

Atténuation naturelle des métaux de la liste de substances prioritaires dans la Zone Non Saturée

Guide de recommandations

Rapport final

BRGM/RP-53096-FR

février, 2004

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 03POLA05 et de l'étude 9 de
la convention BRGM-MEDD n°CV 03 0000 12

Ph Blanc, A. Burnol, D. Guyonnet

Mots clés : Atténuation naturelle, Zone non saturée, Métaux lourds

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

Blanc, P., Burnol, A., D. Guyonnet (2004) – Atténuation des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée. Rapport BRGM/53096

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

Synthèse

L'annexe X de la Décision de la Commission Européenne No. 2455/2001/CE établissant la liste des substances dites « prioritaires » dans le domaine de la politique de l'eau, comprend notamment trois métaux : Cd, Pb et Hg. Selon la Directive Eau (2000/60/CE), ces substances sont soumises à un objectif de « rejet zéro » vers les eaux souterraines. Dans un contexte d'évaluation des risques, une telle contrainte implique en toute rigueur que le point de conformité, pour lequel doit être respecté l'objectif de qualité de l'eau souterraine, ne puisse être placé dans l'aquifère à l'aval de la zone source, mais plutôt dans la partie supérieure de la nappe phréatique à l'aplomb de la zone source. Dans ce cas, toute l'atténuation que l'on peut espérer pour abattre les concentrations émises par la source doit avoir lieu dans la zone « non saturée » qui est située entre la base de la source et la limite supérieure de la nappe phréatique.

Le BRGM a été chargé par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) dans le cadre de sa mission de service public et de la convention d'études MEDD-BRGM CV 03 0000 12 (étude 9) d'effectuer une synthèse sur les mécanismes d'atténuation naturelle propres aux substances retenues (Cd, Pb, As et Hg) en considérant plusieurs scénarios types.

Ce rapport décrit les principaux mécanismes d'atténuation attendus en théorie dans la zone non saturée pour les trois métaux Cd, Pb et Hg, ainsi que pour l'arsenic, et en particulier le mécanisme de précipitation de phases minérales. L'atténuation intervenant dans les premières dizaines de centimètres de sol ne fait pas l'objet de ce rapport puisqu'elle est surtout liée aux interactions avec la matière organique.

L'analyse des diagrammes de stabilité du plomb montre que de nombreuses phases minérales contenant cet élément (notamment des carbonates mais également des phosphates) sont susceptibles de précipiter dans la plupart des contextes géochimiques et par conséquent de fortement limiter sa solubilité et sa mobilité. Des simulations couplées (transfert-chimie) illustrent ce potentiel. La mobilité du cadmium peut également être influencée par la précipitation de carbonate, mais dans une gamme de conditions géochimiques (pH, pCO₂...) plus restreinte que pour le plomb.

Pour l'arsenic et le mercure, la situation est plus complexe du fait de leurs différents degrés d'oxydation possibles et donc de l'influence du potentiel d'oxydo-réduction du milieu souterrain. La prise en compte quantitative des réactions rédox dans les modèles prévisionnels de migration des polluants métalliques demeure encore délicate à l'heure actuelle et relève plutôt du domaine de la recherche que de la pratique « courante » des évaluations des risques. Pour le mercure (voire l'arsenic), la présence d'une phase gazeuse, de plusieurs degrés d'oxydation et d'une influence prépondérante de la matière organique rendent la prévision de la migration délicate.

Pour le plomb et le cadmium, les évaluations des risques d'impact sur les eaux souterraines (et le cas échéant d'exposition de cibles humaines) qui font abstraction du

fait que ces éléments peuvent précipiter sous forme minérale, et font appel à une approche simplifiée de type « K_d » (coefficient de partage solide-liquide), aboutissent à des estimations de concentrations en solution exagérément majorantes. Le coefficient « K_d » est un coefficient global qui suppose une interaction solide-liquide entièrement instantanée et réversible, ce qui n'est pas le cas pour le mécanisme de précipitation minérale puisque des facteurs cinétiques jouent alors un rôle fondamental.

Sommaire

1.	Introduction	7
1.1.	Contexte.....	7
1.2.	Objectifs.....	8
2.	Limites du coefficient de partage solide/liquide (Kd).....	9
2.1.	Rappels concernant le Kd.....	9
2.2.	Consequences de l'utilisation du Kd sur l'impact estimé	11
3.	Principaux mécanismes influençant la répartition solide/liquide des métaux	15
3.1.	Introduction	15
3.2.	La précipitation/dissolution.....	15
3.3.	La coprécipitation.....	16
3.4.	La complexation de surface	16
3.5.	La précipitation de surface.....	17
3.6.	L'échange cationique	18
3.7.	La question de la matière organique.....	18
3.8.	Les colloïdes	19
4.	Paramètres clés de l'atténuation naturelle.....	21
4.1.	Introduction	21
4.2.	Chimie des fluides.....	21
4.3.	Phases solides du sol	23
5.	Aspects spécifiques aux polluants sélectionnés	25
5.1.	Le cadmium	25
5.2.	Le plomb	27
5.3.	L'arsenic.....	29
5.4.	Le mercure.....	32
6.	Illustration par le calcul.....	35
6.1.	Introduction	35
6.2.	influence de phases solides sur la mobilité du Cadmium	35
6.3.	influence de phases solides sur la Mobilité du Plomb	37
7.	Conclusions	39

Liste des figures

Figure 1 – Illustration schématique d'un isotherme d'adsorption	10
Figure 2 – Illustration d'une absence de réversibilité entre adsorption et désorption	11
Figure 3 – Positions possibles pour le point de conformité	12
Figure 4 – Evolution calculée de la concentration à 200 m à l'aval de la source. Concentration source = 1000 mg/l	13
Figure 5 – Evolution calculée de la concentration à l'aplomb de la source (avant l'entrée dans la nappe). Concentration source = 1000 mg/l.	14
Figure 6 – Diagramme pH – loga(Cd ⁺⁺) pour le système Cd-H-O-C-Cl	26
Figure 7 – Diagramme pH – loga(Pb ⁺⁺) pour le système Pd-H-O-C-S-Cl.....	29
Figure 8 - Diagramme pH – Eh pour le système Fe-S-As-H-O.....	32
Figure 9- Diagramme pH – Eh pour le système Hg-H-O-S-Cl.	34
Figure 10 – Migration de Cd : évolution observée à 5 m de la source (système fermé).....	36
Figure 11 – Migration de Cd : évolution observée à 5 m de la source (système ouvert).....	37
Figure 12 – Migration de Pb : évolution observée à 5 m de la source (système fermé).....	38
Figure 13 – Migration de Pb : évolution observée à 5 m de la source (système ouvert).....	38

Liste des tableaux

Tableau 1 – Valeurs de pH entraînant une charge de surface nulle pour différentes phases minérales.....	17
Tableau 2 – Principales phases solides impliquées dans la rétention de polluants dans le sous-sol.....	24

1. Introduction

1.1. CONTEXTE

Actuellement, les choix en matière de gestion des déchets et de sites et sols pollués, s'appuient de plus en plus sur une évaluation des risques pour l'environnement et la santé humaine, notamment par le biais des eaux souterraines. Dans le cas de l'établissement d'objectifs de dépollution de sols pollués (définition de concentrations résiduelles dans ces sols après dépollution), la démarche pour la voie d'exposition « eaux souterraines » consiste à établir un objectif de qualité de la ressource en eau (par exemple la limite réglementaire de potabilité) en un point dit « de conformité », puis à faire varier l'intensité de l'émission à la source (le sol pollué) jusqu'à ce que cet objectif de qualité soit atteint. On définit ainsi un critère de qualité du sol qui est conforme à l'objectif fixé de qualité de la cible (en l'occurrence l'eau souterraine).

Un point important de cette démarche a trait à la localisation du point de conformité. Il est clair que plus ce point est situé à une distance importante de la source, plus l'abattement des concentrations émises sera important (sous l'effet notamment de la dilution/dispersion, etc.) et par conséquent plus l'émission à la source pourra être importante pour un même objectif de qualité de la cible.

Mais des textes législatifs européens récents limitent la marge de manœuvre relative à la localisation du point de conformité. La Directive Eau (2000/60/CE) précise que les substances de la liste dite « prioritaire » doivent être soumises à un objectif de « rejet zéro » vers les eaux souterraines. Dans le contexte de l'évaluation des risques évoqué précédemment, une telle contrainte impliquerait en toute rigueur que le point de conformité ne puisse être placé en un point situé dans l'aquifère en aval hydraulique de la zone source, mais plutôt à la limite supérieure de la nappe phréatique à l'aplomb de la zone source. Dans ce cas, toute l'atténuation que l'on peut espérer pour abattre les concentrations émises par la source devra avoir lieu dans la zone dite « non saturée » qui est située entre la base de la source et la limite supérieure de la nappe phréatique.

L'annexe X de la Décision No. 2455/2001/CE établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de la politique de l'eau, comprend surtout des substances organiques, mais également quelques métaux : Cd, Pb et Hg. Si les substances organiques peuvent, dans certaines conditions, se dégrader par voie bactérienne (voire aussi physique ; cf. la volatilisation), il n'en est pas de même pour les métaux (ils se transforment mais ne se dégradent pas). Par contre, le devenir des métaux peut être influencé par d'autres mécanismes d'atténuation et en particulier par la précipitation de phases minérales ainsi que la complexation de surface, qui provoque un piégeage de l'élément, plus ou moins stable selon les conditions géochimiques du milieu.

Le BRGM a été chargé par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) dans le cadre de sa mission de service public et de la convention d'études

MEDD-BRGM CV 03 0000 12 (étude 9) d'effectuer une synthèse sur les mécanismes d'atténuation naturelle propres aux substances retenues (Cd, Pb, As et Hg) en considérant plusieurs scénarios types.

Dans la pratique actuelle de l'évaluation des risques, on note que ces mécanismes sont insuffisamment pris en compte. Le devenir des métaux est généralement appréhendé par le biais d'un coefficient de partage solide/liquide (noté K_d) dont les insuffisances seront illustrées dans le chapitre suivant. Il en découle une surévaluation de la fraction de polluants métalliques libérés dans le sous-sol et les eaux souterraines (hypothèse excessivement majorante).

A noter qu'en plus des trois éléments cités précédemment (Cd, Pb, Hg), il a été inclus un métalloïde (As) qui figure dans la liste minimale des substances pour lesquels les états membres sont tenus de fixer des seuils (proposition du 19/09/2003 de directive du parlement européen et du conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution).

L'atténuation intervenant dans les premières dizaines de centimètres de sol ne fait pas l'objet de ce rapport puisqu'elle est surtout liée aux interactions avec la matière organique.

1.2. OBJECTIFS

Ce document a pour principaux objectifs :

- De passer en revue les principaux mécanismes d'atténuation naturelle susceptibles d'influencer le devenir des éléments métalliques précités dans la zone non saturée.
- D'établir si, compte tenu de la complexité des mécanismes en jeu mais également d'un certain « état de l'art » de la profession de l'évaluation des risques, on est raisonnablement en droit d'attendre que ces mécanismes soient pris en compte dans les évaluations.
- De fournir des recommandations pour la prise en compte de certains mécanismes dans l'évaluation du devenir des métaux.

Ces éléments peuvent être utiles, d'une part, pour les ingénieurs des bureaux d'étude confrontés au problème de l'impact des pollutions métalliques, mais aussi pour les représentants des services de l'état qui doivent juger les dossiers d'Évaluation Détaillée des Risques (EDR).

2. Limites du coefficient de partage solide/liquide (Kd)

2.1. RAPPELS CONCERNANT LE Kd

La nature étant par définition complexe, on a fortement tendance à la simplifier par l'esprit lorsqu'on tente de prévoir son comportement, comme c'est le cas lors de l'évaluation des risques. Mais c'est justement cette complexité des mécanismes en jeu qui permet toute l'ampleur de l'atténuation que l'on constate le plus souvent sur le terrain et qui évite que toute émission polluante ne se traduise par des nuisances intolérables. Or lorsqu'on simplifie, on a tendance à sous-estimer les mécanismes correcteurs et par conséquent à surestimer l'impact potentiel.

C'est le cas notamment avec le coefficient de partage solide-liquide (Kd). Ce coefficient suppose l'existence d'un équilibre permanent entre la proportion de polluant (dans le cas qui nous intéresse un polluant métallique) qui se trouve en solution dans l'eau du sous-sol (et qui est donc mobile) et celle qui est fixée (on parle d'adsorption) à la surface des particules solides qui constituent le sous-sol.

Pour bien comprendre sa signification, il est utile de présenter brièvement le principe de sa mesure. Supposons qu'on mette une certaine quantité de sol dans un bœcher avec une certaine quantité d'eau dans laquelle on a introduit une concentration en polluant. Après avoir mélangé et laissé reposer plusieurs heures, on mesure de nouveau la concentration en polluant dans l'eau (dans le surnageant). Celle-ci ayant diminué on, en déduit qu'une partie du polluant est maintenant fixée sur le sol. Cette quantité est alors calculée par différence. En répétant cette opération pour plusieurs valeurs de concentration dans l'eau, on peut dessiner ce qu'on appelle une « isotherme d'adsorption » (Figure 1) qui est un graphique de la concentration fixée sur le sol en fonction de la concentration dans le surnageant.

On note sur la Figure 1 qu'à partir d'un certain niveau de concentration dans l'eau, la concentration dans le sol demeure constante : on atteint un plateau car tous les sites d'adsorption sont « saturés ». Le Kd se déduit de la pente de l'isotherme dans sa partie linéaire (on fait abstraction de l'existence du plateau). Le Kd se définit donc comme :

$$Kd = \frac{C_s}{C_l} \quad (1)$$

où :

C_s est la concentration en polluant dans le sol (g/g ; masse de polluant par unité de masse de sol sec)

C_l est la concentration en polluant dans l'eau (g/cm^3 ; masse de polluant par unité de volume de liquide)

Le K_d a donc des unités de cm^3/g (ou l/kg) : c'est le volume de liquide avec lequel un gramme de sol est en équilibre. A noter que cet équilibre est supposé être toujours satisfait : si la concentration dans le surnageant venait à diminuer, on suppose que du polluant fixé se remettrait immédiatement en solution afin que le rapport C_s/C_l demeure toujours identique ; c'est l'hypothèse de « réversibilité » de l'adsorption. Par ailleurs, on néglige le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ; c'est l'hypothèse « d'instantanéité » de l'adsorption.

En résumé, les deux principales hypothèses sous-jacentes au modèle du coefficient de partage liquide/solide (K_d) sont :

- hypothèse d'instantanéité de l'adsorption/désorption (le temps ne joue pas),
- hypothèse de totale réversibilité de l'adsorption (ce qui s'adsorbe sur le sol peut se désorber dès lors que la concentration dans l'eau viendrait à diminuer)

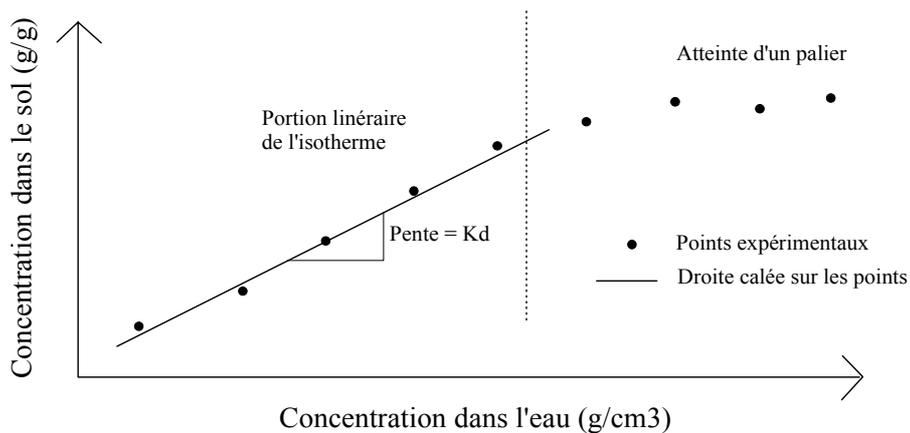


Figure 1 – Illustration schématique d'un isotherme d'adsorption

Un des principaux inconvénients du modèle K_d (on trouvera d'autres critiques de ce modèle dans par exemple Reardon, 1981 ; Zhu, 2003) est qu'il interprète toute la différence entre les concentrations initiale et finale dans le surnageant comme étant liée à de la fixation (adsorption) sur la surface des particules du sol. Il ne permet pas, notamment, de distinguer entre une véritable adsorption réversible et une précipitation (éventuellement irréversible) de métal sous forme minérale.

Mais une bonne indication d'une éventuelle inadéquation du modèle K_d est obtenue en faisant l'expérience inverse de l'adsorption : l'isotherme de désorption. Il suffit pour cela de prendre, dans l'expérience précédente, l'échantillon pour lequel la concentration était la plus forte, et de faire diminuer progressivement la concentration dans le surnageant pour voir si, effectivement, le polluant se remet en solution (se désorbe) pour respecter le même ratio C_s/C_l . Or bien souvent dans le cas des éléments métalliques, on observe (Figure 2) que la courbe de désorption ne suit pas la courbe d'adsorption (du métal demeure fixé de manière apparemment « irréversible »), ce qui est en contradiction avec le modèle K_d .

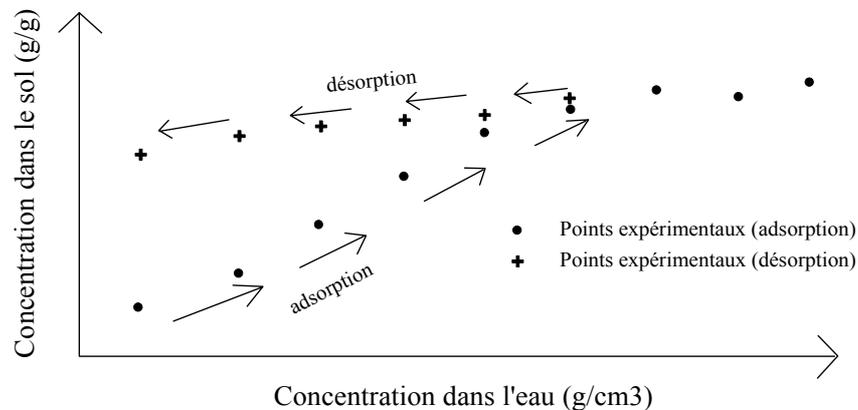


Figure 2 – Illustration d'une absence de réversibilité entre adsorption et désorption

2.2. CONSÉQUENCES DE L'UTILISATION DU K_d SUR L'IMPACT ESTIMÉ

La prévision de l'impact d'une source de pollution sur les eaux souterraines est réalisée à l'aide de modèles de calcul qui font intervenir plusieurs mécanismes de migration des polluants dissous dans l'eau et en particulier le transport de solutés (substances dissoutes) par l'eau mobile (phénomène dit d'advection) et le transport sous l'effet d'un gradient de concentration (phénomènes de diffusion et de dispersion). La manière la plus simple (voire simpliste dans le cas des métaux) d'introduire l'interaction entre le polluant dissous dans l'eau avec les particules solides du sous-sol (interaction liquide/solide), est par le biais du K_d . On calcule ainsi ce qu'on appelle un facteur « Retard » qui est défini par :

$$R = 1 + \frac{\gamma_d}{n} K_d \quad (2)$$

où :

γ_d est la masse volumique sèche (masse de sol sec par unité de volume total du sol ; g/cm^3),

n est la porosité volumique du sol (volume des vides par unité de volume total du sol ; cm^3/cm^3).

(à noter que le facteur retard R est sans dimensions).

Dans l'équation de transport des polluants, ce facteur retard vient directement diviser la vitesse de l'eau ainsi que le coefficient de diffusion-dispersion. Il réduit donc la vitesse de migration par advection et diffusion-dispersion.

2.2.1.1. Exemple d'illustration

Dans cet exemple on cherche à estimer l'évolution des concentrations au point de conformité pour une source de 30 m x 50 m émettant une concentration constante de 1000 mg/l. Deux points de conformité sont considérés (Figure 3) : un point situé dans la nappe à 200 m en aval hydraulique de la source, et un autre situé à l'aplomb de la source à la surface de la nappe phréatique.

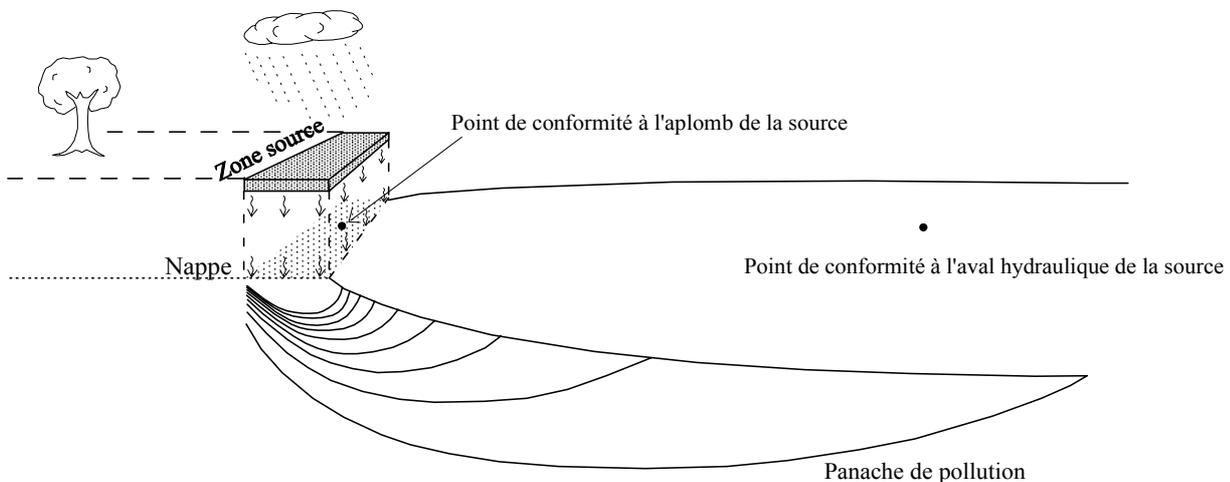


Figure 3 – Positions possibles pour le point de conformité

La Figure 4 présente l'évolution au cours du temps des concentrations calculées avec un modèle tri-dimensionnel (MISP ; Guyonnet, 2001) à une distance de 200 m de la

source, avec et sans facteur de retard (pris égal à 3). On constate que si dans les deux cas (avec et sans retard), les temps d'arrivée du polluant sont différents, in fine on atteint la même concentration. Cette concentration finale (264 mg/l) est en deçà de la concentration source (1000 mg/l) car la dispersion latérale et verticale ont atténué les concentrations entre la source et le point de conformité.

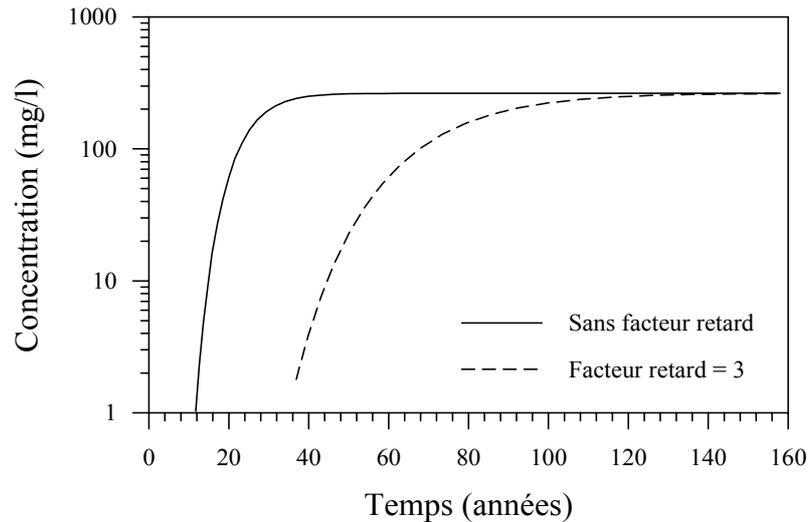


Figure 4 – Evolution calculée de la concentration à 200 m à l'aval de la source. Concentration source = 1000 mg/l

La Figure 5 présente l'évolution au cours du temps des concentrations calculées avec un modèle unidimensionnel (Ogata et Banks, 1961). En effet, pour un transfert vertical au travers de la zone non saturée, le transfert peut être supposé quasi-unidimensionnel. Bien entendu, la concentration atteinte à long terme est la même que la concentration source (1000 mg/l) : il n'y a ici aucun mécanisme qui puisse contribuer à un véritable abattement (une atténuation) des concentrations. Le facteur retard ne fait que retarder l'apparition de cette concentration plateau.

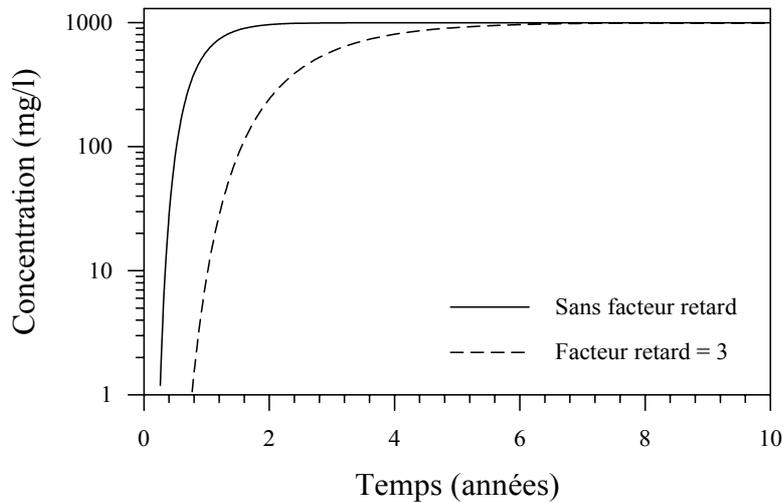


Figure 5 – Evolution calculée de la concentration à l'aplomb de la source (avant l'entrée dans la nappe). Concentration source = 1000 mg/l.

On comprend donc aisément que l'hypothèse d'une interaction solide/liquide instantanée et réversible (au travers du K_d) contribue à retarder l'apparition d'un certain niveau de concentration, mais ne contribue pas (en l'absence de dégradation) à son atténuation dans le long terme. Or dans un contexte d'évaluation des risques, ça n'est pas tant le temps d'arrivée des polluants qui nous intéresse, mais plutôt le niveau de concentration qui sera atteint, car c'est ce dernier qui a le plus d'influence sur la dose absorbée par une personne exposée.

Certains outils d'évaluation des risques sanitaires, qui intègrent de nombreuses voies d'exposition, travaillent en régime dit « permanent » : le temps n'entre pas en ligne de compte. Dès lors, l'impact estimé à long terme pour du plomb sera quasiment le même que s'il s'agissait de l'ion chlorure. Or ceci est une aberration qui est contredite par l'observation de terrain : le plomb n'est pas simplement retardé de manière réversible, mais est également « piégé », d'une part par de l'adsorption irréversible mais aussi par des phases minérales précipitées.

3. Principaux mécanismes influençant la répartition solide/liquide des métaux

3.1. INTRODUCTION

Le modèle Kd, communément utilisé dans la pratique, aborde de manière très simplifiée le phénomène d'adsorption réversible (d'autres modèles plus élaborés existent ; voir par exemple Davis et Kent, 1990 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Sigg et al., 1992, Lemièrre et al., 2001). Il fait en particulier abstraction de plusieurs mécanismes dont certains contribuent à une immobilisation qui peut être beaucoup plus pérenne du polluant métallique. Les principaux mécanismes d'interaction solide/liquide sont passés en revue dans ce chapitre. Le chapitre suivant décrira les paramètres clefs qu'il est nécessaire de connaître (par la mesure) afin d'appréhender les mécanismes d'atténuation naturelle. Le chapitre 5 décrira les spécificités des substances métalliques sélectionnées (Cd, Pb, As, Hg), tandis que le chapitre 6 illustrera par le calcul l'atténuation pour Cd et Pb.

3.2. LA PRÉCIPITATION/DISSOLUTION

Une solution aqueuse peut précipiter ou dissoudre une phase minérale. La tendance à précipiter ou à dissoudre dépend du degré de saturation de la solution vis à vis de ce minéral (par exemple NaCl), c'est-à-dire de sa concentration en ions constitutifs de ce minéral (dans ce cas Na^+ et Cl^-). L'état de sous-saturation peut conduire à la dissolution du minéral tandis que la sursaturation peut entraîner la précipitation du minéral. Mais ces conséquences qui découlent de principes thermodynamiques, dépendent également des vitesses (cinétiques) de réaction. Dans certains cas ces cinétiques de réaction sont très lentes (c'est le cas par exemple de nombreux silicates ; Lasaga, 1981) et par conséquent le fluide peut être en état de sur- (ou de sous-saturation sans pour autant qu'il y ait précipitation (ou dissolution).

A noter qu'un polluant métallique piégé sous forme minérale devient évidemment immobile, mais si une modification de la chimie de la solution à son contact se traduit par une sous-saturation du fluide vis à vis du minéral, le minéral peut se remettre en solution et libérer du polluant. Par exemple Norsdtrom et al. (1999) font état d'une pollution particulièrement importante, liée à la précipitation de sulfates métalliques puis à leur redissolution secondaire.

Les principales phases minérales qui peuvent précipiter en immobilisant des polluants métalliques sont (MacGregor, 2000) :

- les sulfures (en conditions réductrices),
- les oxydes et les hydroxydes métalliques (en milieu oxygéné). A noter que la stabilité de ces phases diminue lorsque que le pH s'éloigne de la neutralité.

- les carbonates (cas de l'atténuation du plomb, voir plus loin)
- les sulfates, les phosphates, les arsénates et leurs composés.

3.3. LA COPRÉCIPITATION

Ce mécanisme permet à des espèces minérales contenant des polluants métalliques pour lesquelles les conditions de la solution ne sont pas propices à leur précipitation directe (conditions de sous-saturation) de s'incorporer dans la structure d'un autre précipité minéral durant sa formation (Skoog et al., 1997). Il existe trois types de coprécipitation : la complexation de surface, la formation de minéraux de composition variable (solutions solides) et le piégeage mécanique. Les deux premiers sont des mécanismes régis par des équilibres chimiques et peuvent être inclus dans des modèles géochimiques, à la différence du dernier. Le piégeage mécanique concerne à la fois des espèces dissoutes et des formes cristallines et intervient au cours de la croissance d'un précipité.

Une solution solide est un cristal dont la composition est située entre plusieurs compositions minérales appelées pôles purs de la solution. La formation de solution solide au sens thermodynamique est un fait assez rare dans les systèmes géochimiques aux courtes périodes de temps envisagées (Glynn et Reardon, 1992).

MacGregor (2000) note, par ailleurs, que la coprécipitation concerne également la diffusion d'ions à l'intérieur d'une phase minérale déjà formée. Cet auteur souligne encore que les phases les plus susceptibles de limiter la migration de métaux par le biais de ce mécanisme sont les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse qui sont souvent présents dans les sédiments qui composent les aquifères et la zone non saturée.

3.4. LA COMPLEXATION DE SURFACE

La complexation d'un polluant sur une surface minérale est un phénomène de nature électrostatique et chimique. L'attraction concerne le plus souvent des cations en solution (comme des cations métalliques ; Pb^{2+} , Cu^{2+} ...) mais si le pH de l'eau est suffisamment acide, ce peut être des anions qui sont attirés (Dzombak et Morel, 1990). Le pH de transition est appelé PZC (Point of Zero Charge) :

- si $pH < PZC$, la surface est chargée positivement, la surface attire les espèces anioniques
- si $pH > PZC$, la surface est chargée négativement, elle attire les espèces cationiques

D'après MacGregor (2000), les phases les plus adsorbantes sont les particules argileuses, les oxydes et hydroxydes amorphes ou cristallisés de fer, de manganèse et d'aluminium et la matière organique (acides humiques et fulviques principalement). Le

Tableau 1 recense les valeurs de PZC de quelques surfaces minérales. Ce tableau montre que les argiles (Kaolinite et Montmorillonite) et l'oxyde de manganèse, auront tendance à complexer les éléments dissous sous forme cationique dès les pH acides. A contrario, les oxydes et hydroxydes de fer et surtout d'aluminium (Gibbsite) auront tendance à complexer des espèces anioniques à pH acide à neutre et des espèces cationiques pour des pH alcalins seulement.

Concernant les argiles, il faut distinguer ce phénomène de l'échange cationique qui concerne les sites liés aux surfaces basales et ne tient pas compte de la composante électrostatique. Les sites de surfaces où se forment des complexes de surface avec des ions métalliques sont les sites de bordure de feuillets, distincts des sites de surface basale.

Tableau 1 – Valeurs de pH entraînant une charge de surface nulle pour différentes phases minérales

Minéral	PZC
Alumine Al_2O_3	9.1
Boehmite $AlOOH$	8.2
Gibbsite $AlOOH$	5.0
Hématite Fe_2O_3	8.5
Goethite $FeOOH$	7.8
MnO_2	2.8
Kaolinite $Si_2Al_2O_5(OH)_4$	4.6
Montmorillonite (Na, Ca)(Al, Fe, Mg) $Si_4O_{10}(OH)_2$	2.5

En ce qui concerne le polluant, ce mécanisme dépend de sa spéciation, de sa complexation, de sa concentration en solution et de son affinité avec une surface minérale donnée. Pour le substrat minéral, les paramètres clés sont la densité de sites d'adsorption, le pH et la force ionique.

Ce phénomène est, par nature, réversible. Lorsque des espèces sont adsorbées sous la forme de complexes cationiques, une chute de pH peut entraîner une protonation de la surface adsorbante, entraînant la libération des espèces adsorbées.

3.5. LA PRÉCIPITATION DE SURFACE

Lorsque la concentration en espèces complexées à la surface d'un minéral devient suffisamment importante, un phénomène particulier de précipitation intervient. Il s'agit

de la précipitation de surface (Dzombak et Morel 1990, Skoog et al. 1997). La présence de la surface favorise, d'un point de vue cinétique, la formation de précipité, en fournissant un support solide mais aussi parce que dans certains cas, la précipitation peut intervenir à la surface d'une phase minérale hôte ayant un réseau cristallin compatible (épitaxie). Il n'existe à l'heure actuelle pas d'autres alternatives pour modéliser ces phénomènes, que d'appliquer une correction empirique à la valeur de la constante d'équilibre du précipité (Dzombak et Morel, 1990). C'est là un domaine qui relève actuellement de la recherche mais qui est très certainement de première importance pour le devenir des pollutions métalliques dans le sous-sol et les eaux souterraines. Il est probable que dans de nombreux cas, la précipitation de composés minéraux incorporant des polluants métalliques passe d'abord par une phase de complexation de surface suivie par une précipitation à la surface.

3.6. L'ÉCHANGE CATIONIQUE

L'échange cationique entre la solution et une phase minérale concerne des minéraux particuliers dits hydratés (par exemple la montmorillonite des bentonites). Une partie des cations (par exemple Na) de ces minéraux sont hydratés et se situent dans un espace accessible à la solution. Suivant les compositions respectives du minéral et de la solution, des réactions d'échange se produisent, régies par des équilibres chimiques. Les minéraux concernés sont les smectites, les vermiculites et les zéolites. Les modalités de l'échange dépendent de la densité de sites d'échange, de l'affinité du minéral pour tel ou tel cation et des concentrations cationiques en solution. On définit en particulier la capacité d'échange cationique de ces minéraux, en milliéquivalents pour 100 grammes de matière sèche. Ce phénomène est particulièrement rapide et éminemment réversible (Decarreau, 1990).

3.7. LA QUESTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

La matière organique est un paramètre particulièrement important en ce qui concerne le comportement et le devenir des polluants métalliques dans le sous-sol. Mais en raison de la relative complexité de sa caractérisation et de son comportement, sa prise en compte dans les codes de calcul quantitatifs et prédictifs en est encore à un stade embryonnaire (Falck et Read, 1996).

On distingue tout d'abord plusieurs types de matière organique et en particulier la matière inerte de la matière vivante. Dans les conditions envisagées, la matière organique vivante est essentiellement constituée par la flore bactérienne du sol et de la solution. Il s'agit de micro-organismes qui tirent leur énergie de réactions chimiques et notamment de la rupture des liaisons C-H (Duchaufour, 1991). Certaines bactéries tirent leur énergie de réactions d'oxydoréduction impliquant l'azote, le fer, le soufre, le manganèse, etc. Elles interviennent en oxydation (bactéries aérobies) ou en réduction (bactéries anaérobies) des éléments considérés. Le métabolisme de la flore bactérienne est capable de modifier profondément le chimisme d'une solution, non seulement en ce qui concerne l'activité d'une espèce donnée en solution mais aussi en ce qui concerne des paramètres tels que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la

pression partielle des gaz à l'équilibre avec la solution. Un cas particulier est l'action des bactéries sur la précipitation du carbonate de calcium (Baranger, 1997).

La matière organique non vivante comprend la matière soluble et la matière insoluble :

- Matière organique insoluble

Ces composés (humines, tourbe, lignite, charbons, ...) se distinguent par des degrés d'évolution thermique différents. D'une manière générale, les matériaux les moins évolués possèdent plus de groupements fonctionnels oxygénés (Baranger, 1997). La présence de matière organique insoluble aboutit plutôt au piégeage des éléments chimiques par adsorption ou précipitation associée à des réactions d'oxydo-réduction de surface.

- Matière organique dissoute ou soluble

- Composés de faible poids moléculaire (acides carboxyliques, composés phénoliques, alcools, ...).

On considère souvent que le rôle de ces composés est de faible importance dans la mesure où leur existence n'est que transitoire en présence de micro-organismes. Les travaux de Meima et Comans (1997) montrent à quel point l'influence de la complexation des métaux (Pb, Cu, Zn et Cd) par ces composés est faible par rapport à leur adsorption sur les acides humiques.

- Composés de poids moléculaires élevés (acides humiques et fulviques).

Ils composent la principale fraction du carbone organique dissout (COD). Ces molécules sont des mélanges complexes et hétérogènes, elles peuvent donner lieu à des phénomènes d'adsorption, des liaisons hydrogènes, des échanges ioniques ou des complexes par le biais de réactions d'oxydo-réduction de surface (l'Hopitault et Pommeroy, 1982). Elles sont impliquées dans le transport d'un grand nombre d'éléments chimiques sous forme de complexes ou de colloïdes (van der Lee, 1997). A l'inverse, ces molécules peuvent immobiliser ces éléments soit par précipitation du complexe organique (agrégation) soit parce qu'elles sont associées à une phase minérale immobile.

3.8. LES COLLOÏDES

Les colloïdes sont des particules solides, de faible taille (1 à 1000 nm). Cette taille explique que le déplacement de ce type de particule dépende tout autant de facteurs hydrauliques, de facteurs électrostatiques et de facteurs géométriques (diamètre des pores les plus petits dans la porosité connectée). Ces particules, lorsqu'elles sont de nature inorganique, résultent des premiers stades de la précipitation d'une phase minérale sous l'effet d'une sursaturation élevée (Skoog et al., 1997). Les colloïdes peuvent également être de nature organique. Dans tous les cas, ils possèdent une surface spécifique importante qui leur confère une capacité d'adsorption élevée. De

plus, suivant les propriétés électrostatiques du milieu (surfaces minérales et solution), elles peuvent être transportées ou non.

Selon van der Lee (1997), près de 80% des matériaux transportés par les rivières et les nappes se trouveraient sous forme de particules en suspension, dont une part importante sous forme colloïdale. Cet auteur a proposé un modèle pour simuler l'adsorption et le transport de ces particules. Il est intégré dans un code de calcul spécifique (CHESS, van der Lee et de Windt, 2000).

4. Paramètres clés de l'atténuation naturelle

4.1. INTRODUCTION

Comme il a été dit en introduction, l'évaluation des risques classique, c'est-à-dire au moyen d'un modèle de type K_d , a tendance à majorer « majoration exagérée », de par le fait qu'elles négligent un nombre important de processus d'atténuation dont certains ont été présentés dans le chapitre précédent. Cela dit, dès lors que l'on voudrait tenir compte d'un certain mécanisme d'atténuation, il est bien évident qu'il ne suffit pas simplement de rechercher un modèle de calcul qui permet de le prendre en compte, mais il faut aussi caractériser le milieu étudié pour faire la démonstration que ce mécanisme a effectivement lieu.

Dans ce chapitre, un certain nombre de paramètres clés, nécessaires à la prévision du devenir des pollutions métalliques dans la zone non saturée et dans les eaux souterraines, sont passés en revue. On retiendra d'ores et déjà le rôle prépondérant des facteurs suivants :

- La composition chimique des fluides (solution « source », eau souterraine « cible »).
- Le pH, cette variable maîtresse a une influence prépondérante sur la composition chimique des fluides et sur le comportement des surfaces d'échange dans l'interaction solide/liquide.
- Le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) ou la concentration en oxygène dissous (parfois de mesure plus aisée).
- La pression partielle (ou « concentration ») en gaz dans le fluide, et en particulier le CO_2 , dont la concentration aura une influence importante sur les équilibres chimiques du système des carbonates qui peut fortement influencer le devenir de certains métaux.

L'influence de ces différents paramètres sur le devenir des polluants métalliques peut être appréhendée à l'aide de diagrammes de stabilité dont plusieurs exemples seront présentés dans le chapitre suivant.

4.2. CHIMIE DES FLUIDES

Très souvent, les études de diagnostic réalisées en amont des évaluations des risques s'attachent à ne quantifier que les polluants posant problème (Pb, Cd, Cr etc.) et négligent les ions dits « majeurs » (Ca, Na, K, HCO_3 , Cl, SO_4 , etc.). Dans le cas de pollutions métalliques, une connaissance détaillée de la chimie des fluides est

indispensable pour connaître les équilibres chimiques au sein de ces fluides, équilibres qui influencent directement le devenir des éléments indésirables.

Plusieurs paramètres de la solution peuvent influencer directement ou indirectement le devenir de tel ou tel métal :

Le pH

Il détermine directement la solubilité (la capacité à se dissoudre) de phases minérales essentielles telles que les oxydes et hydroxydes métalliques. La solubilité minimale (par conséquent l'atténuation maximale) est souvent atteinte aux pH proches de la neutralité (Michard, 1989). De plus, c'est un facteur essentiel de la spéciation des éléments en solution à l'image du carbone inorganique dont la forme dominante est CO_3^{2-} à $\text{pH} > 10.33$, HCO_3^- entre 10.33 et 6.36 et H_2CO_3 à $\text{pH} < 6.36$.

Le potentiel d'oxydo-réduction (rédox ; Eh)

Il influence directement la spéciation et la solubilité des éléments possédant plusieurs degrés d'oxydation (valence). Les éléments les plus susceptibles de contrôler le potentiel rédox dans les systèmes géochimiques de subsurface sont :

- l'oxygène par le biais de la réaction de dissociation de l'eau. L'augmentation de l'oxygène dissout augmente le Eh.
- l'hydrogène, produit par l'activité microbienne et dont la production entraîne une chute de Eh
- le fer (équilibre entre les valences II et III)
- le soufre (équilibres entre les valences -2, +4 et +6)

Les valeurs d'Eh dans le sol sont très variables. On trouve des valeurs jusqu'à +700 mV dans les sols bien aérés et riches en oxygène et (jusqu'à -300 mV) dans les sols pauvres en oxygène. Le potentiel rédox influence la spéciation de l'élément polluant potentiel directement en imposant une valence donnée à cet élément. Il peut également jouer un rôle indirect en modifiant la spéciation des ions susceptibles de complexer cet élément en solution.

La force ionique des solutions

Elle dépend de la minéralisation (résidu sec) de la solution et intervient sur l'atténuation à deux niveaux. Tout d'abord, à valeur élevée, elle modifie l'activité des ions en solution (et les lixiviats ont des minéralisations très importantes). De plus, elle modifie les paramètres électrostatiques de la complexation de surface (Dzombak et Morel, 1990).

Les ions en compétition dans la solution

Les concentrations en ions en solution déterminent la solubilité des phases solides pouvant inclure, adsorber ou coprécipiter les polluants. La connaissance de ces concentrations est également essentielle dans la prévision des quantités de polluants échangés et/ou adsorbés dans la mesure où ces ions peuvent, tour à tour, jouer le rôle de compétiteurs ou de complexants au niveau des surfaces minérales.

Les phases gazeuses

Ces phases interviennent directement ou indirectement sur l'atténuation. Directement par le biais de la volatilisation bien que ce mécanisme soit plutôt exceptionnel pour ce qui concerne les métaux et les métalloïdes (hormis le cas du mercure et éventuellement de l'arsenic). Par contre, les phases gazeuses (notamment O_2 et CO_2) jouent un rôle primordial en contrôlant certains aspects de la chimie de la solution. Le gaz carbonique (CO_2) contrôle le pH par l'intermédiaire de la quantité de carbonates dissous et l'oxygène joue un rôle majeur sur l'établissement des conditions rédox, par le biais de l'équation de dissociation de l'eau (Michard 1989 et van Breukelen 2003).

Dans la pratique de la modélisation des équilibres chimiques dans la zone non saturée, il est fréquent de faire l'hypothèse que la concentration (on parle de pression partielle) de CO_2 dans le fluide du sous-sol est égale à la pression atmosphérique (environ 0.00037 bars). Mais en fait dans les sols, la présence fréquente de carbonates et la dégradation de la matière organique peuvent entraîner une production importante de CO_2 . Il en résulte souvent une pression partielle de CO_2 (pCO_2) plus importante dans le sol que la pCO_2 atmosphérique. D'après Kolher et al. (2000), on peut considérer que la pCO_2 d'un sol s'établit couramment à des valeurs comprises entre 0.05 à 0.001 bars (-1.5 à -3.0 en unités log) avec une valeur moyenne de 0.01 bars (-2.0 en unités log). A noter que dans la pratique, une manière de vérifier de manière indirecte la pression partielle de CO_2 consiste à mesurer l'alcalinité de l'eau du sous-sol, son pH, et de calculer la pCO_2 déterminée par les équilibres chimiques du système carbonaté.

4.3. PHASES SOLIDES DU SOL

La nature des phases solides du sol est déterminante pour ce qui concerne la prévision de l'atténuation des pollutions métalliques. Si les paramètres physiques du sol (porosité, perméabilité) sont pris en compte dans la modélisation des écoulements, il est en général fait peu de cas de la nature des minéraux et de la matière organique qui compose ce sol. Le Tableau 2 présente quelques-unes des principales phases impliquées dans le devenir des polluants métalliques dans le sous-sol, ainsi que les mécanismes d'atténuation auxquels elles sont associées. D'une manière générale, la présence de surfaces minérales permet la complexation de surface des métaux et facilite la précipitation d'oxydes/hydroxydes en fournissant un matériel support.

Tableau 2 – Principales phases solides impliquées dans la rétention de polluants dans le sous-sol.

Phases	Mécanismes de rétention	Commentaires
Oxydes et hydroxydes (Fer, Manganèse et Aluminium)	Complexation de surface Coprécipitation	Ces phases sont instables à pH fortement acides et basiques. Elles se trouvent souvent sous forme colloïdale ou elles-mêmes adsorbées sur d'autres minéraux
Argiles hydratées (smectites, vermiculites)	Echange cationique Complexation de surface	
Autres argiles (illites, kaolinite,)	Echange cationique Complexation de surface	Capacité d'échange cationique plus faible que les argiles hydratées (5 à 40 meq/100g au lieu de 75 à 130 meq/100g)
Carbonates	Coprécipitation	Possibilité de former des solutions solides avec certains métaux
Acides humiques et fulviques	Complexation de surface	Peuvent former des colloïdes mobiles

5. Aspects spécifiques aux polluants sélectionnés

5.1. LE CADMIUM

Le cadmium est un élément rare à la surface de la terre, dont la présence à fortes concentrations résulte de l'activité humaine, principalement de la fabrication de batteries et de certaines activités minières. Il est présent dans l'environnement sous la forme divalente Cd^{2+} . Dans les eaux douces et à $\text{pH} > 8.2$, le complexe aqueux dominant est $\text{CdCO}_3(\text{aq})$. A $\text{pH} < 8.2$, le cadmium serait majoritairement sous forme Cd^{2+} en milieu oxydant mais de fortes concentrations en chlore provoquent la formation de complexes de type CdCl_2 ou CdCl^+ . En milieu oxydant, il est également présent sous forme d'oxyde peu soluble (Monteponite, CdO). Dans des milieux réduits, il est plutôt piégé sous forme de sulfure (CdS) ou en solution solide dans la blende (ZnS) mais le chlore peut entrer en compétition avec les ions sulfures et provoquer, là encore, la formation de complexes CdCl_2 ou CdCl^+ (Gonzalez, 2001). Lorsque le pH dépasse 8.2, l'otavite (CdCO_3) va pouvoir précipiter dans des conditions de surface. L'adsorption du cadmium par des surfaces minérales concernerait donc essentiellement les solutions à pH inférieur à 8.

D'après Bolton et Evans (1996), le principal mécanisme influençant la mobilité du cadmium serait la complexation de surface. De $\text{pH} 3.5$ à $\text{pH} 7$, le substrat pédologique pour lequel le cadmium aurait le plus d'affinité serait les acides humiques. A pH supérieur à 7, le cadmium s'adsorberait préférentiellement sur des hydroxydes de fer mal cristallisés (de type ferrihydrite). Krupka et al. (1999) indiquent toutefois que la complexation du cadmium par la matière organique souffrirait de la présence de cations compétiteurs et notamment Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} . Ces auteurs reportent également une solubilité plus forte du cadmium en milieu oxydant qu'en milieu réducteur. Pour ces derniers, le cadmium serait contrôlé en milieu réducteur par la greenlockite (CdS) ou lié à de la matière organique. Pour Gonzalez (2001), la coprécipitation avec des sulfures de fer comme la pyrite serait possible en milieu réducteur, mais elle dépendrait également d'une compétition avec des ligands organiques. Le passage à des conditions oxydantes entraînerait soit la dissolution du sulfure, soit l'oxydation de la matière organique, libérant alors le cadmium. Enfin, en présence de fortes concentrations en phosphates, le cadmium pourrait précipiter sous forme de $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, une phase minérale très stable. Le même auteur fait remarquer que près de 95% du cadmium transporté par les rivières le serait sous forme particulaire, adsorbé à la surface de colloïdes minéraux et/ou organiques. Thornton et al. (2001) décrivent, pour leur part, l'atténuation de Cd par précipitation de carbonates lors de la migration de lixiviats à travers des barrières sablo-argileuses. Enfin, Chlopecka et Adriano (1997) ont étudié le piégeage du cadmium et du plomb par des zéolites, des apatites et des oxydes de fer. Ils en concluent que les trois phases sont

susceptibles de piéger des concentrations significatives, bien que l'oxyde de fer présente les plus fortes potentialités de ce point de vue.

Le diagramme de stabilité de la Figure 6 illustre les informations précédentes. Il a été réalisé à l'aide du logiciel Geochemist's Workbench (Bethke, 1998) pour une solution comprenant notamment du cadmium, du chlore (2.8 g/l). Ce diagramme permet de visualiser, en fonction du pH et de l'activité du cadmium total (noté $\text{Log} a(\text{Cd}^{++})$ sur le diagramme), les domaines où le Cd est en solution et ceux où le Cd est sous forme minérale (domaines de stabilité de l'otavite et de $\text{Pb}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$). On note que pour des valeurs élevées de pH, le cadmium aura tendance à précipiter sous forme de carbonate de Cd (otavite ; CdCO_3). Par contre, pour des valeurs de pH proches de la neutralité, il faudra des pressions partielles de CO_2 élevées pour que l'otavite précipite. Dans un système dit « ouvert », c'est à dire en communication avec l'atmosphère et dont la pression partielle en CO_2 est par conséquent de 0.00037 bars ($\text{Log } p\text{CO}_2 = -3.4$), on se trouve en dehors du champ de stabilité de l'otavite. Ce diagramme suggère donc que dans des systèmes ouverts, l'otavite contrôle la mobilité du Cd uniquement dans des eaux basiques (lixiviats alcalins de mâchefers par exemple).

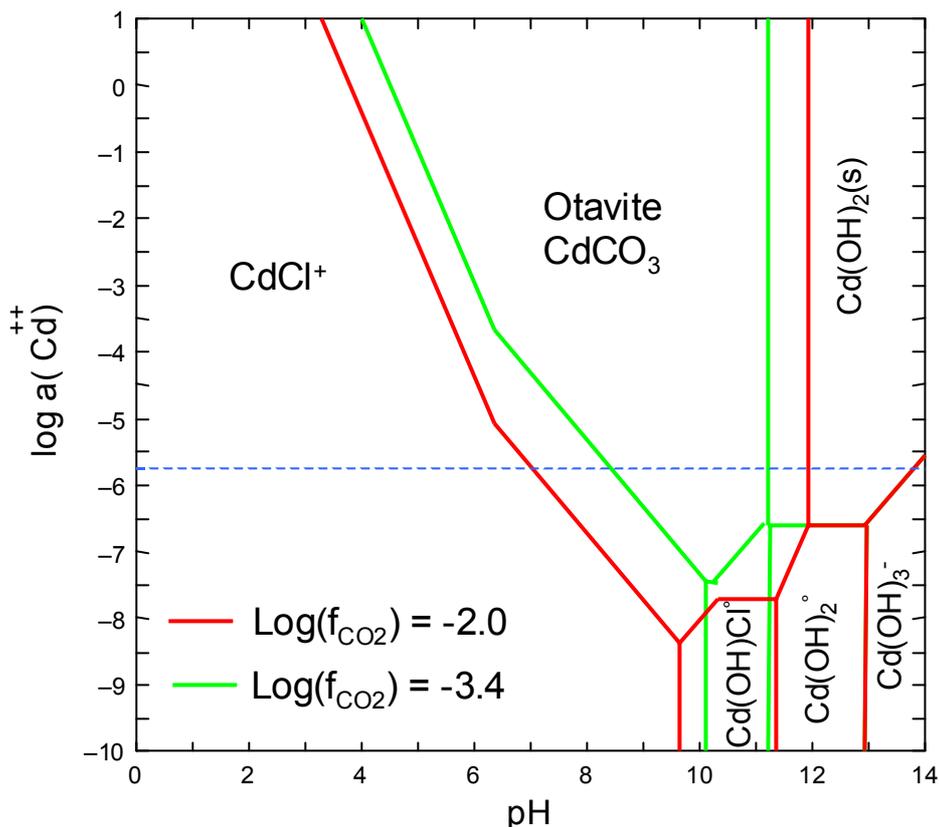


Figure 6 – Diagramme pH – $\log a(\text{Cd}^{++})$ pour le système Cd-H-O-C-Cl.

Calculs réalisés à 25°C, 1 bar, pour des concentrations en chlore de 2.8 g/l et des fugacités de CO₂ de -3.4 (unités log, conditions atmosphériques) et de -2.0 (unités log, milieu enrichi en CO₂ gazeux). La droite en tirets représente la concentration seuil de 0.2 mg/l prévu dans l'arrêté « décharge » de 1997.

5.2. LE PLOMB

Le plomb est le métal lourd le plus répandu à la surface de la terre. Il possède trois états de valence (0, +2 et +4) mais il n'est présent dans les eaux naturelles que sous sa forme divalente. Il est généralement considéré comme peu mobile dans les sols, en particulier en conditions réductrices. Mais sa solubilité peut augmenter en raison de la formation de complexes avec la matière organique. Ces complexes sont particulièrement actifs à pH neutre à acide. McBride et Henterstost (1998) suggèrent qu'à faible pH, 30 à 50% du plomb d'un sol contaminé est complexé par de la matière organique soluble. Cette proportion atteint 80 à 99% à pH neutre.

La solubilité minimale du plomb, en l'absence de matière organique et en milieu aéré, se situe entre pH 9 et pH 11 (Blanchard, 2000). Lorsque le pH dépasse 7, le plomb forme des complexes avec les carbonates dissous. Le plomb est généralement retenu dans les premiers centimètres d'un sol si celui-ci contient au moins 5% de matière organique ou un pH supérieur à 5. Le lessivage n'interviendrait que dans des conditions particulières, acides notamment. La raison de cette faible mobilité est la présence de plomb dans de nombreuses phases minérales :

- carbonates (cérusite PbCO₃ et hydrocérusite Pb₃(CO₃)₂(OH)₂)
- sulfure (galène PbS) si le milieu est réducteur
- phosphates (pyromorphite Pb₅(PO₄)₃OH et Pb₅(PO₄)₃Cl)
- sulfates (anglésite PbSO₄)
- oxydes (litharge PbO)

Les carbonates et les phosphates sont généralement considérés comme responsables de la rétention du plomb en milieu oxydé alors qu'en environnement réducteur, la galène PbS serait la forme minérale sous laquelle le plomb serait piégé. Notons encore la possibilité d'être présent sous forme de solutions solides dans le sulfate de barium, la calcite, l'hydroxylapatite et le sulfure de fer (Krupka et al., 1999).

Par ailleurs, les proportions de plomb piégé dans les sols dépendent fortement de la capacité cationique et du pH du sol (Morin et al. 2001) ce qui indique une fixation forte par le biais des phénomènes de complexation de surface et d'échange cationique. Du point de vue de l'échange cationique, le plomb montrerait plus d'affinité pour la montmorillonite que le calcium ou le potassium, par exemple. Les oxydes de fer et de manganèse seraient des substrats particulièrement favorables à la complexation du plomb dans le sol (Morin et al. 2001). En milieu oxydé, l'échange cationique et la complexation de surface seraient favorisés à bas pH dans la mesure où à pH < 6.5, la

forme dominante en solution est Pb^{2+} alors qu'à $pH > 6.5$, on observe majoritairement la formation de $PbCO_3(aq)$. L'adsorption du plomb sur des surfaces minérales concernerait donc plutôt les pH faiblement acides à neutres.

Le diagramme de stabilité de la Figure 7 illustre les informations précédentes. Il a été réalisé à l'aide du logiciel « Geochemist's Workbench ; Bethke, 1998), pour une solution contenant notamment :

- concentration en sulfates de 500 mg/l
- concentration en chlore de 2.8 g/l
- du CO_2 dissout à l'équilibre avec une fugacité de -3.4 (en unités log, conditions atmosphériques) et de -2.0 (en unités log, milieu enrichi en CO_2 gazeux)

Contrairement à la Figure 6, on voit dans la Figure 7 que la droite figurant la valeur seuil, traverse les domaines de stabilités de phases essentiellement minérales. Cela signifie que le plomb aura tendance à être immobilisé sous forme minérale entre pH 2 et pH 11, avec une concentration en plomb dissout inférieure au seuil légal. Cette observation rejoint la faible mobilité souvent constatée du plomb dans le sous-sol. Cette tendance serait amplifiée dans le cas où des ions phosphates seraient présents en solution, avec la précipitation probable de pyromorphite (Azaroual et al., 1997). Ce diagramme illustre le fait qu'une prévision de la migration du plomb qui ne ferait intervenir que de l'interaction solide/liquide instantanée et réversible, par le biais du K_d , sera extrêmement majorante et peu réaliste.

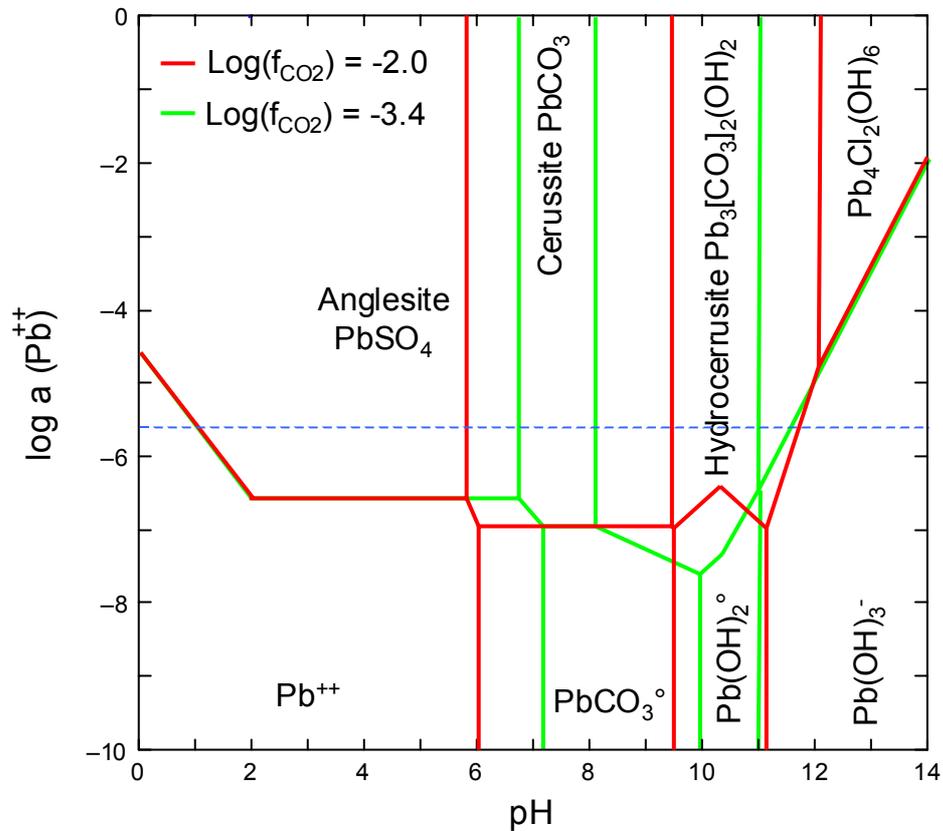


Figure 7 – Diagramme pH – $\log a(\text{Pb}^{++})$ pour le système Pd-H-O-C-S-Cl.

Calculs réalisés à 25°C, 1 bar, pour des concentrations en chlore de 2.8 g/l, en sulfate de 500 mg/l et des fugacités de CO_2 de -3.4 (unités log, conditions atmosphériques) et de -2.0 (unités log, milieu enrichi en CO_2 gazeux). La droite en tirets représente la concentration seuil de 0.5 mg/l prévue dans l'arrêté « décharge » de 1997..

5.3. L'ARSENIC

L'arsenic possède 4 degrés d'oxydation (-3, 0, 3 et 5). As(5) s'observe dans les milieux oxydés tandis qu'As(3) s'observe dans les milieux faiblement réduits et qu'As(-3) (arséniure) n'apparaît que dans les milieux fortement réducteurs.

Par rapport aux deux précédents métaux, il offre la particularité de n'être présent en solution que sous forme anionique, à l'exception des solutions très fortement acides (Azaroual et al., 1997). Sous forme As(5), l'arsenic forme en solution des complexes hydroxylés comme HAsO_4^{2-} en milieu basique et H_2AsO_4^- en milieu acide. L'arsenic trivalent est essentiellement présent en solution sous forme d'espèce neutre, HAsO_2

ou $\text{As}(\text{OH})_3$, jusqu'à pH 9. La complexation de surface, sur des oxydes de fer ou d'aluminium à pH neutre à acide, est donc plus efficace pour l'arsenic pentavalent. Les études de terrain montrent en effet qu' $\text{As}(3)$ est plus mobile qu' $\text{As}(5)$ (Laperche et al., 2003). A noter toutefois que d'autres complexes peuvent se former avec $\text{As}(5)$, par remplacement de H_2 et H par Ca , Mg et $\text{Fe}(2)$, ce qui peut conduire à des espèces neutres, donc moins susceptibles de se complexer avec une surface minérale (Nordstrom et al., 1999).

Parmi les phases minérales capables de contrôler la concentration de l'arsenic en solution, on trouve l'orpiment As_2S_3 le réalgar AsS et l'arsénopyrite FeAsS dans des environnements très réducteurs (Akai et al., 2003), et l'hydroxylapatite formant une solution solide du type $\text{Ca}_5(\text{P}, \text{As})\text{O}_3\text{Cl}$, en présence de phosphore dissout. En forte concentration et en milieu oxydant, l'arsenic peut également former des hydrates de fer, cobalt, nickel, plomb ou zinc (Azaroual et al., 1997) tels que la scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zhu et Merkel, 2001). De plus, il existe de très nombreuses études montrant les possibilités de coprécipitation de l'arsenic (Akai et al., 2003) :

- en milieu réducteur avec de la pyrite
- en milieu oxydant avec des oxydes/hydroxydes de fer principalement mais aussi de manganèse et d'aluminium.

Dans ce cas, l'oxydation de la pyrite ou la réduction de l'oxyde de fer peut avoir des conséquences dramatiques sur la libération de l'arsenic dans l'environnement (Nordstrom et al., 1999).

La complexation de surface et la coprécipitation sont les mécanismes les plus cités en ce qui concerne l'atténuation de l'arsenic (Sracek et al., 2003). La ferrihydrite serait un substrat particulièrement favorable à la rétention de l'arsenic mais sa transformation en goethite (FeOOH) avec le temps pourrait avoir le même effet que sa dissolution en milieu réducteur, libérant l'arsenic piégé. L'influence de la matière organique resterait assez limitée (Akai et al., 2003). Parmi les autres substrats minéraux pouvant complexer l'arsenic, on compte les oxydes et hydroxydes d'aluminium et de manganèse et les minéraux argileux (particulièrement l'halloysite et la chlorite).

Le fait que la complexation de surface soit le mécanisme principal de l'atténuation de l'arsenic explique pourquoi la mobilité d' $\text{As}(3)$ soit plus importante puisque $\text{As}(3)$ se présente en solution sous la forme de complexes neutres. Par contre, à l'inverse des autres métaux sous forme cationique en solution, augmenter le pH risque de provoquer la désorption de l'arsenic et être à l'origine de pollutions sérieuses (Sracek et al, 2003) puisque l'arsenic est présent sous forme anionique en solution.

La rétention de l'arsenic dans les sols souffre de la compétition avec plusieurs espèces anioniques telles que sulfates, carbonates et même silice dissoute. La présence d'ions phosphates diminue également le piégeage de l'arsenic en formant des complexes sorbés sur les mêmes sites de surface (Manning et Goldberg, 1996).

Le diagramme de stabilité pH-Eh de la Figure 8 illustre les informations précédentes. Il a été réalisé par Zhu et Merkel (2001) sur la base d'expérimentations spécifiques.

Le diagramme illustre les commentaires ci-dessus concernant la spéciation de l'arsenic et en particulier le fait que l'arsenic trivalent soit dominé jusqu'à pH 9 par un complexe neutre, ce qui explique pourquoi cette forme d'arsenic est plus mobile et subit moins les effets de la complexation de surface que l'arsenic 5. La mobilité de ce dernier est en effet limité par la présence de phases minérales comme la scorodite et $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$. De plus, l'arsenic dissout est présent sous forme de complexes anioniques H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} , ce qui permet l'adsorption de ces complexes par des surfaces minérales dans les milieux modérément acides. On note qu'un contrôle de la mobilité de l'As par des phases minérales peut également se produire dans des eaux réduites (très pauvres en oxygène) étant données la présence d'arsénopyrite mais aussi de réalgar et d'orpiment (non représentés dans le diagramme).

Il faut enfin constater que les discussions sur les domaines de stabilité des phases minérales porteuses d'arsenic continuent (Zhu et Merkel, 2001), la prise en compte de l'atténuation naturelle de cet élément dans les calculs de migration doit donc être réservée aux spécialistes de la question.

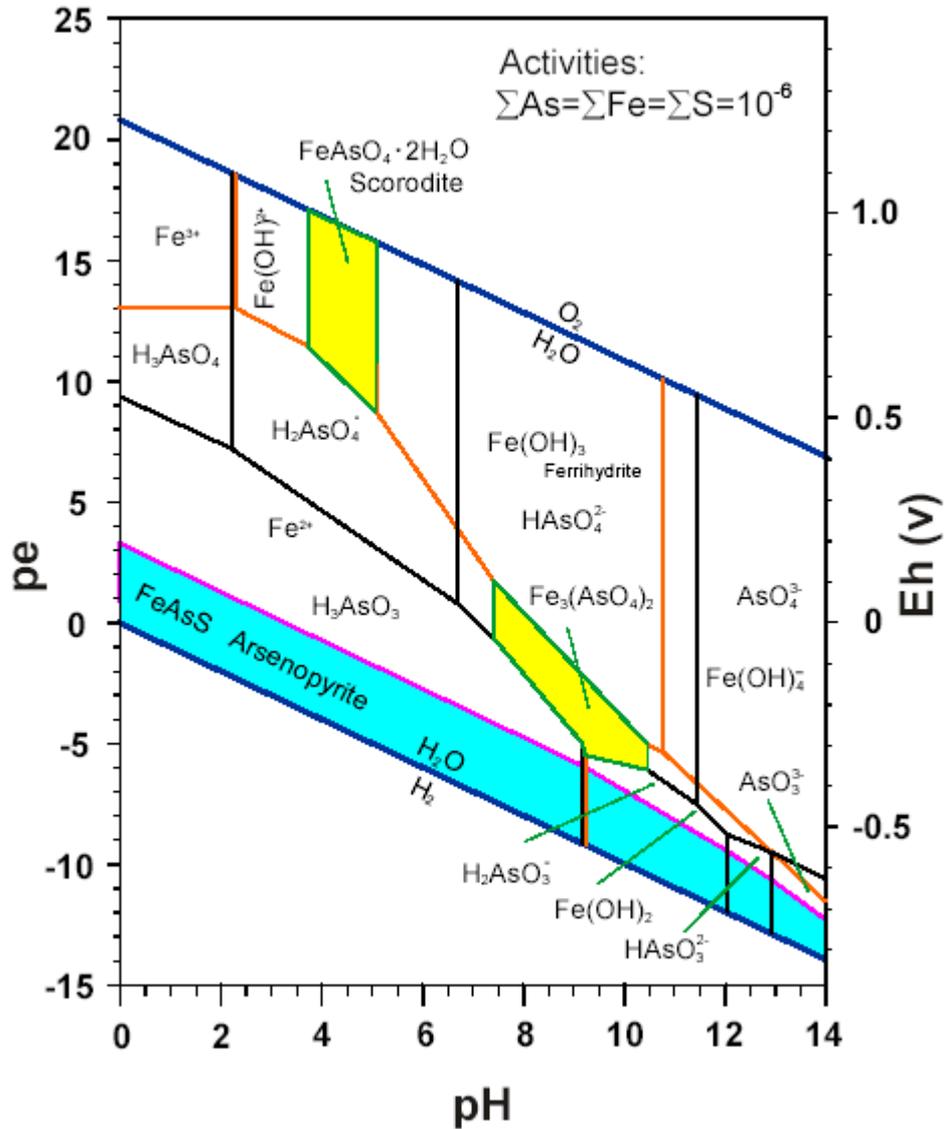


Figure 8 - Diagramme pH – Eh pour le système Fe-S-As-H-O.

Calculs réalisés à 25°C, 1 bar (Zhu et Merkel, 2001).

5.4. LE MERCURE

Cet élément possède trois degrés d'oxydation : 0, 1 et 2. En solution, il est présent sous la forme divalente ou neutre (Thomassin et Touze, 2003). Il se complexe dans les

environnements réduits avec les ions sulfures sous la forme de HgS(aq) . En milieu oxydant, il est présent sous la forme de trois complexes neutres Hg(OH)_2 , HgOHCl et HgCl_2 (Cossa et Ficht, 1999). Lorsque la concentration en chlorures augmente, apparaissent des complexes HgCl_3^- et HgCl_4^{2-} (Ullrich et al., 2001). Cet élément forme également un complexe très stable avec les groupements méthyl : CH_3HgOH . Ce complexe est particulièrement toxique (Thomassin et Touze, 2003). On le retrouve dans les eaux sous forme de CH_3HgOH ou CH_3HgCl suivant la concentration en chlore du milieu. Dans les eaux continentales de surface, la proportion de méthylmercure atteint 30% (Ullrich et al., 2001). En conditions anoxiques, la spéciation du mercure, inorganique ou méthylé, dépend de la présence d'ions sulfures. Cependant, la spéciation du mercure dans les eaux naturelles est dominée par des complexes avec la matière organique et en particulier les acides humiques, formant plus de 90% de la fraction soluble (Zhang et Lindberg 1999). Cette complexation dépend fortement des valeurs de Eh, pH et de la présence éventuelle de sulfures et de chlorures. Les ions chlorures interviennent non seulement en complexant le mercure en milieu oxydant, mais aussi en entrant en compétition avec le mercure au niveau des sites de complexation des acides humiques (Zhang et Lindberg, 1999). Cette compétition entraîne souvent des concentrations plus élevées dans les milieux anoxiques.

La chimie du mercure est complexe, rendant la prédiction du devenir de cet élément difficile à appréhender. De plus, il est présent dans l'environnement sous forme dissoute dans les eaux, sous forme minérale mais aussi sous forme gazeuse, en équilibre avec la quantité de Hg(0) dissout. Les échanges entre la phase gazeuse et la phase dissoute jouent un rôle non négligeable dans le cycle global du mercure dans l'environnement (Cossa et Ficht, 1999).

Parmi les phases minérales porteuses de mercure, on retrouve, suivant les milieux :

- le cinabre HgS , en environnement réduit, particulièrement insoluble
- la montroydite HgO , en milieu oxydant.

En milieu réducteur, le mercure peut également se substituer à différents cations dans de nombreux sulfosels, notamment au zinc dans la blende (ZnS) et au fer dans la pyrite (FeS_2). Cette substitution ne concerne que de faibles concentrations de mercure (quelques %, Azaroual et al., 1997).

D'une manière générale, le mercure s'adsorbe fortement sur les acides humiques et fulviques à bas pH. Dès que le pH atteint ou dépasse la neutralité, une partie du mercure dissout, présent sous forme de HgOH^+ , va pouvoir se complexer avec les oxydes de fer, de manganèse et les argiles (Ullrich et al., 2001).

L'adsorption du mercure sur les oxyhydroxydes et les acides humiques est le principal vecteur de transport du mercure (Cossa et Ficht, 1999).

Le diagramme de stabilité de la Figure 9 illustre les informations précédentes. Il a été réalisé à l'aide du logiciel « Geochemist's Workbench » (Bethke, 1998), pour une solution contenant une concentration en mercure de 1 mg/l, en soufre dissout de 30mg/l et en chlore dissout de 40 mg/l. Il indiquerait un contrôle total de la solubilité du

mercure par des phases minérales. En réalité, les calculs montrent que la solubilité maximale du mercure, si on considère un équilibre avec ces phases, serait de 10^{-13} moles/l. Or la concentration dans des lixiviats de décharge par exemple est en moyenne de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ moles/l. L'explication de la différence entre ces deux valeurs provient de la complexation du mercure avec des acides organiques. Cette interaction étroite entre le mercure et la matière organique rend la prédiction de son comportement extrêmement délicate.

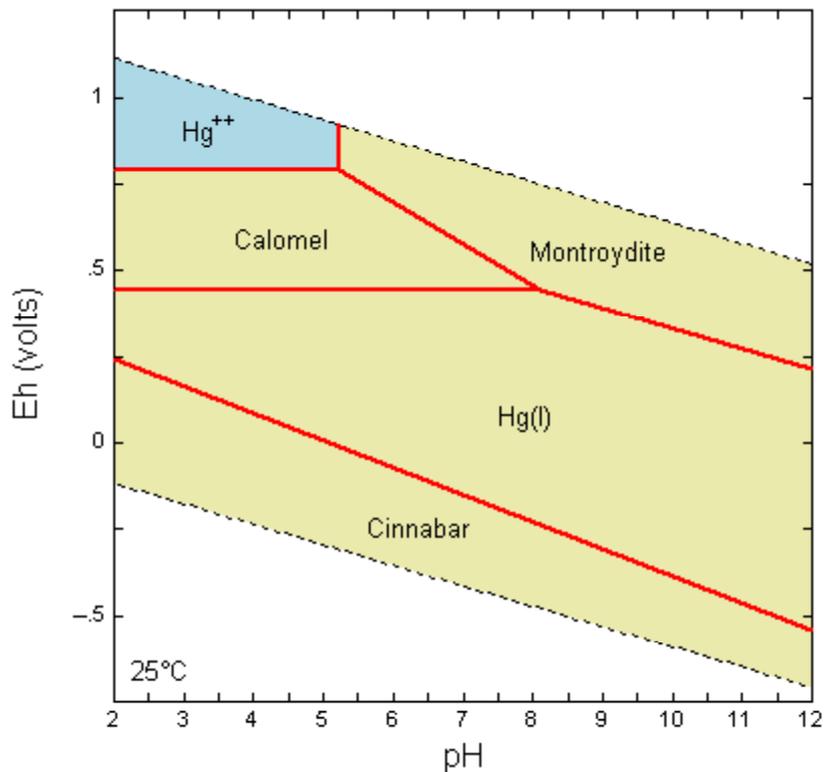


Figure 9- Diagramme pH – Eh pour le système Hg-H-O-S-Cl.

(Note : ce diagramme ne prend pas en compte la complexation du mercure avec des molécules organiques)

6. Illustration par le calcul

6.1. INTRODUCTION

Comme il a été dit dans l'introduction générale, les phénomènes d'adsorption réversible (échanges d'ions, complexation de surface, etc.) se traduisent par un « retard » de la migration du polluant métallique depuis la source vers la cible, mais pas à un véritable abattement (atténuation) des concentrations dans le long terme. Si on considère le cas simple d'une source émettant un polluant à une concentration constante, notée C_o , on définira le facteur d'atténuation, noté FA, comme étant le rapport entre cette concentration source et la concentration maximale observée au point cible :

$$FA = \frac{C_o}{C_{\max}}$$

Dans le cas du transport unidimensionnel d'un polluant avec échange d'ions, représenté le cas échéant par un coefficient K_d , le facteur d'atténuation FA sera égal à un (ç.à.d. pas d'atténuation ; voir la Figure 5). Par contre, si le polluant est impliqué dans la formation de phases minérales qui peuvent précipiter, ce facteur FA pourra être très supérieur à 1.

C'est ce qui est illustré ci-dessous à l'aide du code de calcul PHREEQC2 (Parkhurst et Appelo, 1999). Ce modèle, libre d'accès, permet de coupler le transfert (par advection et diffusion-dispersion) de polluants dissous en une dimension, avec les réactions chimiques auxquelles ils sont soumis (spéciation dans le fluide, précipitation/dissolution, complexation de surface, échange d'ions, etc.). Si l'apparition de cet outil représente une réelle avancée des dix dernières années en matière d'accès des ingénieurs et des chercheurs à la modélisation couplée transfert-chimie, il est important de noter que son utilisation nécessite une bonne compréhension des processus géochimiques pris en compte par ces codes.

6.2. INFLUENCE DE PHASES SOLIDES SUR LA MOBILITÉ DU CADMIUM

Le diagramme de stabilité de la Figure 6 suggère que la principale phase minérale pure susceptible de contribuer de manière significative à l'atténuation du cadmium est le carbonate de cadmium (otavite ; $CdCO_3$). Or, comme il a été dit dans le chapitre 3, la chimie des carbonates est fortement influencée par la pression partielle en CO_2 . Et cette pression partielle est très différente selon qu'on se trouve dans un système « ouvert » à la pression atmosphérique (cas de la zone non saturée), ou au contraire fermé (cas d'un aquifère profond).

On considère ci-dessous la migration de cadmium (concentration source : $C_0 = 1.8$ mg/l) dans une couche peu perméable (perméabilité $K = 10^{-9}$ m/s, porosité = 0.2, longueur = 5 m) et on s'intéresse à l'atténuation de la concentration en sortie de colonne par rapport à cette concentration source. A noter que pour un matériau plus perméable, les mêmes tendances seraient observées, mais les temps d'arrivée des éléments seraient plus courts. Deux systèmes sont considérés :

- un système ouvert à l'atmosphère (pression partielle de $\text{CO}_2 = 0.0003$ bars)
- un système fermé (pression partielle de CO_2 en équilibre avec une concentration en HCO_3^- de 4.7×10^{-2} mg/l).

Les Figures 10 et 11 présentent l'évolution, à 5 m de la source, de la concentration en cadmium ainsi que du rapport C_0/C , C étant la concentration en cadmium observée. On constate que dans le cas d'un système fermé, le rapport C_0/C à long terme se rapproche de 1 (FA = 1). En effet, dans le cas d'un système fermé, le pH et la pression partielle de CO_2 sont tels qu'on se trouve en dehors du domaine de stabilité de l'otavite (Figure 6). Dans le cas du système ouvert, par contre, ce facteur est d'environ 463 en raison de la précipitation d'otavite. A noter toutefois le pH élevé de la solution (9.5), calculé par le modèle. Dans des eaux dont le pH est proche de la neutralité, il est donc peu probable que l'otavite contrôle la solubilité du cadmium. Par contre, cela est tout à fait envisageable dans un lixiviat de mâchefer par exemple.

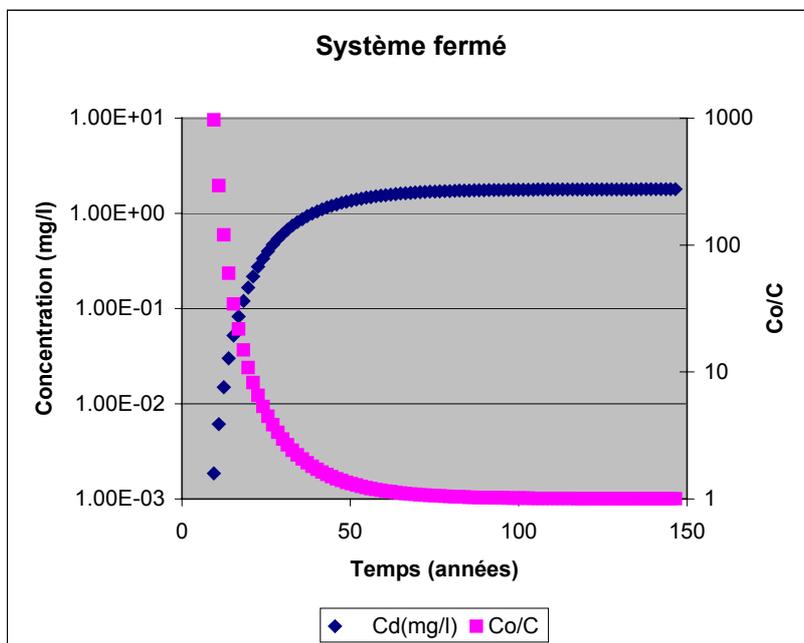


Figure 10 – Migration de Cd : évolution observée à 5 m de la source (système fermé).

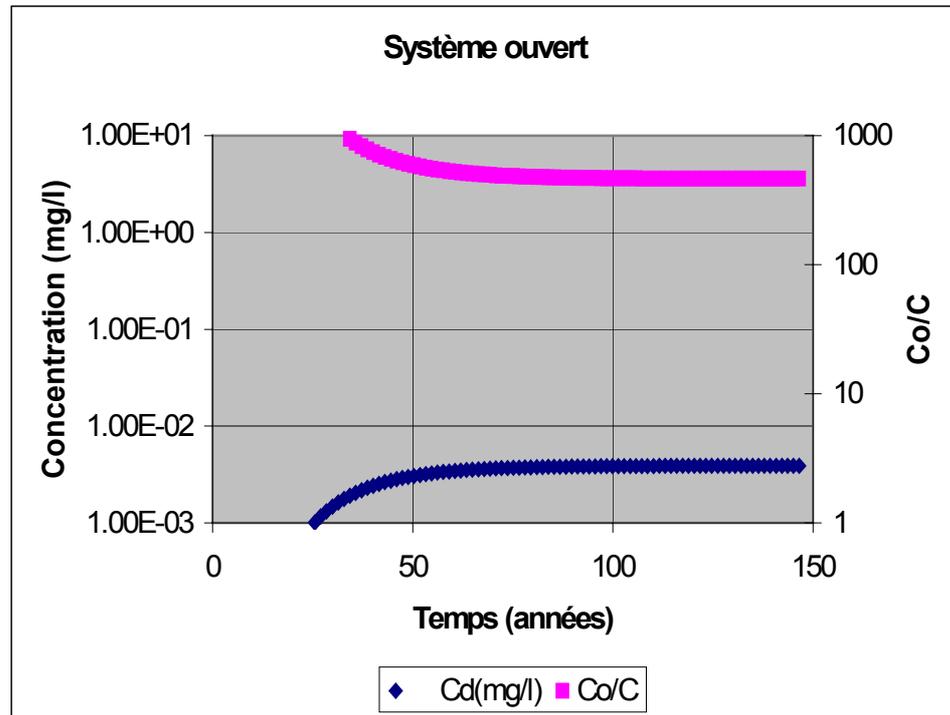


Figure 11 – Migration de Cd : évolution observée à 5 m de la source (système ouvert)

6.3. INFLUENCE DE PHASES SOLIDES SUR LA MOBILITÉ DU PLOMB

Le même calcul que précédemment est effectué pour une source émettant du plomb à une concentration $C_0 = 15 \text{ mg/l}$. Ici aussi, deux systèmes sont considérés ; l'un ouvert et l'autre fermé pour les mêmes conditions de pression partielle de CO_2 que précédemment.

Comme indiqué dans la Figure 12, pour un système fermé (milieu saturé en eau sans contact avec l'air atmosphérique) on se trouve dans le domaine de précipitation de la Cérusite (PbCO_3). Cela explique que le facteur d'atténuation de la Figure 13 soit très élevé (430).

Dans le cas d'un système ouvert à l'atmosphère (colonne non saturée en équilibre avec la pression partielle de CO_2 atmosphérique), on se trouve toujours dans la zone de stabilité de la Cérusite PbCO_3 et le facteur d'atténuation est élevé (100) bien qu'inférieur au cas précédent (Figure 13). Ces calculs montrent que dans la zone non saturée, la migration du plomb ne sera pas simplement retardée mais que le flux sera fortement atténué en raison d'une précipitation de phases minérales contenant du plomb.

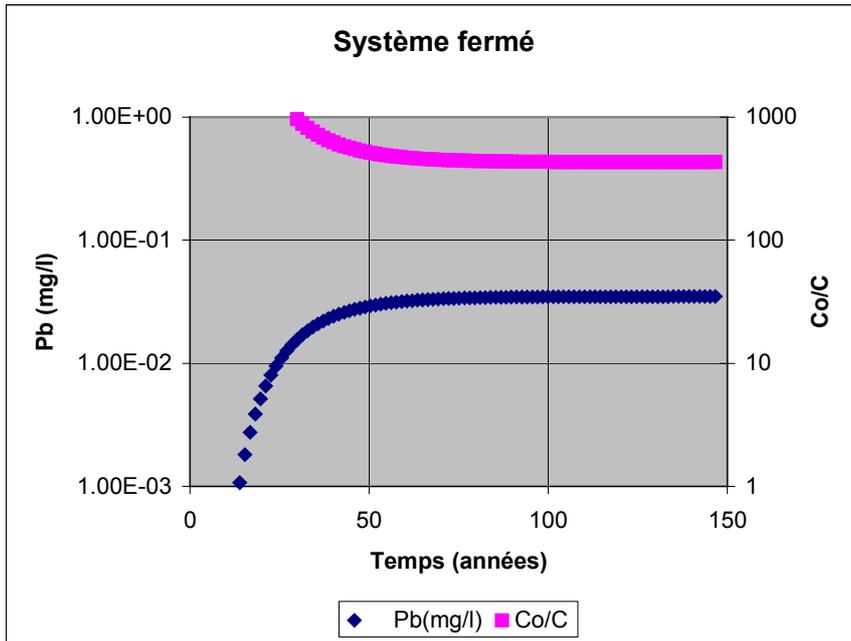


Figure 12 – Migration de Pb : évolution observée à 5 m de la source (système fermé)

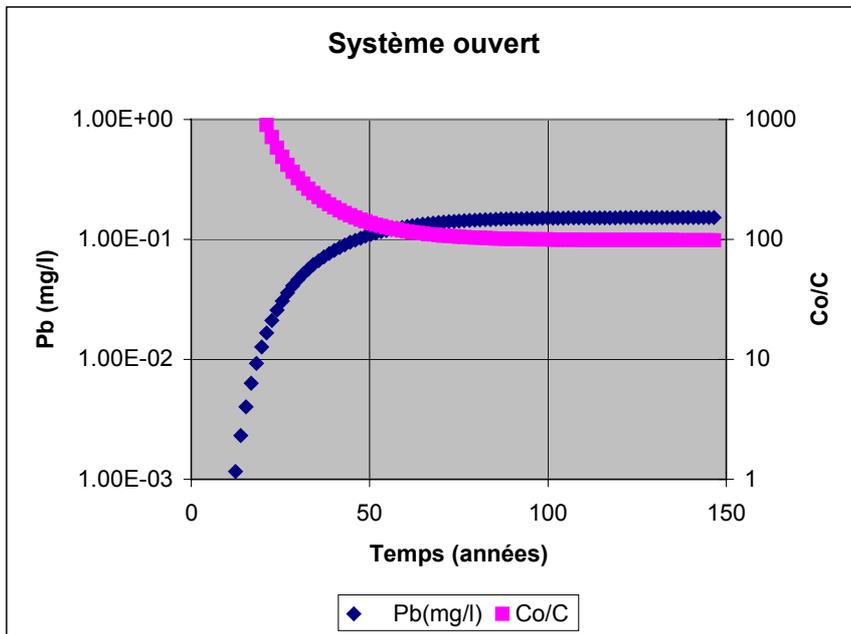


Figure 13 – Migration de Pb : évolution observée à 5 m de la source (système ouvert)

7. Conclusions

Comme il a été illustré dans ce rapport, pour ce qui concerne certains métaux lourds, une évaluation des risques de migration et d'exposition qui ferait abstraction de la précipitation potentielle sous forme minérale aboutirait nécessairement à une estimation fortement majorante du risque. C'est le cas sans équivoque pour le plomb, dont les diagrammes de stabilité montrent clairement que plusieurs phases minérales contenant cet élément (notamment les carbonates mais également les phosphates, les sulfates et les sulfures) sont susceptibles de précipiter dans de nombreux contextes géochimiques et donc de limiter sa solubilité et sa mobilité. Une approche par un coefficient de partage solide-liquide (K_d) pour décrire l'impact de cet élément n'est pas adaptée. L'approche « K_d » présente bien sûr l'avantage d'éviter de s'interroger sur le véritable mécanisme de l'interaction liquide-solide : c'est un paramètre global et empirique qui combine plusieurs mécanismes. Mais de par sa simplicité, ce paramètre néglige des mécanismes essentiels qui contribuent à une véritable atténuation du flux polluant. Son utilisation aboutit à des estimations trop pessimistes. S'il peut dans certains cas être utile pour obtenir une estimation approximative de temps de migration, le K_d n'est pas adapté à l'estimation de l'ampleur de l'impact (les niveaux de concentration prévisibles dans l'environnement).

Pour le cadmium, un contrôle de sa solubilité par l'otavite est possible, notamment dans un système ouvert (en contact avec l'air atmosphérique) et à pH élevé. Mais on peut s'attendre à ce que cet élément soit beaucoup moins atténué que le plomb. Sa chimie relativement « simple » permet d'envisager de prendre en compte sa spéciation dans le cadre d'évaluations des risques liés à sa présence dans le sous-sol.

Contrairement aux deux éléments précités (Pb, Cd), la chimie de l'arsenic et du mercure sont beaucoup plus complexes du fait de leurs différents degrés d'oxydation possibles et donc de l'influence du potentiel d'oxydo-réduction du milieu. La prise en compte quantitative des réactions d'oxydo-réduction dans les modèles prévisionnels de migration des polluants métalliques demeure encore délicate à l'heure actuelle et relève plutôt du domaine de la recherche que de la pratique « courante » des évaluations des risques. En ce qui concerne le mercure, la présence d'une phase gazeuse, de plusieurs degrés d'oxydation et d'une influence prépondérante de la matière organique rendent toute modélisation prévisionnelle très délicate. La pauvreté des bases de données thermodynamiques concernant cet élément aggrave encore le problème. Actuellement, une prise en compte de la spéciation de cet élément dans le cadre des évaluations des risques est difficilement envisageable hormis quelques cas particuliers.

Comme il a été illustré dans ce rapport, des codes dits « couplés » actuellement disponibles sur le web (en particulier le code PHREEQC) permettent, sous réserve d'une bonne compréhension des mécanismes géochimiques pris en compte dans le code de calcul et de la mesure de certains paramètres clés, d'appréhender le potentiel

de précipitation/dissolution de certaines phases métalliques contenant du plomb et du cadmium dans le sous-sol. Dans le cas d'évaluations des risques liés à la présence de ces éléments dans le sous-sol, il est recommandé de faire usage de tels codes plutôt que de coefficients de partage liquide/solide (K_d).

Références

- Akai J., Izumi K., Fukuhara H., Masuda H., Nakano S., Yoshimura T., Ohfuji H., Anawar H.M., Akai K, (2003). Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh,
- Azaroual, M., Barbier, J., Leduc, C., Piantone, P., Vieillard, Ph. (1997). Analogues naturels de déchets industriels. Phase B. Evaluation de la stabilité à long terme de déchets existants. Rapport BRGM R 39627.
- Baranger Ph. (1997). Introduction du rôle de la matière organique dans les modèles géochimiques. Etude bibliographique. Rapport BRGM N2504, 135 p.
- Bethke, C. (1998) The Geochemist's Workbench™.V3.0 : A User's Guide to Rxn, Act2, Tact, React and Gtplot. Hydrogeology Program, University of Illinois, Urbana, 184 p.
- Blanchard C. (2000). Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse, INSA Lyon, 241 p.
- Bolton K. A., Evans L. J. (1996). Capacité d'adsorption du cadmium de quelques sols de l'Ontario. Can. J. Soil Sci., 76, 183–189.
- Chlopecka A, Adriano DC, (1997). Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. The Science of the Total Environnement, 207, pp. 195-206
- Cossa D. et Ficht A. (1999). La dynamique du mercure. Programme scientifique Seine-Aval. Fascicule, N°11, Edition IFREMER, 24 p.
- Davis, J., Kent, D. (1990). Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy, Vol. 23, pp. 177-260.
- Decarreau A. (1990). Matériaux argileux : structure, propriétés et applications. SFMC, Paris, 586 p.
- Duchaufour Ph. (1991). Pédologie, sol, végétation, environnement. Ed. Masson, Paris, 289 p.
- Dzombak D., Morel F. (1990). Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide. Wiley, New York, 393 p.
- Falck W.E., Read D. (1996). CHEMVAL II A coordinated research initiative for evaluating and enhancing chemical models in radiological risk assessment. Summary report. Rapport Européen EUR 16648, 65 p.

- Glynn P.D., Reardon E.J. (1992). Solid-solution aqueous solution equilibria: thermodynamic theory and representation. *Am. J. Sci.*, 290, 164-201
- Gonzalez J.L. (2001). Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme scientifique Seine-Aval. Fascicule, N°10, Edition IFREMER, 31 p.
- Guyonnet, D. (2001). MISP_v1. Un modèle analytique pour estimer l'impact de sources de pollution sur les eaux souterraines. Rapport BRGM/RP-51039-FR.
- Kohler M., Wilpert K.W., Hildebrand E.E. (2000). The Soil Skeleton as a Source for the short-term Supply of "Basic Cations" in Forest Soils of the Black Forest (Germany). *Water Soil Air Poll*, Vol 122, 37-48.
- Krupka K.M., Kaplan D.I., Whelan G., Serne R.J., Mattigod S.V. (1999). Understanding variations in partition coefficient, K_d , values Volume II : Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium. EPA 402-R-99-004B
- L'hopitault J.C., Pommery J. (1982). Le pouvoir complexant de différentes fractions de matières humiques vis-à-vis des pesticides et des métaux. *Sciences de l'eau*, 1, 85-92
- Laperche V., Bodéan F., Dictor M.C., Baranger Ph. (2003). Guide méthodologique de l'arsenic, appliqués à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 90 p.
- Lasaga A.C. (1981). Rate laws of chemical reactions. Dans : Lasaga A.C. & Kirkpatrick R. (ed.), *Kinetic of geochemical processes*. *Reviews in Mineralogy* 8, 1-68
- Lemière, B., Seguin, J.-J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P. (2001) Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Application dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau. Documents du BRGM 300.
- MacGregor D. (2000). Possible mechanisms of natural attenuation of metal-bearing waters in soils in northern climates. *MERG Report* 2000-6, 24 p.
- Manning B.A., Goldberg S. (1996). Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 121-131.
- McBride M., Hendershot W. (1998). Soil solution speciation of lead(II): effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, Vol 62, 618-621
- Meima J.A., Comans R.N.J. (1997). Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environmental Science & Technology* 31(5), 1269-1276.
- Michard G. (1989). *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Ed. Publisud, 330 p.

Morin G., Juillot F., Ildefonse Ph., Calas G., Samama J.C., Chevallier P., Brown G.E., (2001). Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France) *American Mineralogist*, Volume 86, 92–104

Nordstrom D.K., Alpers C.N., Coston J.A., Taylor H.E., McCleskey R.B., Ball J.W., Davis J.A., Ogle S. (1999). Geochemistry, toxicity, and sorption properties of contaminated sediments and pore water in two reservoirs receiving acid mine drainage from Iron Mountain, California, in Morganwalp, D.W. and Buxton, H.T., eds., U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program-Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4018, 289-296.

Ogata, A., Banks, R. (1961) A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-A., pp. A1-A9.

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 calculation: USGS, Water-Resources investigations, Report 99-4259, 312 p.

Reardon, E. (1981). K_d 's – Can they be used to describe reversible ion sorption reactions in contaminant migration ? *Ground Water*, Vol. 19, No. 3, 279-286.

Sigg, L., Stumm, W., Behra, P. (1992). *Chimie des milieux aquatiques. Introduction à la chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Masson Editeur.

Skoog A., West D.M., Holler F.J. (1997). *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th edition. Ed. Saunders college publishing, 870 p.

Sracek O., Bhattacharya P., Jacks G., Gustafsson J.P., von Brömssen M. (2003). Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments, *Applied Geochemistry*, in press

Thomassin J.F., Touzé S. (2003). *Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments*. BRGM/RP-51890-FR, 119 p.

Thornton, S., Lerner, D., Tellam, J. (2001) – Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns : 2. Behaviour of inorganic contaminants. *Waste Management Research*, 19 :70-88.

Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A. (2001). Mercury in the aquatic environment : A review of factors affecting methylation. *Critical reviews in environmental science and technology*, 31, 241-293

van Breukelen B.M. (2003). *Natural Attenuation of Landfill Leachate: a Combined Biogeochemical Process Analysis and Microbial Ecology Approach*, PrintPartners Ipskamp, Enschede

van der Lee J. (1997). Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. ENSMP, 200 p.

van der Lee J. and De Windt L. (2000), CHESS Tutorial and Cookbook, Updated for Version 2.5, rapport ENSMP LHM/RD/00/13.

Zhang H., Lindberg S.E. (1999). Processes influencing the emission of mercury from soils : A conceptual model, Journal of geophysical research, 104, 21889-21896

Zhu Y., Merkel B.J., Stober I. & Bucher K.(2003): The Hydrogeochemistry of Arsenic in the Clara Mine, Germany. Mine Water and the Environment 22, 110-117

Zhu Y. & Merkel B. (2001): The dissolution and Solubility of Scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Evaluation and simulation with PHREEQC. Wiss. Mitt. Inst Geol.TU BAF, 18, pp. 72-87.



**Centre scientifique et technique
Service EPI**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34