

Modélisation du transfert de trois métaux Zn, Pb et Cd dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté

Laurent LASSABATÈRE*

Laboratoire central des Ponts et Chaussées,
Bouguenais, France
LSE, ENTPE, Vaulx-en-Velin, France

Lorenzo SPADINI

LGIT, Maison des Géosciences,
Saint-Martin D'Hères, France

Caroline RAPSAET

DSM/IRAMIS/SIS2M/LEEL,
Gif-sur-Yvette, France

Laureline FÉVRIER

IRSN, DEI/SECRE/LRE,
Saint-Paul-lez-Durance, France

Cécile DELOLME

Thierry WINIARSKI

LSE, ENTPE, Vaulx-en-Velin, France

Rosa GALVEZ-CLOUTIER

Département de génie civil,
Université Laval, Québec, Canada

■ RÉSUMÉ

Cette étude s'inscrit dans le contexte général de la compréhension du transfert de polluants en fond de bassin d'infiltration d'eaux pluviales. Elle porte en particulier sur le transfert de trois métaux lourds (zinc, plomb et cadmium) dans un dépôt fluvio-glaciaire servant de support à divers bassins d'infiltrations en région lyonnaise. Elle repose sur des études expérimentales précédentes, de caractérisation de la rétention et du transfert des trois métaux (zinc, plomb et cadmium) dans le dépôt, en conditions statiques (essais en réacteur fermés) et dynamiques (colonnes de laboratoire). Une analyse poussée des résultats expérimentaux et la microanalyse ont permis de proposer les mécanismes de rétention spécifiques. La modélisation numérique et l'ajustement aux données expérimentales de très bonne qualité ont permis de valider les mécanismes réactionnels proposés. D'un point de vue scientifique et méthodologique, cette étude illustre l'intérêt d'associer une étape d'observation fine à petite échelle (microanalyse) à la modélisation numérique pour aboutir à la compréhension du transfert réactif en milieux poreux à macro-échelle.

Modeling evaluation of the transfer of three metals Zn, Pb and Cd in a carbonated fluvio-glacial deposit

■ ABSTRACT

This study can be categorized within the general framework of understanding pollutant transfer mechanisms at the bottom of a stormwater infiltration basin; more specifically, it focuses on the transfer of three heavy metals (zinc, lead and cadmium) in a fluvio-glacial deposit used as a support for various infiltration basins in the Lyon metropolitan area. The approach adopted relies on previous experimental studies and involves characterizing the retention and transfer of these three metals in the deposit, under both static conditions (closed reactor tests) and dynamic conditions (laboratory columns). A rigorous analysis of experimental results as well as a microanalysis enable proposing a set of retention mechanisms specific to the material matrix under study. Numerical modeling coupled with the calibration of high-quality experimental data have led to validating the suggested reaction mechanisms. From a purely scientific and methodological standpoint, this study illustrates the benefit of associating a detailed observation stage at a small scale (i.e. microanalysis) with numerical modeling techniques in order to fully understand reactive transfers taking place within porous media.

* AUTEUR À CONTACTER :

Laurent LASSABATÈRE*
laurent.lassabatere@entpe.fr

INTRODUCTION

L'accroissement des surfaces urbaines imperméables se traduit par une augmentation des volumes d'eaux pluviales à gérer. Des techniques alternatives ont donc été développées pour assurer leur infiltration, en amont, dans des puits et bassins d'infiltration. Cependant, se pose la question du devenir des polluants transportés et des risques de dégradation de la qualité des sols sous-jacents

et des eaux souterraines [1]. C'est dans ce contexte que se sont développées diverses études sur le transfert des polluants majoritaires dans les bassins d'infiltration. En particulier, le transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) au sein d'un dépôt fluvio-glaciaire servant de support à divers bassins d'infiltration de la région lyonnaise a fait l'objet d'investigations poussées [2, 3]. Ces études ont permis de quantifier la rétention des métaux en conditions dynamiques (colonnes de laboratoire) et statiques (essais en réacteurs fermés). Cet article a pour objectif de proposer des mécanismes de rétention, suite à une analyse de ces résultats, et à l'emploi de la microanalyse (microscope électronique à balayage [MEB] et microsonde nucléaire), ainsi qu'une validation à l'aide de la modélisation numérique.

MODÉLISATION DU TRANSFERT RÉACTIF

La modélisation numérique est un outil de compréhension des mécanismes responsables du transfert réactif des solutés (polluants dissous dans l'eau). Cet outil permet de proposer des mécanismes et de quantifier leurs effets et de confronter la résultante globale aux données expérimentales. Cet outil s'appuie généralement sur l'emploi de codes d'écoulement en milieu poreux (MODFLOW, HYDRUS, etc.) et/ou de codes de transfert réactifs (PHREEQC, CHESS, etc.). Les premiers résolvent en premier lieu l'équation régissant l'écoulement (équation de Richards) pour déterminer précisément les lignes de courant en régimes permanent et transitoire, puis couplent ces données avec une description relativement simple des interactions géochimiques. Les seconds sont nettement plus sophistiqués en termes de description des phénomènes géochimiques. En revanche, ils présupposent l'écoulement connu et en règle générale permanent et uniforme ce qui nécessite de travailler en conditions d'écoulement simple : soit absence d'écoulement (réacteurs fermés) ou écoulements permanents et uniformes (colonnes de laboratoire).

La modélisation numérique du transfert réactif repose sur les concepts fondamentaux suivants. Le transfert réactif résulte des effets combinés du transport par l'eau – transport aqueux – et des mécanismes physico-chimiques. La concentration C en phase liquide (masse par unité de volume) et la teneur en soluté S en phase solide (masse de soluté retenu par unité de masse de milieu poreux) sont régies par l'équation différentielle suivante dans le cas d'un écoulement permanent, uniforme et unidirectionnel [4] :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} + Q_s = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \frac{\partial C}{\partial z} - Q_c \quad (CDE) \quad (1)$$

Q_s et Q_c correspondant à la dégradation/disparition du soluté (polluants organiques) respectivement en phase solide et en phase liquide, θ à la teneur en eau, ρ , à la densité sèche du milieu poreux, q , à la vitesse darcéenne du fluide, et D , au coefficient de dispersion hydrodynamique. Ce coefficient peut être déterminé directement à partir des caractéristiques du milieu poreux (dispersivité λ et tortuosité τ) et du soluté (coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau D_0) selon [4] :

$$D = \lambda \frac{q}{\theta} + \tau D_0 \quad (2)$$

le second terme, relatif à la diffusion moléculaire, étant souvent négligeable par rapport au premier. Dans certaines conditions (milieux hétérogènes, écoulements en conditions saturées, etc.) l'écoulement peut être fractionné. L'écoulement ne concerne alors qu'une fraction de l'eau dite mobile (f_m), le reste se divisant en une fraction immobile (f_{im}), échangeant des solutés avec la fraction mobile, et une fraction complètement isolée (f_{is}), eau dans des pores déconnectés. Les solutés sont soumis à la convection et la dispersion hydrodynamique dans l'eau mobile et diffusent à l'interface fractions mobile/immobile par diffusion moléculaire. Ils restent soumis aux réactions physico-chimiques dans les deux fractions mobile et immobile. Leur concentration est alors régie par l'équation suivante [5] :

$$MIM \begin{cases} f_m \theta \frac{\partial C_m}{\partial t} + f_{im} \theta \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_m \frac{\partial S_m}{\partial t} + \rho_{im} \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + Q_L^{\text{tot}} + Q_C^{\text{tot}} = f_m \theta D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} \\ f_{im} \theta \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_{im} \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + Q_L^{\text{im}} + Q_C^{\text{m}} = \alpha (C_m - C_{im}) \end{cases} \quad (3)$$

où « m » et « im » se réfèrent aux grandeurs dans les fractions mobiles et immobiles et α au coefficient cinétique d'échange entre fractions mobile et immobile.

Pour modéliser le transfert réactif et donc résoudre les équations différentielles (1) ou (3), il faut déterminer l'effet de la dégradation, ainsi que la relation entre la partie retenue (S) et la partie dissoute (C). Une première approche consiste à définir une simple relation empirique $S = f(C)$. Une telle fonction est dite « isotherme » car elle dépend de la température et doit être déterminée en laboratoire à température constante. Cette relation est souvent modélisée par une combinaison des isothermes de Freundlich et de Langmuir [6] :

$$S(C) = \frac{k C^\beta}{1 + \eta C^\beta} \quad (4)$$

Les paramètres k , η , β sont des paramètres de forme et permettent de définir les isothermes linéaires, de type puissance (isotherme de Freundlich) et de type saturation des sites d'adsorption (isotherme de Langmuir). Pour des mécanismes instantanés, la variation temporelle de la teneur S peut alors être directement reliée à la variation temporelle de la concentration C . Sinon, la variation temporelle de la teneur (S) est supposée directement proportionnelle à l'écart entre la teneur observée S à l'instant t et sa valeur à l'équilibre (cinétique de premier ordre) :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{dS}{dC} \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{mécanismes instantanés} \quad (5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{t_M} \left(\frac{k C^\beta}{1 + \eta C^\beta} - S \right) \quad \text{mécanismes à cinétique de premier ordre} \quad (6)$$

t_M correspondant au temps caractéristique de la cinétique chimique.

Les codes géochimiques reposent sur une approche mécaniste. Cette démarche consiste à décrire exhaustivement toutes les réactions physico-chimiques en jeu dans le milieu étudié (complexation en phase aqueuse, adsorption sur les argiles, précipitation, etc.). Les concentrations de chaque espèce i (C_i) sont quantifiées en considérant les contributions du transport aqueux, de la dispersion hydrodynamique et de l'ensemble des réactions chimiques qui la mettent en jeu. L'équation qui en résulte pour l'exemple d'un écoulement uniforme non fractionné de type « Convection Dispersion Equation » (CDE) prend alors l'expression suivante :

$$\theta \frac{\partial C_i}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_i}{\partial z} + Q_R \quad (7)$$

Les contributions Q_R des réactions chimiques sont ensuite calculées en fonction de la cinétique des réactions chimiques (instantanées ou non instantanées). Concernant l'exemple de réaction de production de l'espèce i :

$$\sum_k a_k R_k \Leftrightarrow \sum_{j \neq i} b_j P_j + b_i P_i \quad (8)$$

pour des réactions instantanées, l'état d'équilibre est instantanément atteint et toutes les activités sont alors reliées entre elles par la loi d'action de masse :

$$K_{\text{eq}} = \frac{\prod_{j \neq i} [P_j]^{b_j} [P_i]^{b_i}}{\prod_i [R_i]^{a_i}} \quad \text{mécanismes instantanés} \quad (9)$$

En toute théorie, l'équation (9) fait intervenir les activités, produits des concentrations et des coefficients d'activités. En solutions peu concentrées, les coefficients d'activités sont proches de 1. Pour les réactions à cinétique non instantanée, l'état d'avancement de la réaction ζ doit être calculé à partir du taux de progression de la réaction R en fonction des caractéristiques cinétiques de la réaction. La contribution de la réaction à la production de l'espèce i peut alors être quantifiée :

$$\frac{\partial [P_i]}{\partial t} = b_i R \quad \text{mécanismes à cinétique} \quad (10)$$

MATÉRIEL ET MÉTHODES

■ Expériences de rétention et transfert des métaux

► Matrice étudiée, solutions et procédures analytiques

La matrice réactive correspond à la fraction granulométrique < 1 cm d'un dépôt fluvio-glaciaire servant de support au bassin d'infiltration Django Reinhardt (Lyon, France). Elle se caractérise par une granulométrie bimodale, propice aux écoulements fractionnés de type eau mobile / eau immobile. D'un point de vue chimique, elle se caractérise par une forte teneur en carbonates et un pH élevé propices à la rétention des métaux (tableau 1).

tableau 1
Paramètres chimiques de
la matrice réactive.

| Paramètre | Valeur |
|---|-----------------------|
| pH | 8,65 |
| Teneur en carbonates (% g) | 25 |
| Matière organique (% g) | 0,2 |
| CEC* (mol·g ⁻¹) | 16 × 10 ⁻⁶ |
| Teneurs métalliques (mg·kg⁻¹) | |
| Calcium (Ca) | 98 000 |
| Fer (Fe) | 13 446 |
| Cadmium (Cd) | < 0,5 |
| Chrome (Cr) | 34 |
| Cuivre (Cu) | 8 |
| Nickel (Ni) | 12 |
| Plomb (Pb) | 6 |
| Zinc (Zn) | 46 |

* Capacité d'échange cationique.

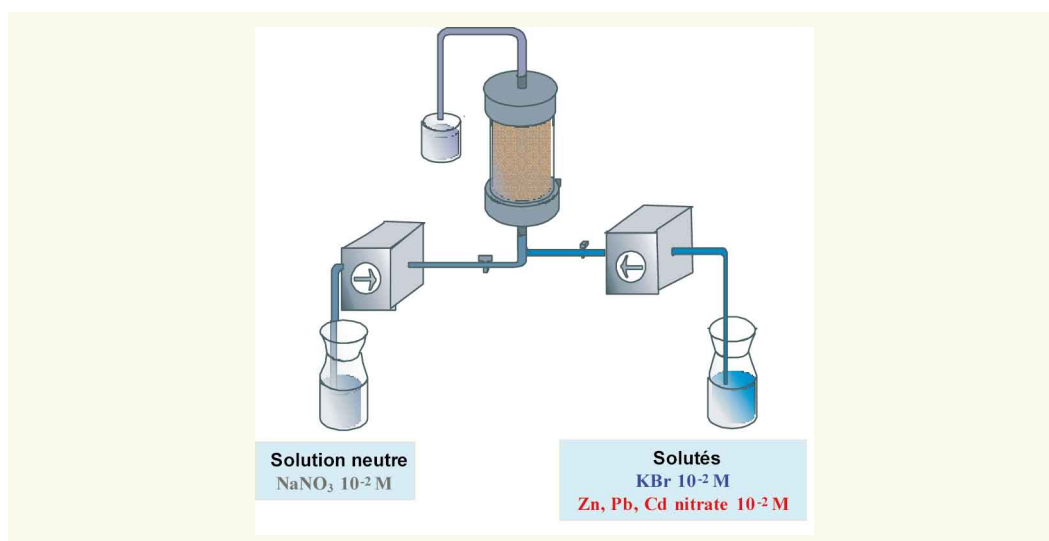
Pour cette étude, plusieurs solutions chimiques sont préparées. La solution neutre (S_0), NaNO_3 à 10^{-2} mol·L⁻¹, sert pour la saturation des colonnes et la percolation d'eau avant et après injection des solutés. La solution traçante (S_p) est une solution de KBr à 10^{-2} mol·L⁻¹ et sert pour les traçages, le traceur étant l'ion bromure (Br^-). Enfin, les métaux sont injectés sous forme de solution métallique (S_M), qui est une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) et de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) à 10^{-2} mol·L⁻¹. Les concentrations en traceur (bromure) ont été déterminées par chromatographie ionique (système DIONEX). Les concentrations métalliques ont été déterminées par spectrométrie d'adsorption atomique à flamme, après filtration à 0,45 μm et acidification (rajout de 0,5 μL de HNO_3 pur) des échantillons.

► Transfert en conditions dynamiques : colonnes de laboratoire

La matrice a été placée au sein des colonnes (10 cm de diamètre et 30 cm de hauteur) à une densité sèche de $1,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (densité comparable à la densité *in situ*). Les colonnes ont été saturées avec la solution neutre S_0 , donnant lieu à un volume de pore (volume occupé par l'eau) de l'ordre de 650 cm^3 (V_0). Les colonnes ont ensuite été soumises à la percolation des solutés de bas en haut, à débit constant, à l'aide d'une pompe péristaltique (figure 1). Un premier lot de colonne a été soumis aux injections successives d'un volume de 340 cm^3 de la solution traçante (S_T) suivi d'un volume de 3150 cm^3 de solution S_0 , au débit de $q_T = 7,45 \times 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Une seconde série a été soumise à l'injection d'un volume de 3650 cm^3 de la solution (S_M), au débit de $q_M = 7,89 \times 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. La concentration relative (C/C_0) en sortie de réacteur est ensuite déterminée en fonction du nombre de volume d'eau percolée (V/V_0) ou en fonction du temps (t).

figure 1

Essais en colonnes de laboratoire et en réacteurs fermés.



► Rétention en conditions statiques : réacteurs fermés

Des essais en réacteurs fermés ont été réalisés pour étudier la cinétique de la rétention des métaux. Le sol et la solution tri métallique ont été mélangés en réacteurs fermés dans la proportion suivante : cinq grammes de sol sec pour $7,7 \text{ cm}^3$ de solution. Ce ratio liquide solide (L/S) correspond à celui des colonnes. Les temps de contact au sein des réacteurs sont de 1 min et 6 min, 1,25 h, 6 h, 12 h et enfin tous les jours jusqu'à 5 jours.

■ Microanalyse

En fin de percolation des métaux, des échantillons de matrice contaminée ont été récupérés au sein des colonnes à l'aide d'un décarotteur. Les échantillons ont ensuite été séchés (séchage à 40°C pendant 72 h) et enduits d'une résine époxy avant découpage en lamelles avant observation au MEB et à la microsonde. Le microscope électronique est un modèle JSM Jeol 840-A muni d'un système EDS Tracor Northern TN 8502\S (département de génie géologique de l'université Laval). Le microscope électronique permet d'obtenir des images en électrons rétrodiffusés (ER), faisant apparaître en blanc les particules contaminées du fait de leur plus grande densité. La microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe [7] est située sur le centre CEA de Saclay. Elle est équipée d'un accélérateur Van de Graaff simple étage, utilisé pour produire, dans le cas de nos analyses, un faisceau de protons H^+ d'énergie 1,9 MeV. La méthode d'analyse élémentaire PIXE (Particle induced X-ray Emission) consiste à analyser le spectre X émis par les atomes composant la cible sous l'impact du faisceau de protons incidents. Cette analyse permet d'obtenir des cartographies élémentaires pour les métaux (Zn, Pb et Cd) ainsi que pour divers atomes des phases observées (C, Ca, O, etc.).

■ Analyse et modélisation numérique des courbes d'élution

› Analyse des courbes d'élution du traceur

Les courbes d'élution du traceur sont analysées par la méthode des moments et par le modèle MIM développé sur MathCad+ Professional par le LTHE (Laboratoire Transfert Hydrologie Environnement, ENSHMG, Grenoble). Ce modèle quantifie la courbe d'élution en sortie de colonne pour un signal de type créneau et pour un fractionnement de l'écoulement (équation 3). L'ajustement du modèle sur les éluions expérimentales permet de quantifier les paramètres hydrodynamiques optimaux : les différentes fractions (f_m, f_{im}, f_{is}), le coefficient cinétique d'échange de solutés (α) et la dispersivité du milieu (λ) [3]

› Modélisation du transfert réactif

La modélisation du transfert réactif est opérée avec le code de calcul PHREEQC [8]. La colonne est modélisée comme une suite de 15 couches d'épaisseurs égale ($\Delta z = 2$ cm). Chaque couche correspond à un seul réacteur en cas d'écoulement homogène et deux réacteurs en cas d'écoulement fractionné : un réacteur pour l'eau mobile et un autre pour l'eau immobile. Une fonction de transport permet de simuler la convection et la dispersion hydrodynamique, en transférant les solutions des réacteurs mobiles amont vers les réacteurs mobiles aval, ainsi que l'échange de soluté entre zones mobiles et immobiles, en mélangeant les réacteurs mobiles et immobiles de même tranche. La fonction de transport aqueux est déduite des coefficients hydrodynamiques obtenus par les traçages. PHREEQC détermine ensuite l'évolution des phases solides et de la composition des solutions dans chaque réacteur à partir des constantes d'équilibre et des cinétiques des réactions chimiques définies. La concentration modélisée en sortie correspond à la concentration du dernier réacteur associé à l'eau mobile moyennant un décalage correspondant à la moitié du temps de séjour en son sein [9]. Les essais en réacteurs fermés sont modélisés de manière identique mais avec un seul réacteur et sans écoulement.

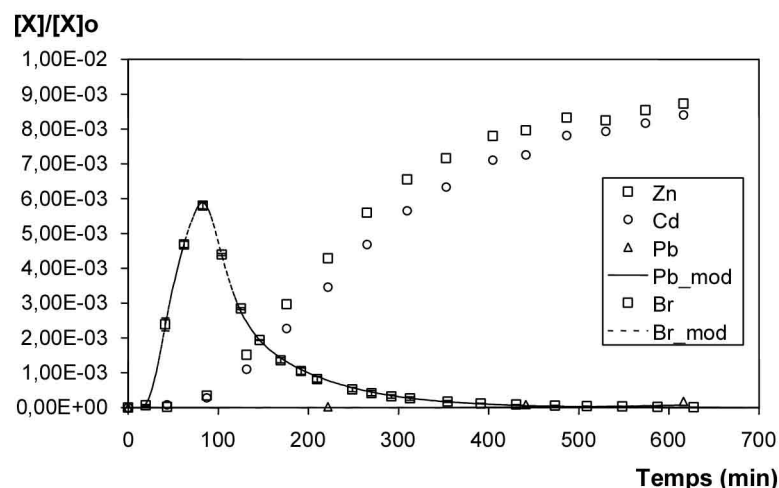
RÉSULTATS

■ Éluions et rétention des métaux en conditions dynamiques et statiques

› Éluion du traceur et écoulement au sein des colonnes

Les éluions expérimentales du traceur sont caractérisées par une certaine asymétrie et la présence d'une traînée (figure 2, Br). Ces éléments révèlent un écoulement hétérogène [10]. La modélisation avec le code MIM permet un ajustement quasi parfait des éluions expérimentales.

figure 2
Traçage (points) et
modélisation avec le code
MIM (lignes).



L'écoulement peut donc être considéré comme fractionné avec 50,1 % d'eau mobile participant à l'écoulement, 36,6 % d'eau immobile et près de 13,3 % d'eau complètement isolée (pores non connectés). Les paramètres hydrodynamiques sont présentés dans le **tableau 2**. Le fractionnement de l'écoulement peut s'expliquer par la bimodalité de la granulométrie. Celle-ci est propice à la coexistence de deux classes de taille de pores (macroporosité et microporosité) et donc à un écoulement rapide au sein de la macroporosité et à un écoulement nettement plus lent, quasi inexistant, au sein de la microporosité.

tableau 2
Fractionnement de
l'écoulement et paramètres
hydrodynamiques.

| | |
|---|-----------------------|
| Fraction d'eau mobile f_m | 50,1 % |
| Fraction d'eau immobile f_{im} | 36,6 % |
| Fraction d'eau isolée f_{is} | 13,3 % |
| Coefficient d'échange α (s^{-1}) | $2,98 \times 10^{-5}$ |
| Dispersivité λ (cm) | 2,93 |

› Éluions des métaux

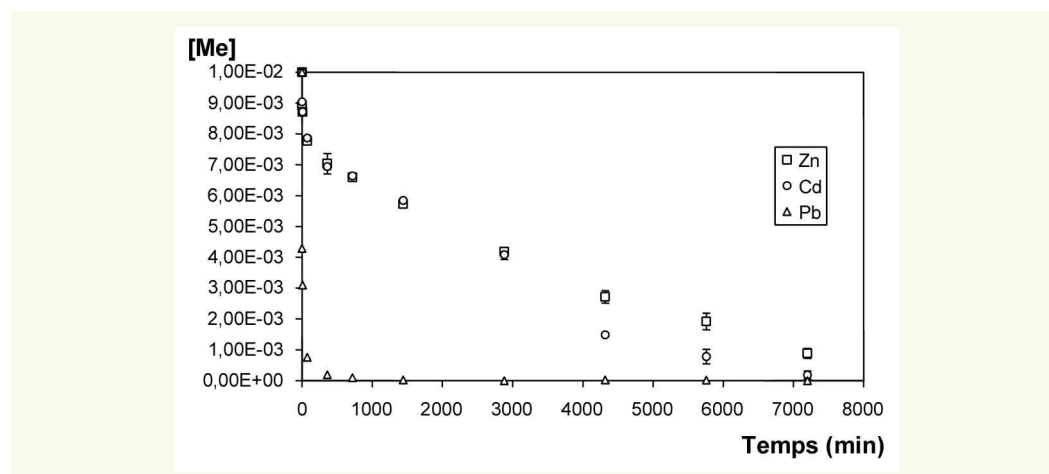
Les éluions expérimentales des métaux montrent une rétention quasi complète du plomb (Pb) et une saturation progressive de la matrice en zinc (Zn) et cadmium (Cd) (**figure 2**). En effet, en fin de percolation, les concentrations en cadmium et en zinc rejoignent les concentrations de la solution entrante ($10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ce qui signifie que le système n'est plus apte à les retenir. Autre particularité, les éluions de Zn et Cd sont comparables alors que ces deux métaux sont connus pour se comporter différemment en milieux carbonatés [11, 12].

› Rétention en conditions statiques (réacteurs fermés)

La rétention en réacteurs fermés met en évidence le caractère non instantané de la cinétique de rétention des métaux. La rétention s'effectue en plusieurs phases (**figure 3**). Une première phase quasi instantanée (moins de 1 min) permet la rétention d'approximativement 50 % de Pb, 10 % de Cd et de Zn. Ensuite, la rétention s'effectue en deux temps : baisse relativement rapide de la concentration (quelques dizaine de minutes), suivi d'une décroissance nettement plus lente. La rétention implique donc des mécanismes instantanés et des mécanismes plus lents.

Tout comme en conditions dynamiques, Pb se distingue par une rétention rapide et efficace avec une rétention quasi complète en quelques minutes. Zn et Cd se comportent de manière similaire, avec une rétention identique pour des temps inférieurs à 4000 minutes suivie d'une phase de rétention plus importante pour Cd (**figure 3**).

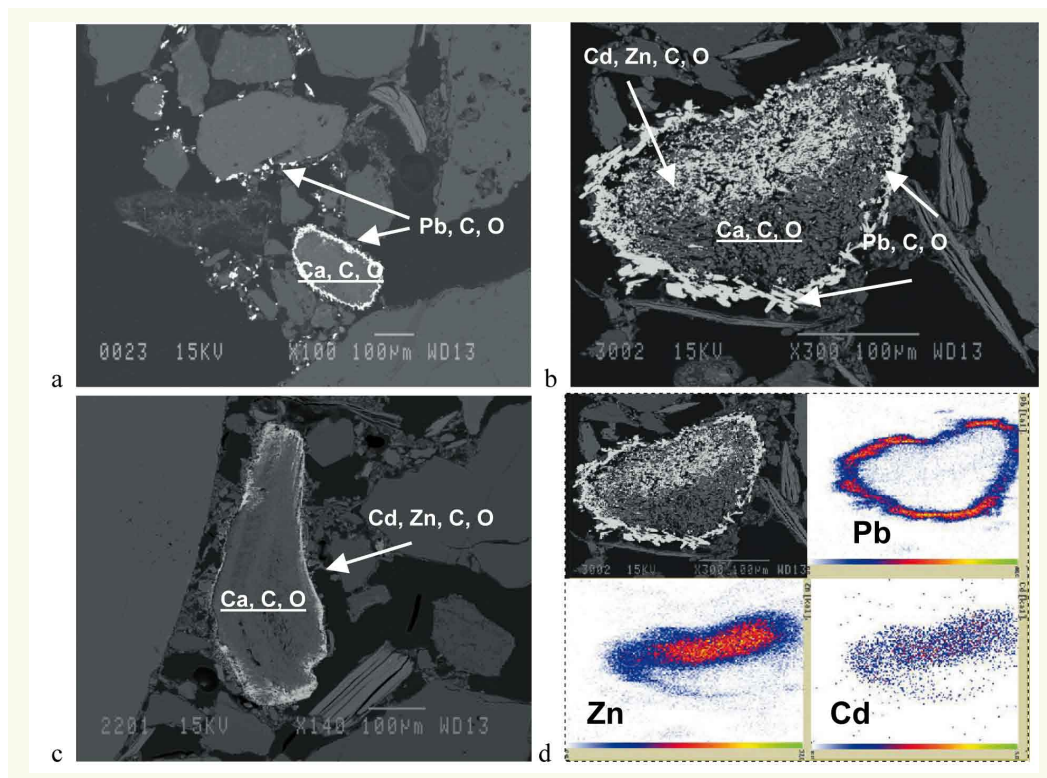
figure 3
Rétention en conditions
statiques.



■ Microanalyse

La microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB) permet de repérer les particules contaminées avec les métaux ; celles-ci apparaissent en blanc sur les images électrons rétrodiffusés (ER), du fait de leur plus grande densité. Les particules contaminées ainsi repérées à l'aide des images ER (**figure 4a-c**) sont analysées en termes de composition élémentaire à l'aide de la microsonde nucléaire (**figure 4d**).

figure 4
Images MEB des métaux
retenus dans des grains
du dépôt.



La microanalyse met en évidence l'accumulation des particules contaminées au voisinage des grains de composition élémentaire Ca, C et O -grains calcaires-, autour ou au centre même de ces grains (**figure 4a-c**). Ces grains voient ainsi un changement d'état de surface. L'accumulation des métaux se résume à ces situations, prouvant que ces grains sont les principaux responsables de leur rétention dans le milieu étudié.

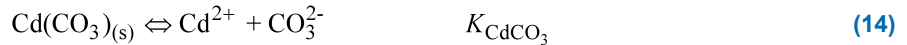
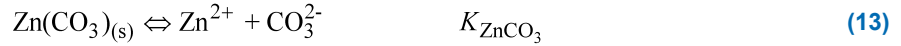
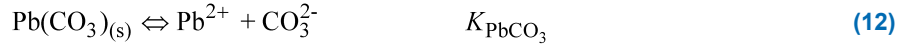
Pb forme essentiellement des bâtonnets de plomb et de composition atomique Pb, C et O (**figure 4ab**, points ou segments blancs), pointant un mécanisme de précipitation du plomb sous forme de cérusite ($PbCO_3$). Pour se former, la cérusite a besoin des ions bicarbonate (CO_3^{2-}) fournis par la dissolution des grains calcaires, ce qui explique son accumulation au voisinage des grains calcaires. A contrario, Zn et Cd ne forment jamais de phase nouvelle (absence de précipitation). Les cartographies élémentaires montrent clairement l'association Zn-Cd à l'échelle du grain (**figure 4d**). Ils restent associés soit au centre des grains (**figure 4b**) soit en périphérie (**figure 4c**). Leur co-rétention s'effectue sans modification apparente de la porosité des grains calcaires : les régions contaminées et non contaminées présentent des formes de pores identiques. Cette observation est en accord avec un mécanisme de rétention par précipitation ou complexation de surface : adsorption de Zn et Cd sur les sites d'échanges de la calcite, saturation des sites et puis contamination progressive du réseau cristallin avec remplacement du calcium par Zn et Cd [12, 14-15].

■ Modélisation du transfert des métaux

➤ Modèle proposé

Suite aux observations précédentes, la modélisation du transfert repose sur l'hypothèse de la contribution simultanée de la précipitation des métaux sous forme de carbonates, rendue possible par la

dissolution de la calcite (apport de CO_3^{2-}), et de la complexation de surface sur la calcite. La réaction de dissolution/précipitation de la calcite, et les réactions de précipitation/dissolution des carbonates de métaux sont usuellement écrites selon :



La dissolution de la calcite (équation 11) n'est pas instantanée et est supposée constituer l'étape limitante. Le taux de dissolution de la calcite par unité de surface r_f peut être calculé à partir des activités du CO_2 dissous, de l'ion H^+ et de l'eau [13] :

$$r_f = k_1 [\text{H}^+] + k_2 [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}] \quad (15)$$

La dissolution globale, pour un volume de milieu poreux unitaire, peut être déduite en multipliant le taux par unité de surface r_f par l'aire disponible pour la dissolution $[A]$. En prenant en compte les deux réactions simultanées de dissolution/précipitation de la calcite, le taux global de dissolution R_f prend l'expression suivante en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ [9] :

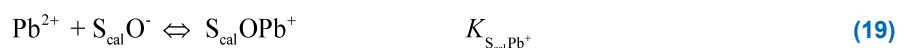
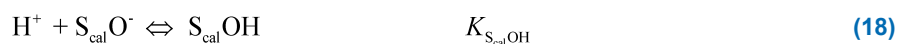
$$R_f = 10^{-3} [A] r_f \left(1 - \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{CaCO}_3}} \right) \right) \quad (16)$$

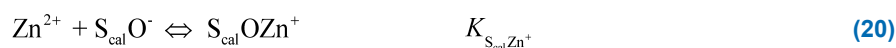
où le dernier terme représente l'écart à l'équilibre. La surface disponible pour la dissolution de la calcite peut diminuer au cours du temps. La dissolution entraîne directement une diminution de la quantité de calcite et donc de sa surface. En outre, la précipitation des métaux ayant lieu directement sur les grains de calcite peut réduire la surface disponible pour la dissolution [14]. Si l'absence de prise en considération de cette évolution interdit toute modélisation correcte des éluions expérimentales, une relation de type exponentielle convient :

$$[A] = [A]_0 e^{\beta(m-m_0)} + [A]_f \quad (17)$$

où $[A]_0$ et $[A]_0 + [A]_f$ correspondent respectivement aux aires initiale et finale, m_0 à la concentration initiale, m à la concentration de calcite et β à un facteur de forme.

La complexation de surface fait intervenir les sites associés à la calcite (S_{cal}), pouvant se protoner du fait de la fonction acido-basique $-\text{OH}$ des sites ($\text{S}_{\text{cal}}\text{OH}$). Une fois déprotonés, les sites $\text{S}_{\text{cal}}\text{O}^-$ peuvent se complexer directement avec les cations Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} . La fonction $\text{S}_{\text{cal}}\text{OH}$, initialement en équilibre avec l'eau interstitielle est une source de proton (équation 18), ce qui peut temporiser l'augmentation du pH induit par la dissolution de la calcite et donc ainsi éviter la précipitation des carbonates de Zn et Cd. Zn et Cd peuvent alors être retenus essentiellement par complexation de surface, mécanisme compatible avec une rétention quasi similaire de Zn et Cd. Les équations de complexation de surface sont les suivantes :





► Détermination des paramètres d'entrée du modèle

Les paramètres relatifs à ces équations réactionnelles doivent être déterminés. Certains paramètres peuvent être déterminés facilement. Les paramètres hydrodispersifs, relatifs au transport aqueux, sont déterminés sur la base des résultats du traçage (**tableau 2**). Les produits de solubilités des carbonates de métaux, (K_{CaCO_3} , K_{PbCO_3} , K_{ZnCO_3}), ont été considérés selon les valeurs usuelles (PHREEQC, base de données, [9]). La solubilité du carbonate de cadmium (K_{CdCO_3}) a été choisie en accord avec les fourchettes de valeurs de Stipp *et al.* [15]. La quantité de calcite initiale (m_0) est fixée par la teneur en carbonates (**tableau 1**).

tableau 3
Paramètres de
modélisation du transfert
réactif.

| Paramètre | Réacteurs | Colonnes |
|--|--------------------|---|
| Dissolution de la calcite | | |
| Teneur en calcite $[\text{Calcite}]_0$ (mol·g ⁻¹) | | $2,5 \times 10^{-3}$ |
| Surface spécifique initiale $[A]_0^s$ (cm ² ·g ⁻¹) | $1,54 \times 10^3$ | 18 |
| Surface spécifique finale $[A]_f^s$ (cm ² ·g ⁻¹) | 1,66 ^c | 0,45 |
| β | $7,75 \times 10^2$ | 10 |
| Surface moyenne $[A]^s$ (cm ² ·g ⁻¹) | 6,0 | 13,0 |
| Précipitation des métaux | | |
| K_{ZnCO_3} | | $\log(K_{\text{eq}})$ $10^{-10,0}$ |
| K_{CdCO_3} | | $10^{-11,1}$ |
| K_{PbCO_3} | | $10^{-13,1}$ |
| Sites de complexation de surface | | |
| $K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{OH}}$ | | $\log(K_{\text{eq}})/\text{concentration}$ $10^{-7,9}$ |
| Densité des sites de complexation $[\text{S}_{\text{cal}}]$ (mol·g⁻¹) | | $1,11 \times 10^{-4}$ |
| $K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{Zn}^+}$ | | 10^{-4} |
| $K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{Cd}^+}$ | | 10^{-4} |
| $K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{Pb}^+}$ | | $10^{-5,2}$ |

L'estimation des autres paramètres à l'aide d'information *a priori* est plus complexe. Ils ont été obtenus suite à une étude de sensibilité et à une démarche d'optimisation du modèle aux données expérimentales : concentrations dans le surnageant pour les essais en réacteurs fermés et courbes d'éluion pour les colonnes. Ainsi, les valeurs des paramètres liés à la dissolution de la calcite ($[A]_0$, $[A]_f$ et β) ont été obtenus par ajustement et ensuite validées par comparaisons à des données de la littérature [15]. Concernant la complexation de surface, il existe peu de données dans la littérature et chaque cas est modélisé par des données propres résultant en une grande variabilité des fourchettes de valeurs proposées [11-12, 14-15]. Les valeurs ont donc été déterminées par ajustement suite à une étude de sensibilité du modèle. Concrètement, sont ajustées la densité des sites (nombre de sites par unité de masse de calcite $[\text{S}_{\text{cal}}]$) ainsi que les constantes ($K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{Zn}^+}$, $K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{Cd}^+}$, $K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{Pb}^+}$), tout en les bornant dans des valeurs aux ordres de grandeurs usuels. La valeur de la constante $K_{\text{S}_{\text{cal}}\text{OH}}$ a été choisie de manière à permettre la coexistence de deux espèces $\text{S}_{\text{cal}}\text{O}^-$ et $\text{S}_{\text{cal}}\text{OH}$ aux pH

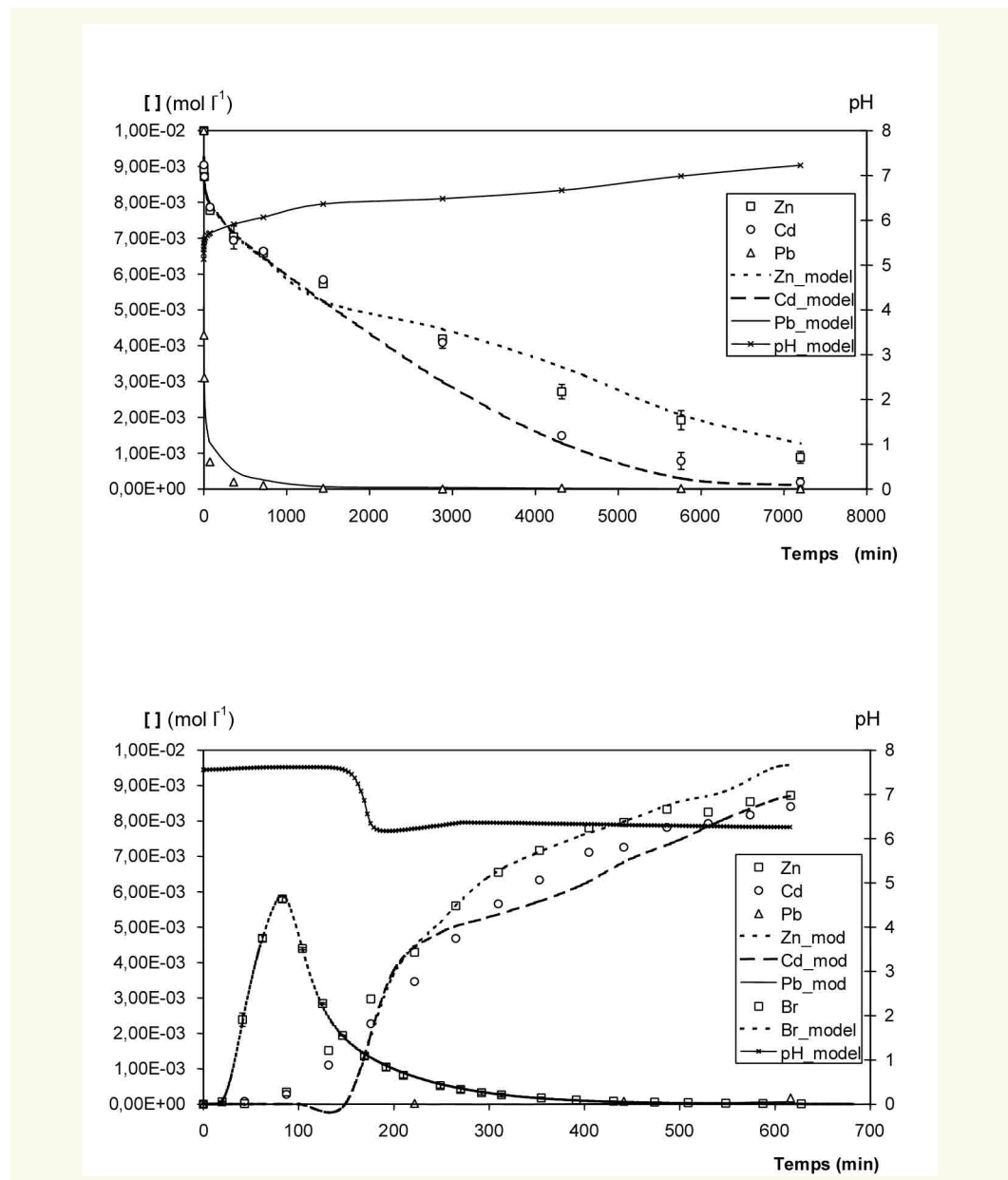
mesurés dans les systèmes (entre 6 et 8). Cette contrainte était en effet nécessaire pour conférer au site de complexation de surface le pouvoir de jouer sur le pH (en se protonant ou se déprotonant) et de limiter la précipitation de l'Otavite (CdCO_3) permettant la complexation de surface de Zn et Cd. Cela était nécessaire pour simuler correctement simultanément les données pH et les données d'éluion similaires pour Zn et Cd.

► Adéquation du modèle aux données expérimentales et discussion

L'ajustement aux données expérimentales est tout à fait satisfaisant (figure 5). En particulier, le comportement spécifique à chacun des métaux est bien retranscrit. La rétention du plomb rapide et complète en colonnes et réacteurs fermés est bien modélisée. L'association Zn et Cd en colonne, ainsi qu'en réacteurs fermés, est bien simulée. Le modèle prévoit même la séparation de Zn et Cd en réacteurs fermés lorsque le temps de contact est suffisamment long (supérieur à 2000 / 3000 minutes).

L'ajustement aux données expérimentales ne doit pas être le seul critère de validation du modèle. Il faut vérifier que les paramètres d'entrées caractéristiques des réactions chimiques et de la matrice étudiée soient les mêmes pour toutes les modélisations (colonnes et réacteurs fermés).

figure 5
Données expérimentales
et modélisation pour
les réacteurs fermés (a)
et pour les colonnes de
laboratoire (b).



Les modélisations proposées pour les essais colonnes et les réacteurs fermés reposent sur un jeu identique de constantes d'équilibres ($K_{S_{cal}OH}$, $K_{S_{cal}Zn^{2+}}$, $K_{S_{cal}Cd^{2+}}$, $K_{S_{cal}Pb^{2+}}$) et de produits de solubilité (K_{CaCO_3} , K_{PbCO_3} , K_{ZnCO_3} , K_{CdCO_3}) ainsi que sur une seule valeur de densité des sites de complexation de surface (**tableau 3**). En outre, toutes ces valeurs sont compatibles avec des valeurs usuelles. La modélisation peut donc être considérée comme valide et les mécanismes de rétention proposés comme plausibles.

Les paramètres intrinsèques et en particulier les valeurs des constantes thermodynamiques ont été gardées identiques pour les colonnes et les réacteurs fermés. La différence tient aux valeurs des paramètres relatifs à la dissolution de la calcite et en particulier du facteur de forme β (**tableau 3**). Cette différence atteste d'une réduction de la cinétique de dissolution avec le temps nettement plus importante en réacteurs fermés. Ce résultat est logique et résulte de la dépendance des processus de dissolution/précipitation vis-à-vis des conditions de contact entre les particules calcaires et les métaux qui sont directement responsables de leur dissolution. En colonnes de laboratoire, ce contact est restreint du fait de l'agencement du matériau dans le réacteur et du fractionnement de l'écoulement en zones mobiles et immobiles. Pour atteindre les particules calcaires près de la sortie des colonnes, les métaux doivent parcourir toute leur hauteur. Quant au fractionnement de l'écoulement, il restreint l'accès des métaux aux particules localisées dans les zones d'eau immobiles (accès par diffusion moléculaire, ce qui est très long). En revanche, en réacteurs fermés, le contact entre métaux et particules est instantané. Les métaux peuvent donc réagir avec toutes les particules. Cette potentialité doit favoriser à l'extrême la formation de précipités (en particulier pour le plomb) autour des grains calcaires, conduisant à un recouvrement de ces grains et donc une diminution drastique de la surface libre pour la dissolution.

CONCLUSIONS

Cet article fait suite à des études expérimentales antérieures visant à caractériser le transfert des trois métaux (Zn, Pb et Cd) au sein d'un dépôt fluvio-glaciaire pour diverses conditions hydriques et hydrauliques [3, 16]. La microanalyse et la modélisation du transfert réactif des trois métaux en conditions dynamiques (essais colonne de laboratoire) et statiques (réacteurs fermés) ont été présentées et cela a permis de proposer les mécanismes réactionnels mis en jeu. La connaissance de ces mécanismes servira de base pour une modélisation à plus grande échelle (bassin d'infiltration) et en conditions réelles.

D'un point de vue méthodologique, cette étude montre l'intérêt d'associer microanalyse et modélisation numérique. La microanalyse permet une observation poussée, nécessaire à la détermination *a priori* des mécanismes impliqués et des équations réactionnelles correspondantes. La modélisation numérique permet ensuite de quantifier l'effet de chacune des réactions et de vérifier que la prise en compte de toutes les contributions permet d'aboutir au comportement observé. L'étude des systèmes complexes requiert donc une pluralité au niveau des approches et l'association d'une étape d'observation poussée suivie d'une étape de modélisation conceptuelle et numérique.

Enfin, ce type d'approche revêt un intérêt particulier quant à la gestion des bassins d'infiltration et de la pollution en milieu urbain. La modélisation à l'échelle de l'ouvrage est un outil puissant d'aide au dimensionnement/conception et à la gestion. En terme de dimensionnement, la modélisation peut servir à prévoir l'effet de l'amendement des sols sous-jacents avec des principes actifs (carbonates) ou d'une mise en place de strates (géotextile) sur le panache de pollution en fond de bassin d'infiltration. En termes de gestion, la modélisation peut permettre de prévoir l'influence de conditions hydriques et hydrauliques sur le panache de pollution et donc de proposer des règles de gestion optimale. Enfin, ce type d'approche peut servir de manière plus générale à l'étude du transfert des polluants en sols et remblais urbains. La connaissance du comportement des polluants urbains est une étape préliminaire essentielle à la préservation de la qualité des sols et des eaux souterraines de la ville durable de demain.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 MIKKELSEN P.S., HÄFLIGER M., OCHS M., JACOBSEN P., TJELL J.C., BOLLER M., Pollution of soil and groundwater from infiltration of highly contaminated stormwater – a case study. *Water Science and Technology*, **1997**, vol. **36**, pp. 325-330.
- 2 PLASSARD F., WINIARSKI T., PETIT-RAMEL M., Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies, *Journal of Contaminant Hydrology*, **2000**, vol. **42**, pp. 99-111.
- 3 LASSABATÈRE L., WINIARSKI T., GALVEZ-CLOUTIER R., Retention of three heavy metals (Zn, Pb and Cd) in a calcareous soil controlled by the modification of flow with geotextiles, *Environmental Science and Technology*, **2004**, vol. **38**, pp. 4215-4221.
- 4 JURY W.A., ROTH K., *Transfer functions and solute movement through soil*, **1990**, Birkhäuser Ed., 226 p.
- 5 VAN GENUCHTEN M.T., WIERANGA P.J., Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions, *Soil Science Society of American Journal*, **1976**, vol. **40**, pp. 473-480.
- 6 SIMUNEK J., JARVIS N.J., VAN GENUCHTEN M. TH., GARDENAS A., Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone, *Journal of Hydrology*, **2003**, vol. **272**, pp. 14-35.
- 7 KHODJA H., BERTHOUMIEUX E., DAUDIN L., GALLIEN J.P. Nuclear Instruments and Methods in *Physics Research B*, **2001**, vol. **181**, pp. 83-86.
- 8 APPELO C.A.J., POSTMA D. *Geochemistry, groundwater and pollution*. **2005**. Balkema Publishers, Amsterdam, 649 pages.
- 9 PARKHUST D.L., APPELO C.A.J., *User's guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations*, **1999**, Water Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado, 315 pages.
- 10 SARDIN M., SCHEIWCH D., LEIJ F.J., VAN GENUCHTEN M.T., Modeling the Nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review, *Water Resource Research*, **1991**, vol. **27**, pp. 2287-2307.
- 11 STURCHIO N.C., CHIARELLO R.P., CHENG L., LYMAN P.F., BEDZYK M.J., QIAN Y., YOU H., YEE D., GEISSBUHLER P., SORENSEN L.B., LIANG Y., BAER D.R., Lead adsorption at the calcite-water interface: Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies, *Geochim. Cosmochimica Acta*, **1997**, vol. **61**, pp. 251-263.
- 12 ROUFF A.A., ELZINGA E.J., REEDER R.J. FISHER N.S., X-ray adsorption spectroscopic evidence for the formation of Pb(II) inner-sphere adsorption complexes and precipitates at the calcite-water interface, *Environmental Science Technology*, **2004**, vol. **38**, pp. 1700-1707.
- 13 PLUMMER L.N., WIGLEY T.M.L., PARKHUST D.L., The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60° and 0.0 to 1.0 atm CO₂, *American Journal of Science*, **1978**, vol. **278**, pp. 179-216.
- 14 PAPADOPOULOS P., ROWELL D.L., The reaction of cadmium with calcium carbonate surfaces, *Journal of Soil Science*, **1988**, vol. **39**, pp. 23-36.
- 15 STIPP S.L.S., PARKS G.A., NORDSTROM D.K., LECKIE J.O., Solubility-product constant and thermodynamic properties for synthetic otavite, CdCO_{3(s)}, and aqueous association constants for the Cd(II)-CO₂-H₂O system, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1992**, vol. **57**, pp. 2699-2713.
- 16 LASSABATÈRE L., WINIARSKI T., GALVEZ-CLOUTIER R., Can geotextiles modify the transfer of heavy metals transported by stormwater in infiltration basins?, *Water Science and Technology*, **2005**, vol. **51**, pp. 29-36.

