiel non itératif	Oui <a href="http://www.pht3d.org">www.pht3d.org</a>
Parkhurst, Apello, 1999	PHREEQC1D	PHREEQC-2	(1D), saturé	Cellules de mélange	Oui <a href="http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWCcoupled/Phreeqc/">www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWCcoupled/Phreeqc/</a>
Parkhurst, Kipp, Engesgaard, 2002	PHAST	PHREEQC-2	HST3D (3D), saturé	Séquentiel non itératif	Oui <a href="http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/Phast/">www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/Phast/</a>
Xu, Pruess, 2001	TOUGHREACT	REACT	TOUGH2V2.0, non saturé	Séquentiel itératif	Oui <a href="http://www.osti.gov/estsc">www.osti.gov/estsc</a>
Bethke, 1998	Xt	Geochemist's Workbench	-	-	Oui pour Geochemist's Workbench (payant) <a href="http://www.rockware.com">www.rockware.com</a>

*Liste de modèles de géochimie couplés à des modèles d'écoulement et de transport.*

L'objectif de cette annexe n'est pas de recommander un code numérique plutôt qu'un autre : en effet le choix d'un code dépendra beaucoup des caractéristiques du site étudié (milieu saturé ou non, milieu fracturé ou non ...) et de la nature du polluant métallique (formations de phases minérales à l'équilibre ou avec cinétique, sorption ou non sur des surfaces minérales ...).

L'autre raison est que ces codes numériques sont pour la plupart encore en développement : ils intègrent un certain nombre de fonctionnalités aujourd'hui mais ils

<sup>1</sup> Voir explication des différentes méthodes de couplage dans le texte

auront de nouvelles fonctionnalités demain. Certains codes de référence aujourd'hui peuvent rapidement devenir obsolètes alors que d'autres peu connus deviendront peut-être les standards de demain. Cependant, il peut être utile de faire une liste, indicative et non exhaustive, de quelques codes géochimiques et du couplage de ceux-ci à des codes de transport.

Presque tous les codes de géochimie cités sont actuellement disponibles sur internet, soit en les téléchargeant gratuitement sur internet, soit en achetant une licence. On peut noter dans le tableau l'importance prise par PHREEQC-2, le code développé par l'US Geological Survey. Il est devenu aujourd'hui de fait le code standard de référence. Une originalité de ce code est la possibilité de télécharger le code exécutable mais aussi les sources du code, ce qui permet de le coupler à d'autres codes de transport. Pour cette raison, il est déjà utilisé dans de nombreux codes couplés et le sera encore de plus en plus dans un proche avenir.

Certains codes couplés sont aussi disponibles sur internet, notamment ceux basés sur le code de géochimie PHREEQC-2 (PHAST, PHREEQC1D, PHT3D). Il est prévu également que les sources du code couplé PHAST soient bientôt disponibles. Cependant tous les codes d'écoulement actuellement couplés avec PHREEQC-2 traitent exclusivement le domaine saturé.

Concernant l'écoulement en milieu poreux et le transport non réactif, les méthodes de résolution les plus courantes pour ce type de modélisation sont :

- différences finis DF pour MARTHE, TOUGH2V2.O et HST3D ;
- éléments finis EF pour METIS, SUBIEF, 3FLO ;
- éléments finis avec volume de contrôle CVFE pour SUBIEF et FRAC3DVS ;
- volumes finis VF pour R2D2.

Il n'est pas facile de recommander un schéma numérique plutôt qu'un autre car ils sont plus ou moins adaptés aux caractéristiques du site (hétérogénéité des sols, géométrie de la source de polluants...). L'important dans le couplage est que le schéma de transport soit monotone (les concentrations négatives ne sont pas acceptables pour la chimie) et conservatif (les bilans de masse sont respectés localement et globalement). Comme ce n'est pas toujours le cas, on a recours au « clipping » qui remet à 0 les valeurs négatives simulées, ce qui dégrade considérablement les bilans de masse.

Une différence importante entre les 2 méthodes DF et EF est la forme des maillages utilisés : maillages structurés pour les DF, non structurés pour les EF. Autrement dit, les EF sont plus adaptés lorsqu'il s'agit de discrétiser dans l'espace les ouvrages souterrains (galeries, alvéoles ...) et les discontinuités géologiques (fractures, fissures).

À noter que le code FRAC3DVS fait appel à une méthode intermédiaire qui s'appelle CVFE (Control Volume Finite Element). Cette méthode s'apparente beaucoup à une

approche EF avec des modifications mineures. Cette méthode conserve les avantages des EF mais avec la meilleure conservativité locale des schémas VF<sup>2</sup>.

Concernant le transport réactif, presque tous les codes cités utilisent la même approche pour coupler le code de transport avec le code de géochimie : l'approche séquentielle qui consiste à résoudre d'abord le transport puis à calculer la spéciation à partir des espèces composantes transportées et ceci pour chaque pas de temps simulé.

Cette méthode de couplage est généralement préférée à une approche globale implicite qui résout toutes les équations en une seule étape : cette méthode prend en effet généralement trop de temps de calcul machine et de place mémoire, surtout pour des systèmes géochimiques complexes (Yeh et Tripathi, 1989).

Il existe cependant une différence dans le traitement du couplage : R2D2/CHESS ou TOUGHV2.0/REACT ou HYDROSPHERE itère à chaque pas de temps jusqu'à obtenir la convergence entre les 2 codes (approche séquentielle itérative) alors que HST3D/PHREEQC, MARTHE/SCS ou 3FLO n'utilise pas d'itération (approche séquentielle non itérative). La première méthode est a priori plus précise mais plus longue.

Ces codes numériques ne sont plus du domaine réservé à la recherche universitaire, ils sont appliqués sur un grand nombre de cas réels de sites pollués. Leur développement est notamment financé pour les besoins de modèles de sûreté pour les stockages de déchets radioactifs ou la séquestration de CO<sub>2</sub>.

Parmi les codes d'écoulement, seuls MARTHE, TOUGH2V2.0, R2D2, FRAC3DVS peuvent traiter des écoulements non saturés. La majorité des modèles de transport réactif considère en effet un régime saturé pour l'écoulement, ce qui est souvent insuffisant pour les problèmes de pollutions métalliques en sub-surface.

Même pour ces codes couplés en non saturé, il n'y a pas encore de couplage *fort* entre la géochimie et la teneur en eau. Les développements actuels de la recherche dans le domaine portent sur la modélisation de la non-saturation d'un point de vue hydraulique mais aussi géochimique (Mercury *et al.*, 2003), ce qui permettra d'améliorer la modélisation des transferts métalliques.

---

<sup>2</sup> On peut montrer qu'on passe d'une formulation EF sur le maillage primal (triangles) à une formulation volumes finis sur le maillage dual (polygones centrés sur les nœuds avec des arêtes joignant les centres de gravités et les milieux des arêtes initiales des triangles)





Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

**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