
Mise en application des outils développés dans Caphéine : Site 2 dépôt de sédiment contexte crayeux

CaPhéInE : CAractérisation des
PHEnomènes de transfert en zone
INsaturée des Eléments traces

Mars 2012

Caphéine



Ce guide a été rédigé dans le cadre du projet CaPhéInE financé par l'Ademe et réalisé en partenariat par le BRGM, l'INERIS, EDF et le CEA :



Coordinateur du projet : Valérie Guérin (BRGM)

Rédacteurs :

- Xavier COULET, Christophe TIFFREAU, Ingmar POINTEAU (CEA Cadarache, DTN/SMTM/LMTE),
- Catherine BEUCAIRE (CEA Saclay, DPC/SECR/L3MR)
-



Sommaire

1. Contexte et problématique	6
Contexte	9
Problématique	13
Limites du guide.....	14
2. Moyens mis en œuvre	14
Hydrique	14
Expérimentation.....	15
Modélisation	16
3. Résultats obtenus	17
Hydrique (calage du modèle)	17
Calage de la pluviométrie.....	17
Calage du modèle hydrodynamique :.....	22
Expérimentation (étude de la sorption du Zn et cd)	27
Caractérisation des échantillons	27
Expériences de lixiviation	29
Expériences de sorption/désorption.....	31
Modélisation (migration du Zn)	33
4. Critiques et retour d'expériences	39
5. Références	41



Illustration

Liste des figures

Figure 1 : Situation géologique du site d'Auby (image infoterre)	9
Figure 2 : Vue aérienne du site de dépôt (image google earth)	10
Figure 3 : Coupe transversale schématique du site de dépôt	11
Figure 4 : Description de la carotte prélevée sur le site d'Auby	12
Figure 5 : Piézométrie mesurée au niveau de la nappe superficielle [6].....	17
Figure 6 : Maillage 1D utilisé pour le calage du modèle hydrodynamique avec HYTEC	18
Figure 7 : Pluviométrie mesurée sur le site d'Auby entre juillet 2003 et juin 2006 []	19
Figure 8 : Représentation de l'estimation du pourcentage de pluviométrie efficace chaque mois.	20
Figure 9 : Comparaison entre la pluviométrie mensuelle et la pluviométrie efficace mensuelle estimée.	21
Figure 10 : Comparaison de la piézométrie mesurée sur le terrain et de la pluviométrie efficace estimée.	22
Figure 11 : Comparaison du résultat obtenu avec HYTEC et la piézométrie mesurée sur le site.....	23
Figure 12 : Profils de saturation en période pluvieuse (à gauche) et en période sèche (à droite).....	25
Figure 13 : Maillage 1D adapté pour comparaison avec les résultats de [1].....	26
Figure 14 : Profils de pression matricielle. A gauche : cette étude, à droite : résultats de [1]	27
Figure 15 : Sorption de Zn et Cd sur la fraction brute du sédiment d'Auby. Comparaison des isothermes expérimentales et des modélisations obtenues.	32
Figure 16 : Maillage 1D utilisé pour la rétention du zinc avec le chimie-transport.....	34
Figure 17 : Comparaison entre le profil de migration du zinc expérimental et celui simulé avec HYTEC.....	35
Figure 18 : Évolution du zinc sorbé et du zinc dissous dans le sol en fonction de la profondeur à différents temps de simulation avec rétention sur la calcite et la montmorillonite	36
Figure 19 : Évolution du zinc sorbé et du zinc dissous dans le sol en fonction de la profondeur à différents temps de simulation (rétention sur la montmorillonite uniquement).....	37

Figure 20 : Evolution de la teneur en zinc dans le sol en fonction de la profondeur, mesurée au Niton - fluorescence X (EMD/Armines).....39

Figure 21. Evolution du zinc dans le sol, modélisée par transport généralisé avec PORFLOW.39

Liste des tableaux

Tableau 1 : Données d'hydrauliques moyennes des différentes zones du site (issu de Pointeau et al., 2011) : 15

Tableau 2 : Synthèse des paramètres hydrauliques et morphologiques des couches du sol [1].....23

Tableau 3 : Synthèse des paramètres hydrauliques et morphologiques de chaque couche après correction pour le calage du modèle hydrodynamique.....24

Tableau 4 : Concentration des cations échangeables sur les fraction brutes du sédiment PZB 200.* moyenne pondérée par les fractions massiques de chaque classe granulométrique dans le sédiment.29

Tableau 5 : mesure de la CEC sur la fraction décarbonatée du sédiment PZB 200. .* moyenne pondérée par les fractions massiques de chaque classe granulométrique dans le sédiment.....29

Tableau 6 : Estimation des stocks totaux de métaux échangeables (g/kg sédiment) dans l'échantillon PZB 200. 30

Tableau 7 : Estimation des stocks totaux (g/kg sédiment) de métaux associés aux carbonates (fraction lixiviable à pH 4.00) dans l'échantillon PZB 20030

Tableau 8 : Stock total en Cd et Zn pour les deux sédiments étudiés PZB 600 et 200 et fractions estimées de métal échangeable et associé aux carbonates (lixiviable à pH 4.0). Les deux stocks étudiés n'étant pas complètement exclusifs, leur somme peut être supérieure à 100%. n.m : non mesuré.31

Tableau 9 : Ensemble des paramètres proposés pour le modèle d'échange d'ions du cadmium et du zinc sur le sédiment d'Auby.33

Tableau 10 : Concentrations des minéraux considérés dans chaque couche.....34



1. Introduction

1.1. Problématique contexte

En France, la décision d'intervenir sur un site pollué et le choix des moyens à mettre en œuvre sont fonction du contexte environnemental, de la nature de la pollution et des risques résultants pour l'Homme et les ressources en eau. Actuellement la majorité des études évaluant les risques de contamination des eaux souterraines ne prennent pas en compte la spécificité de la zone non saturée.

Dans le cas des éléments traces minéraux (ETM), les mécanismes qui contrôlent leur mobilité sont variables dans le temps et dans l'espace : ils sont fortement liés aux conditions physico-chimiques du milieu et donc à ses changements. Selon les conditions, le transfert des polluants vers les couches plus profondes et les nappes souterraines peut être facilité ou inhibé. De même, une éventuelle immobilisation des polluants dans les couches superficielles peut être réversible. Si ces mécanismes sont mal compris, le potentiel de risque d'un site peut être mésestimé.

Dans ces conditions, dans les études d'impact, on considère que la totalité des éléments lixiviables parvient à la nappe, ignorant alors le rôle potentiellement « protecteur » de la ZNS vis-à-vis des eaux souterraines, ce qui peut engendrer des travaux de réhabilitation coûteux et disproportionnés.

La compréhension des phénomènes chimiques et hydriques qui caractérisent la zone non saturée (ZNS) présente donc un grand intérêt pour appréhender plus finement le risque à plus ou moins long terme pour les eaux souterraines. L'incidence des usages actuels du site sur la capacité d'émission de contaminants de la source doit être caractérisée et complétée par une étude prenant en compte les possibles changements d'usage, et/ou les modifications physico-chimiques éventuelles ultérieures du site d'étude, qui peuvent influencer sur la mobilité des polluants. Cette anticipation requiert très généralement l'établissement de modèles de fonctionnement.

Cependant, les processus qui gouvernent le devenir des ETM en zone non saturée sont complexes et nombreux. Par conséquent, la modélisation de ces phénomènes qui permettrait d'anticiper les effets d'un changement d'usage sur la mobilité des ETM, demande l'acquisition d'un nombre suffisant de données hydriques et chimiques. Compte tenu des coûts financiers importants de leur acquisition et de leur exploitation, il convient d'être particulièrement pertinent lors de la définition des caractérisations à mettre en œuvre.

1.2. Objectifs et livrables du projet CAPHEINE

Le projet CAPHEINE vise à **mettre à disposition une méthodologie permettant de préciser les contextes (typologie des sites, polluants, géologie et hydrologie) dans lesquels il est utile de prendre en compte la zone non-saturée du site dans l'évaluation des risques pour la ressource en eau.**

Le projet a permis d'élaborer trois guides techniques qui proposent plusieurs méthodes permettant d'améliorer la connaissance du fonctionnement du système. Ainsi, les paramètres à acquérir du point de vue hydrologique et chimique et les méthodes disponibles pour acquérir ces paramètres sont détaillés dans deux guides :

- la caractérisation de la mobilité des ETM est abordée dans le guide « Caractérisation de la mobilité des ETM dans la zone non saturée du sol » (Bataillard *et al.*, 2012) ;
- pour les paramètres hydriques, on se reportera au guide « Caractérisation hydrique de la zone non saturée » (Guérin *et al.*, 2012b).

L'intégration des données obtenues dans les modèles numériques et le choix du type de modèle à privilégier pour obtenir une modélisation réaliste du fonctionnement du site sont quant à eux détaillés dans un troisième guide :

- la modélisation du transfert d'ETM est abordée dans le guide « Modélisation des écoulements et du transport des éléments traces en zone non saturée » (Boissard *et al.*, 2012).

Le programme **CAPHEINE** s'est également appuyé sur l'étude de 5 sites. Les actions mises en œuvre sur chacun des sites en rapport avec les différents guides techniques développés dans le cadre de **CAPHEINE** sont appelés « guides sites ».

La méthodologie développée s'adresse aux principaux acteurs responsables du diagnostic et de la surveillance de sites et sols pollués.

1.3. Objectifs du présent guide et place dans la méthodologie

Ce guide a pour but de détailler les investigations réalisées sur le site 1 en les replaçant dans le contexte et la problématique du site.

Le lien entre ce guide avec les guides techniques est explicité sur la Figure 1.

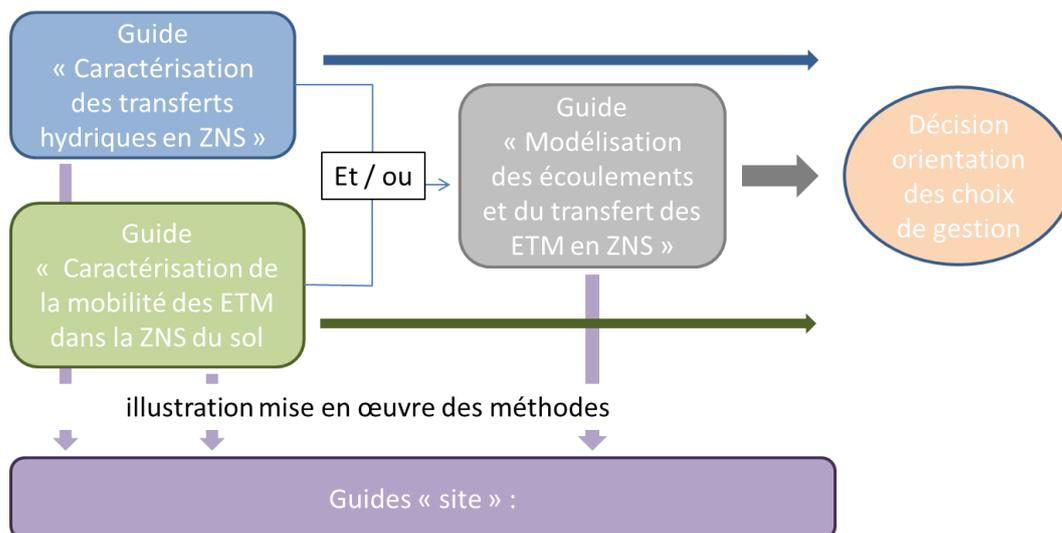


Figure 1 - Lien entre les différents guides CAPHEINE

1.4. Limites des guides sites

Les guides sites n’ont pas objet de décrire en détails toutes les actions mises en œuvre pour la gestion de ceux-ci. Ils ont pour objet d’explicitier pour le champ d’action de **CAPHEINE**, les méthodes qui ont été mises en œuvre pour répondre à la problématique, les résultats obtenus et le retour d’expérience i.e. facilité de mise en œuvre, coût et qualité de la réponse obtenue par rapport aux attentes.

2. Contexte et problématique

2.1 Contexte

Le site étudié se situe dans la région Nord-Pas-de-Calais et plus précisément sur la commune d'Auby (59), à quelques kilomètres de Douai. Au niveau du contexte géologique, ce site se trouve dans le bassin parisien (Figure 2) et plus précisément à l'intersection de trois zones géologiques :

- Une zone à sol crayeux perméable au sud-ouest,
- Une zone argilo-sableuse moins perméable au nord-est,
- Entre les deux, une zone de transition correspondant à une vallée (la vallée du courant Brunel) dans laquelle le contact entre les formations argilo-sableuses et la craie est masqué par des alluvions semi-perméables.

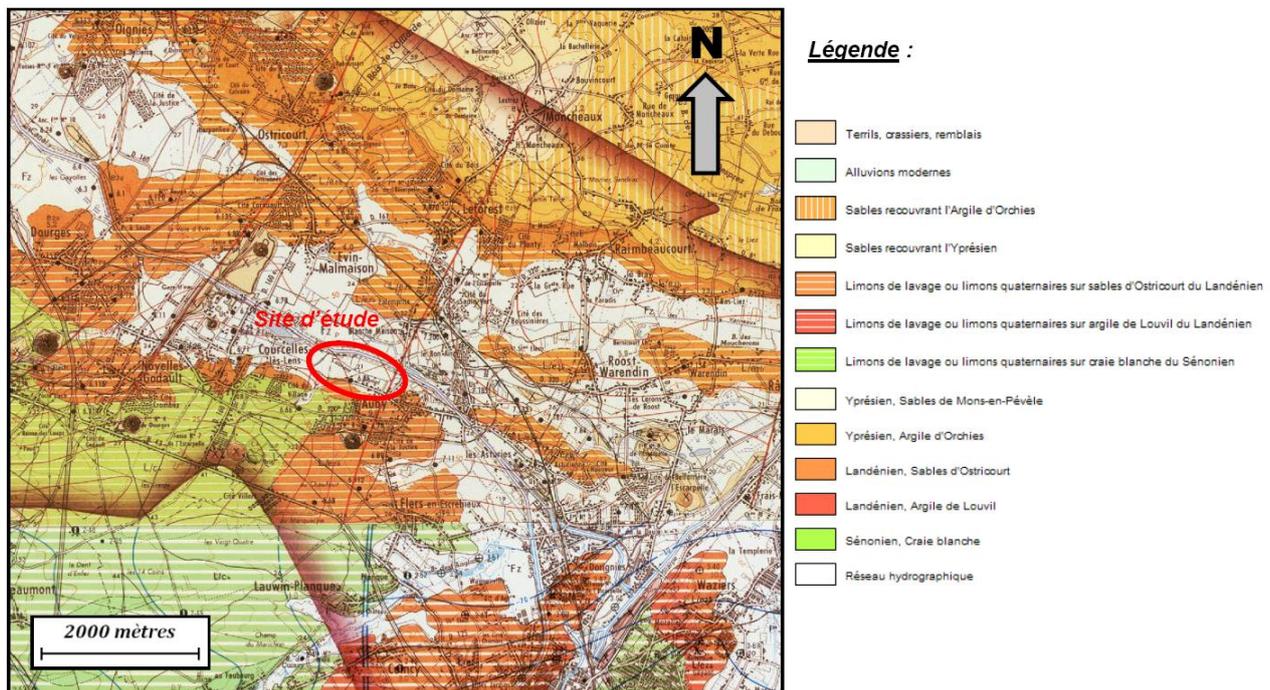


Figure 2 : Situation géologique du site d'Auby (image infoterre)

Ce terrain se situe en rive gauche du canal de la Haute-Deûle, en amont de la gare d'eau de Courcelles-lès-Lens et de l'usine MetalEurop dont les rejets ont largement influencé la qualité des boues de la gare d'eau (Figure 3). Ce site a été exploité à plusieurs reprises entre 1965 et 1976. Différents matériaux plus ou moins chargés en éléments traces (Pb, Zn, Cd et As) ont été déposés après excavation du terrain naturel et mise en place d'un merlon. L'historique connu du dépôt est le suivant :

- Entre 1965 et 1969 : mise en dépôt des matériaux faiblement contaminés issus des travaux d'élargissement du canal de la Deûle,
- Entre 1972 et 1973 : des matériaux moyennement contaminés issus de travaux d'approfondissement du canal ont été déposés sur le site,
- Entre 1975 et 1976 : suite à l'entretien de la gare d'eau de Courcelles, des boues fortement contaminées ainsi que des épaves de péniches ont été mises en dépôt.



Figure 3 : Vue aérienne du site de dépôt (image google earth)

Les matériaux ont été mis en place sur le terrain naturel argilo-sableux qui surmonte la craie du Sénonien. Celle-ci porte une nappe phréatique d'enjeu majeur puisqu'elle représente la ressource d'alimentation en eau potable de la région.

L'épaisseur de la zone insaturée est d'environ 10 mètres avec une forte stratification. En effet la présence d'une couche blanche peu perméable crée une nappe perchée (Figure 4). Celle-ci est fortement contaminée du fait qu'elle se trouve au sein de la couche de sédiment la plus superficielle qui est également la plus contaminée. Les deux nappes présentes sur le site n'ont aucune connexion hydraulique avec le canal situé juste au nord.

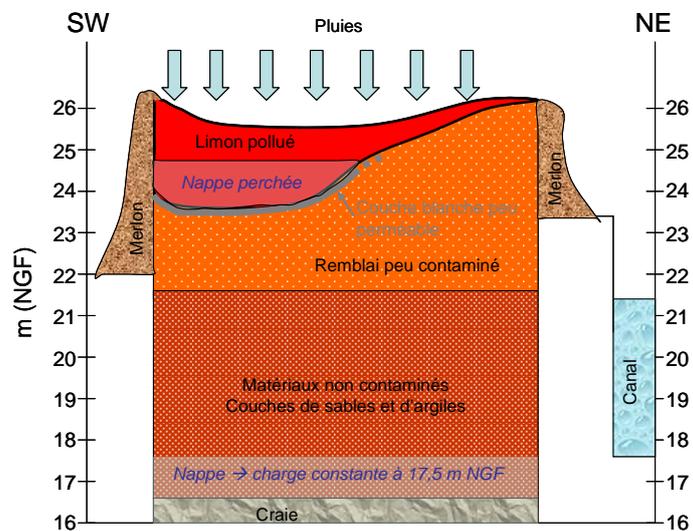


Figure 4 : Coupe transversale schématique du site de dépôt

La description d'une carotte prélevée sur le site est présentée en Figure 5 afin de visualiser les différentes couches géologiques et leurs caractéristiques.

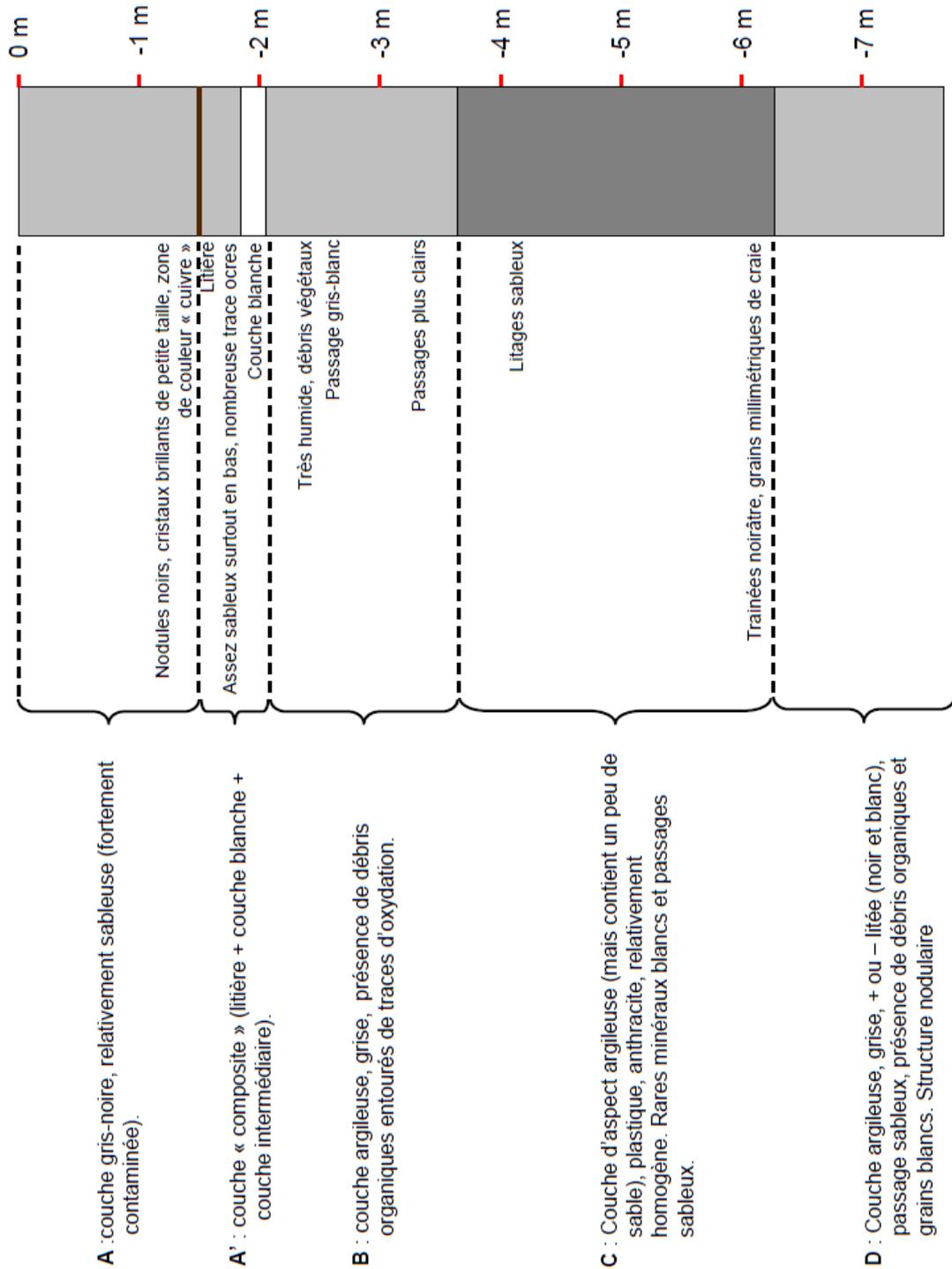


Figure 5 : Description de la carotte prélevée sur le site d'Auby

2.2 Problématique

La zone non-saturée constitue le premier encaissant de la pollution. Dans le cas d'éléments traces métalliques (ETM), les mécanismes qui contrôlent leur mobilité sont variables dans le temps et dans l'espace : ils sont fortement liés aux conditions physico-chimiques du milieu. Selon ces conditions, le transfert des polluants vers les couches plus profondes et les nappes souterraines peut être facilité ou au contraire une éventuelle immobilisation des polluants dans les couches superficielles peut être observée. Si ces mécanismes sont mal compris, le potentiel de risque d'un site peut être mal estimé. Parfois, aucune action n'est entreprise alors qu'un changement du milieu imposé par un nouvel usage du site pourrait engendrer une libération d'éléments. Au contraire il peut être décidé d'engager des travaux de réhabilitation coûteux et inutiles s'il s'avère que des mécanismes naturels sont aptes à en contrôler l'impact. Il est donc nécessaire pour cela de disposer d'outils prédictifs permettant d'évaluer les relations polluants-milieu et le transport des polluants depuis leur introduction dans la zone non saturée jusque vers la nappe, et ce dans des conditions de milieu actuelles et/ou d'évolution potentielles les plus proches possible de la réalité. En conséquence, les codes numériques de modélisation/simulation sont des outils qui sont classiquement utilisés pour des études de types prédictives (études d'impact, étude de danger, etc.) ou pour effectuer un diagnostic de site (identification de sources de polluants, reconstitution d'historiques, etc.).

Toutefois, on note un certain nombre de limitations générales dans les études de modélisation qui sont couramment effectuées :

- La ZNS n'est généralement pas prise en compte. Ceci revient à considérer que le transfert entre la surface du sol et la surface de la nappe est immédiat et que la concentration dans l'eau des pores au niveau de la zone contaminée est la concentration d'entrée dans la nappe. ;
- des hypothèses fortement simplificatrices sont considérées, tant du point de vue hydrodynamiques que du transport. Ainsi, aucune modélisation géochimique n'est généralement mise en œuvre et ce même quand une analyse des phases minérales a été réalisée. La plupart des modélisations effectuées se basent souvent sur une modélisation hydrodynamique sans prise en compte des caractéristiques des ETM. Parfois, la réactivité est abordée par une approche K_D , avec la difficulté liée au fait que ces coefficients de partage peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur en fonction des propriétés physico-chimiques du milieu, avec les incertitudes que cela entraîne sur les résultats de simulation. Des études de sensibilité sont au mieux réalisées, pour tenter d'évaluer la variabilité des résultats à ces incertitudes, en prenant différents K_D ou en considérant différentes situations (réversibilité ou non de la rétention, biodégradation).

La présente étude vise à tester les apports d'une modélisation prédictive de la migration d'un ETM – le Zn – prenant en compte d'une part la ZNS, et d'autre part sur une description géochimique du milieu et des phénomènes de migration. Nous nous intéresserons ici à la démarche de conceptualisation pour la modélisation du transfert de polluant dans le sol de ce site, en adoptant une réflexion sur l'acquisition des données pour la modélisation. Pour terminer, quelques résultats seront exposés et critiqués.

2.3 Limites du guide

Les guides sites n'ont pas objet de décrire en détails toutes les actions mises en œuvre pour la gestion de ceux-ci. Ils ont pour objet d'expliquer pour le champ d'action de Caphéine, les méthodes qui ont été mises en œuvre pour répondre à la problématique, les résultats obtenus et le retour d'expérience i.e. facilité de mise en œuvre, coût et qualité de la réponse obtenue par rapport aux attentes.

3. Moyens mis en œuvre

Hydrique

En ce qui concerne le site d'Auby, des mesures réalisées sur le terrain sont disponibles concernant les données climatiques telles que la température ou la pluviométrie grâce à l'installation de pluviomètres installés directement sur le site d'étude et mesurées à Douai (à 5 km environ d'Auby).

En ce qui concerne les propriétés hydrodynamique des différentes couches géologiques différents jeux de données ont été établis soit à partir de données issues de la littérature (jeu1), soit à partir de données acquises en laboratoire ou sur le terrain (essais Lefranc ou des mesures d'infiltration au perméamètre de Guelph, jeu 2 et 3). L'origine de ces données est synthétisée et discutée dans le document [1] et les valeurs sont reportées dans le Tableau 1 page suivante.

Par ailleurs, des piézomètres ont également été mis en place sur l'ensemble du site. La crépine de chaque piézomètre a été placée de manière à observer soit la nappe perchée, soit la nappe de la craie. Grâce à ces piézomètres, on accède à une bonne visualisation spatiale de la nappe perchée dans le sédiment contaminé mais aussi aux battements de la nappe de la craie.

Plusieurs essais de mise en place d'un modèle hydrodynamique basé sur les différents jeux de données [2, 3] ont montré qu'aucun de ces jeux ne permettait de reproduire correctement les variations piézométriques observées sur le site sans un ajustement des données. En conséquence, le modèle hydrodynamique utilisé pour les calculs de migration des TEM a été mis en place par le biais de la simulation numérique, en réalisant un ajustement des données issus du jeu 1 jusqu'à obtenir une cohérence avec les données piézométriques du site.

Paramètres	Faciès majeurs constituant le site d'étude							
	Limon	Limon argilo-sableux	Couche blanche	Remblai	Argiles sableuses	Sables argileux	Craie	
Ks (m/s)	JEU 1	1,0E-6	1,0E-6	1,0E-8	2,5E-6	2,5E-7	3,0E-8	1,0E-4
	JEU 2	5,0E-8	2,5E-7	4,7E-9	8,0E-9	2,5E-7	3,0E-8	1,0E-4
	JEU 3	5,0E-8	2,5E-7	4,7E-9	8,0E-9	2,5E-7	3,0E-8	1,0E-4
ε	JEU 1	0,42	0,42	0,45	0,45	0,45	0,45	0,30
	JEU 2	0,69	0,69	0,57	0,60	0,45	0,45	0,30
	JEU 3	0,45	0,45	0,40	0,40	0,45	0,45	0,30
Sr	JEU 1, 2, 3	0	0	0	0	0,17	0,17	0,30
Ss	JEU 1, 2, 3	1	1	1	1	1	1	1
α (m-1)*	JEU 1	2,000	2,000	1,000	1,000	3,60	3,60	3,00
	JEU 2, 3	0,218	0,218	1,187	4,115	3,60	3,60	3,00
n *	JEU 1	1,410	1,410	1,230	1,23	1,56	1,56	1,50
	JEU 2, 3	1,233	1,233	1,117	1,106	1,56	1,56	1,50

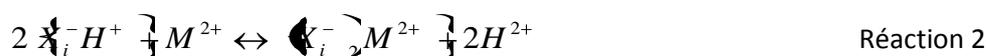
* paramètres de forme du modèle de Van Genuchten (condition de Mualem : m = 1-1/n)

Tableau 1 : Données d'hydrauliques moyennes des différentes zones du site (issu de Pointeau et al., 2011) :

3.1 Expérimentation

La sorption du Zn et du Cd sur la couche « argiles sableuses » ont été étudiées via des essais de rétention en batch, auxquels ont été appliqués de modèle d'échange d'ion [4, 5]. Le formalisme est rapidement rappelé ci-dessous. Le formalisme du modèle est brièvement rappelé ci-dessous.

Si l'on considère un site X_i^- chargé négativement, présent à la surface d'un minéral et étant en équilibre avec une solution aqueuse ne contenant que 3 cations : le proton H^+ , le cation de l'électrolyte Na^+ (i.e. NaCl comme électrolyte) et le métal trace divalent M^{2+} . Les réactions d'échange entre ces 3 cations sont décrites par les deux réactions suivantes :



En prenant comme référence le proton, les constantes d'équilibres de ces deux réactions sont décrites par les équations 1 et 2 :

$$K_{H/Na}^i = \frac{[K_i^- Na^+ \cdot H^+ \cdot f_{X^- Na} \gamma_H]}{[K_i^- H^+ \cdot Na^+ \cdot f_{X^- H} \gamma_{Na}]} \quad (1)$$

$$K_{2H/M}^i = \frac{[K_i^- M^{2+} \cdot H^+ \cdot f_{X^{2-} M} \gamma_H]}{[K_i^- H^+ \cdot M^{2+} \cdot f_{X^- H} \gamma_M]} \quad (2)$$

où i est le site d'adsorption considéré, $[]$ la concentration de l'espèce en solution ou adsorbée à la surface du solide, f et γ sont les activités respectives des espèces adsorbées et en solution. Les coefficients d'activités des espèces adsorbées n'étant pas connus, nous considérerons dans la suite que les rapports de ces coefficients sont constants. Nous travaillerons alors avec des constantes apparentes, appelés constantes de sélectivité K^* définies selon les équations 3 et 4.

$$*K_{H/Na}^i = \frac{[K_i^- Na^+ \cdot H^+ \gamma_H]}{[K_i^- H^+ \cdot Na^+ \gamma_{Na}]} \quad (3)$$

$$*K_{2H/M}^i = \frac{[K_i^- M^{2+} \cdot H^+ \cdot \gamma_H]}{[K_i^- H^+ \cdot M^{2+} \gamma_M]} \quad (4)$$

Pour le site X_i^- , ayant une capacité d'échange cationique notée CEC_i , nous pouvons écrire :

$$CEC_i = [K_i^- H^+] + [K_i^- Na^+] + 2 \cdot [X_i^-]_2 M^{2+} \quad (5)$$

3.2 Modélisation

Comme indiqué précédemment, plusieurs approches de modélisation sont possibles afin de représenter le transfert des métaux dans la zone non-saturée. Dans notre cas, la modélisation couplant chimie-transport a été mise en œuvre avec l'aide du code HYTEC. Les éléments toxiques présents dans le sédiment pollué sont majoritairement le zinc (Zn), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'arsenic (As), cependant les essais de modélisation réalisés ont uniquement porté sur le zinc puisque nous disposons pour cet élément à la fois de données thermodynamiques de spéciation complètes, de valeurs de coefficients de distribution (K_d) mesurés expérimentalement et d'un profil de concentration totale (sous forme solide ou dissoute) dans la partie polluée du sol.



4. Résultats obtenus

4.1 Hydrique (calage du modèle)

Calage de la pluviométrie

Le calage du modèle hydrodynamique à été réalisé en 1D à l'aide du code de calcul chimie-transport HYTEC dans le but d'intégrer ensuite la sorption du zinc avec la théorie d'échangeur d'ions. Le but de ce calage est de reproduire les données piézométriques au niveau de la nappe perchée acquises sur le terrain entre février 2003 et novembre 2006 (Figure 6). Ces données sont issues du document [6].

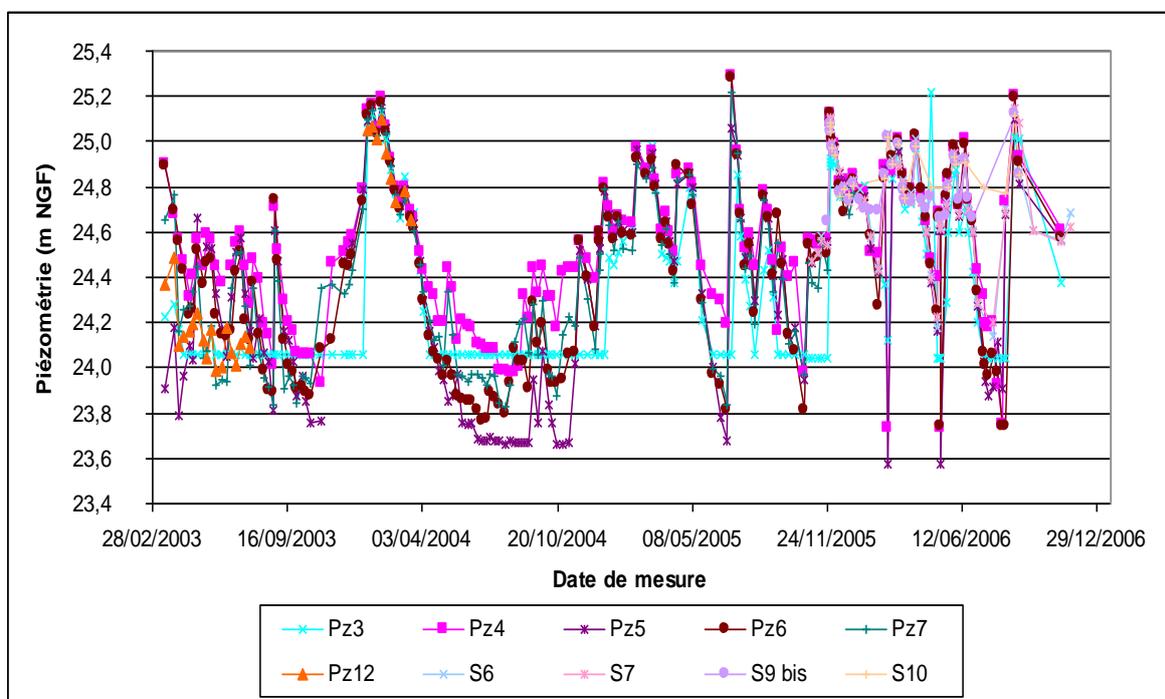


Figure 6 : Piézométrie mesurée au niveau de la nappe superficielle [6]

Le maillage utilisé pour le calage du modèle hydrodynamique a été construit à partir du sondage PzB qui se trouve à proximité du piézomètre Pz5 qui est le piézomètre de référence pour le calage du modèle hydrodynamique. Ce maillage est réalisé de manière à prendre en compte la configuration des couches observées sur le terrain mais aussi la vitesse des phénomènes. Pour cela, la taille des mailles a été adaptée. Au final, sept couches majeures ont été recensées sur l'ensemble du profil et nous avons choisi des mailles de 1 m de large sur 5 cm de haut (Figure 7). Le domaine ainsi maillé comporte 200 éléments et 402 nœuds.

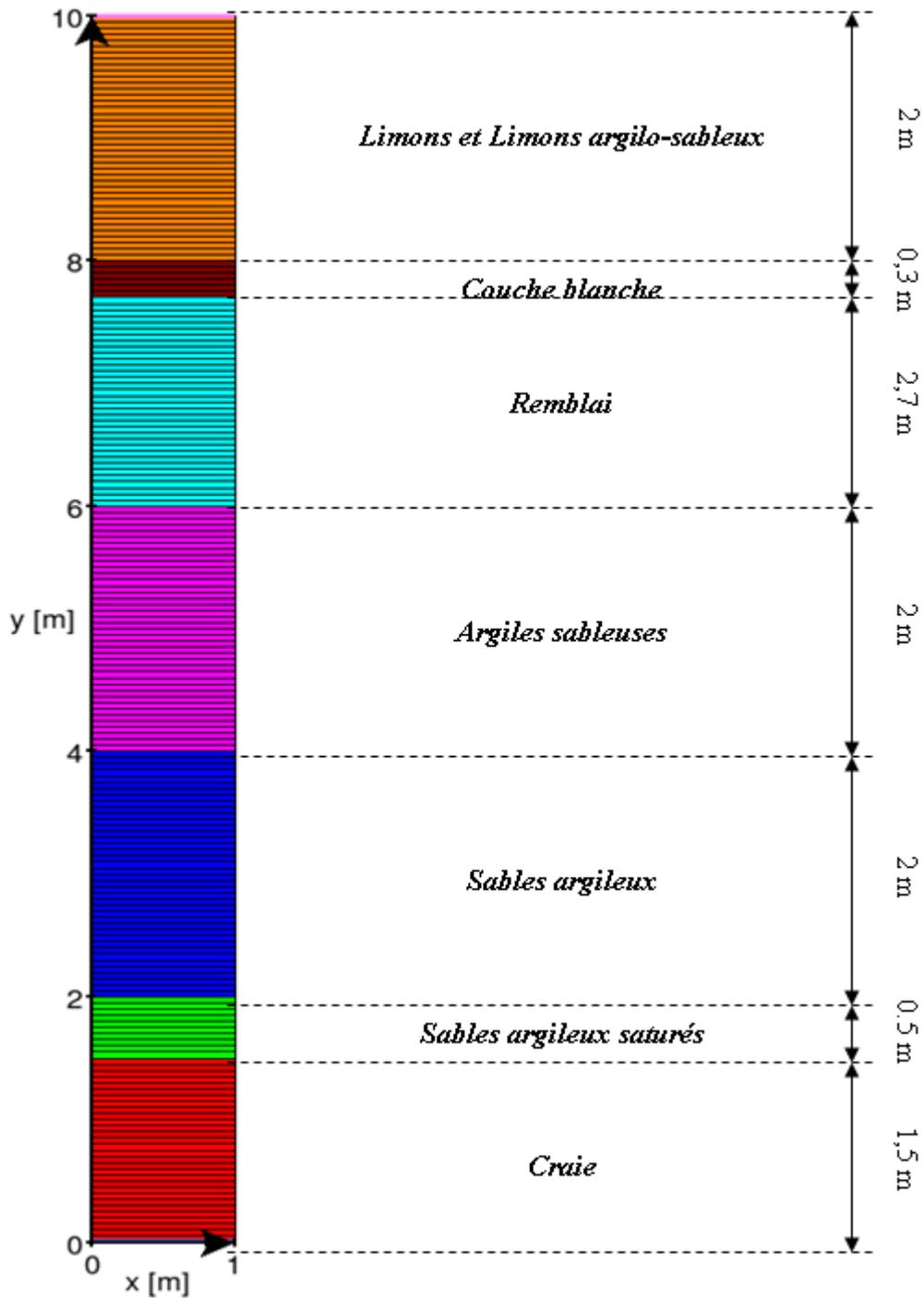


Figure 7 : Maillage 1D utilisé pour le calage du modèle hydrodynamique avec HYTEC

Pour reproduire la piézométrie de la nappe superficielle, il est nécessaire de disposer des données concernant le flux d'eau pénétrant dans le sol. Pour cela des données concernant la pluviométrie sont

disponibles [6]. Celle-ci a été mesurée à l'aide d'un pluviomètre installé directement sur le site entre juillet 2003 et décembre 2006 (Figure 8).

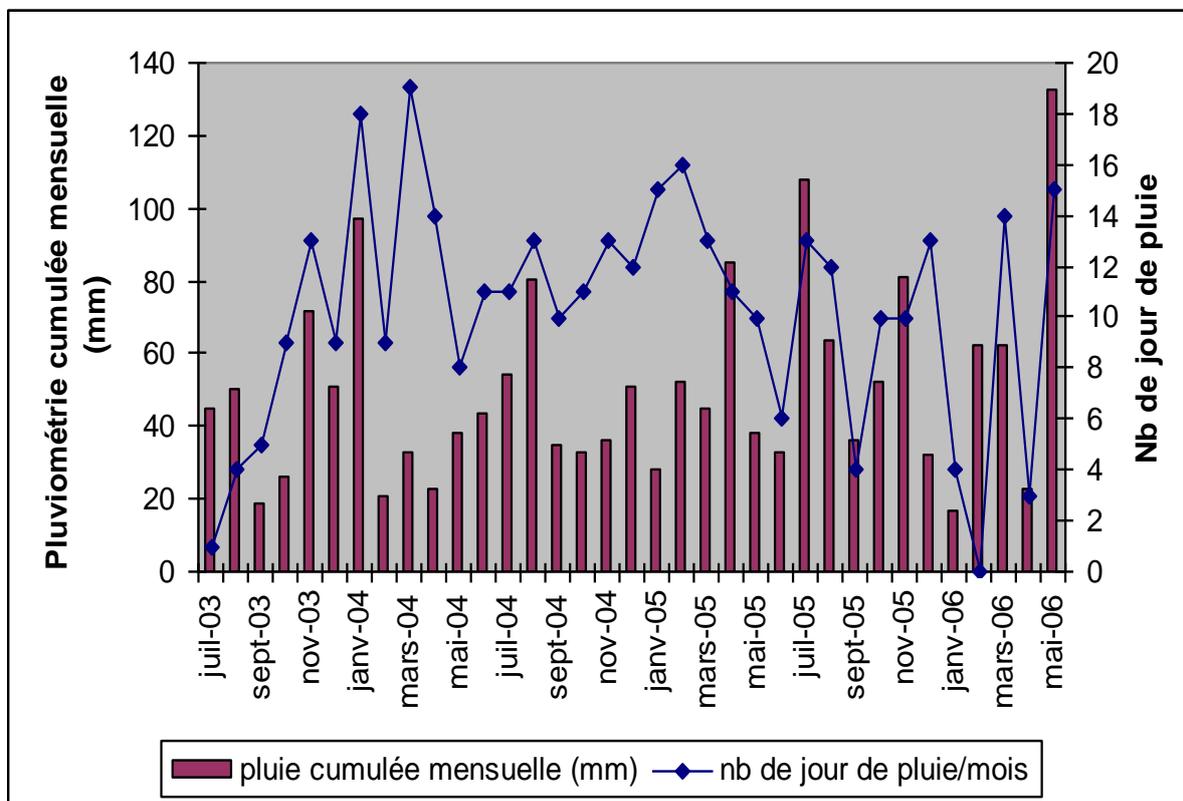


Figure 8 : Pluviométrie mesurée sur le site d'Auby entre juillet 2003 et juin 2006 []

Cependant il faut tenir compte du fait que toute l'eau provenant de la pluie ne s'infiltré pas dans le sol, une partie est évacuée par ruissellement mais aussi par évapotranspiration (quantité d'eau transférée du sol vers l'atmosphère par l'évaporation au niveau du sol et par la transpiration des plantes). Dans le document [6], il est mentionné que « la pluviométrie moyenne sur la zone d'étude est de 680 mm par an, avec une pluviométrie efficace de 180 mm en moyenne (calculée à la station de Lille Lesquin) ». La pluviométrie efficace étant la quantité d'eau apportée par la pluie qui s'infiltré dans le sol pour alimenter la nappe phréatique, nous avons ainsi le flux d'eau annuel entrant dans le système qui est environ égal à 25 % de la pluviométrie. Dans les modèles il a été choisi d'intégrer ce flux d'eau entrant avec une valeur mensuelle variable.

A partir des valeurs de pluviométrie et le pourcentage de celle-ci s'infiltrant réellement dans le sol pour alimenter la nappe, on dispose d'une bonne estimation de la pluviométrie efficace chaque mois. Cependant il faut également tenir compte du fait qu'en période estivale, la pluviométrie efficace est moins importante qu'en période hivernale car la température est plus élevée et le rayonnement solaire plus important, ce qui entraîne une évapotranspiration plus importante l'été que l'hiver. Le pourcentage de la



pluviométrie efficace par rapport à la pluie va donc varier en fonction de la saison. N'ayant pas d'informations disponibles sur la pluviométrie efficace mensuelle de la région, nous avons donc estimé que le mois le plus sec était le mois de juillet avec un pourcentage de pluviométrie efficace égal à 5% de la pluie et le mois le plus humide était le mois de janvier avec un pourcentage de 45 % (Figure 9). Pour les autres mois, nous avons pris une valeur moyenne (courbe bleue) suivant une courbe sinusoïdale (courbe rouge) :

- Février et décembre : 43%
- Mars et novembre : 35%
- Avril et octobre : 25%
- Mai et septembre : 15%
- Juin et août : 7%

À l'année nous obtenons bien une pluviométrie efficace égale à 25% de la pluie.

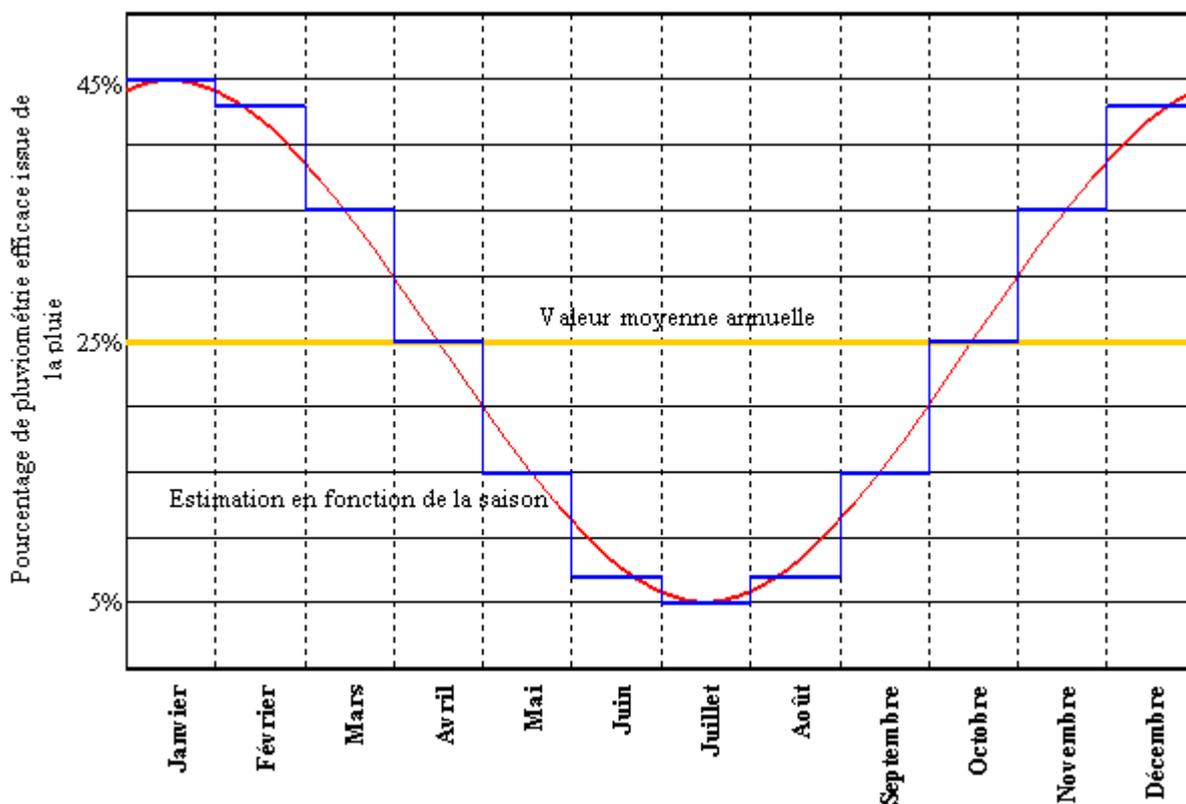


Figure 9 : Représentation de l'estimation du pourcentage de pluviométrie efficace chaque mois.

La Figure 10 permet de comparer la pluviométrie mensuelle mesurée sur le site d'Auby et la pluviométrie efficace mensuelle estimée suivant la méthode précédente. Nous pouvons remarquer que certains pics présents pour la pluviométrie sont très amortis lorsque la correction pour la pluviométrie efficace est réalisée (exemples : juillet-août 2004 et juillet-août 2005). Ceci est vraisemblablement dû au



fait que les étés 2004 et 2005 ont été plus humides qu'à l'accoutumée, avec une pluviométrie efficace plus importante que celle estimée.

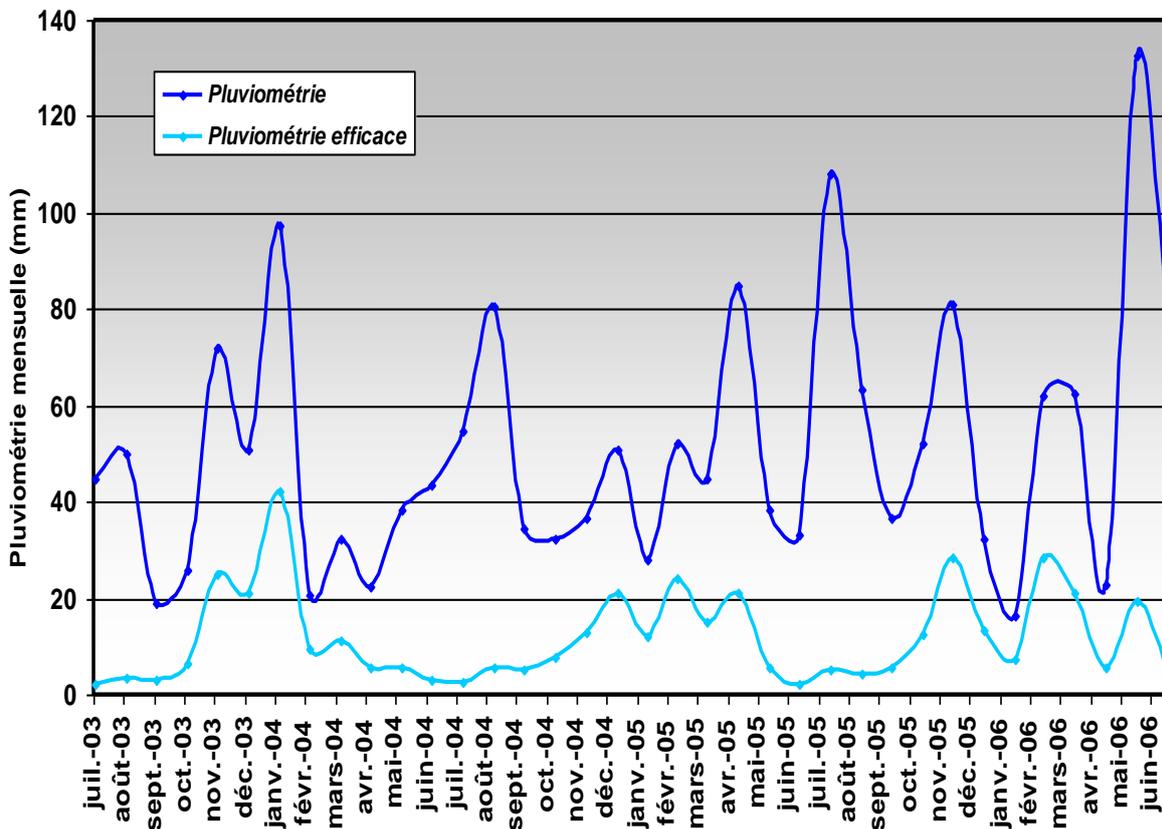


Figure 10 : Comparaison entre la pluviométrie mensuelle et la pluviométrie efficace mensuelle estimée.

Afin de valider cette estimation, une comparaison des courbes de la piézométrie mesurée sur le terrain et de la pluviométrie efficace mensuelle estimée a été réalisée (Figure 11). La Figure 11 montre une très bonne corrélation entre les deux courbes obtenues. En effet, lorsque nous observons des pics de la pluviométrie efficace, la piézométrie mesurée dans la nappe perchée montre également un pic (exemple : entre novembre 2003 et avril 2004), cependant entre juillet et octobre 2005, nous observons un pic de la piézométrie qui n'est pas présent pour la pluviométrie efficace. Après consultation des données de climatologie [6], il est apparu que l'été 2005 dans la région a été particulièrement pluvieux et nuageux, ceci induit donc une pluviométrie efficace plus importante que ce qui a été estimé durant cette période (cf. remarque ci-dessus).

Nous pouvons également remarquer que la nappe est très sensible aux événements pluvieux car les temps de réponse sont très courts ce qui est dû à la faible profondeur de la nappe perchée (inférieure à 2 mètres)

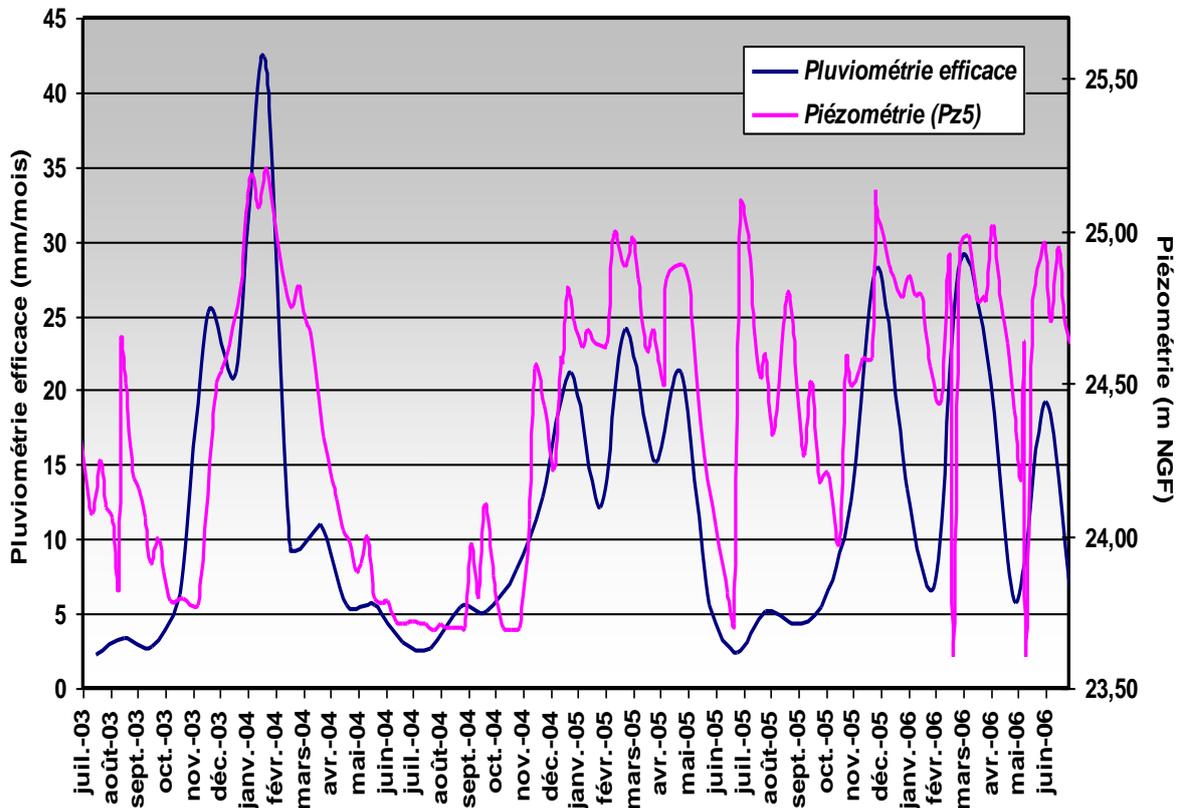


Figure 11 : Comparaison de la piézométrie mesurée sur le terrain et de la pluviométrie efficace estimée.

Malgré une différence entre les mois de juillet et octobre 2005, l’allure des courbes de la pluviométrie efficace et de la piézométrie est globalement la même, nous avons donc une bonne estimation du flux d’eau entrant dans le système, qui est un paramètre important pour la modélisation des transferts de métaux sur le site d’Auby.

Calage du modèle hydrodynamique :

Comme indiqué précédemment, divers jeux de paramètres hydrauliques pour le site d’Auby sont recensés dans le document [1]. Pour effectuer les calages, les paramètres du jeu 1 ont été utilisés et sont rappelés dans le Tableau 2 ci-dessous. Les calages ont été effectués manuellement, sans utiliser de méthode numérique d’optimisation des paramètres.



Paramètres	Limons et limons argilo-sableux	Couche blanche	Remblai	Argiles sableuses	Sables argileux	Craie
Perméabilité K_s (m/s)	1,0E-06	1,0E-08	2,5E-06	2,5E-07	3,0E-08	1,0E-04
Porosité ϵ	0,42	0,45	0,45	0,45	0,45	0,30
S_r (saturation résiduelle)	0,16	0,20	0,20	0,17	0,17	0,30
S_s (degré de saturation)	1	1	1	1	1	1
α (m^{-1})	2,0	1,0	1,0	3,6	3,6	3,0
n	1,41	1,23	1,23	1,56	1,56	1,50

Tableau 2 : Synthèse des paramètres hydrauliques et morphologiques des couches du sol [1]

Le résultat du calage hydrodynamique obtenu grâce au code de calcul chimie-transport HYTEC est représenté sur la Figure 12. On remarque une très bonne corrélation entre la courbe de piézométrie mesurée sur le terrain et la courbe issue de la modélisation exceptée entre juillet et octobre 2005, ce qui est toujours dû à une estimation de pluviométrie efficace trop faible durant cette période.

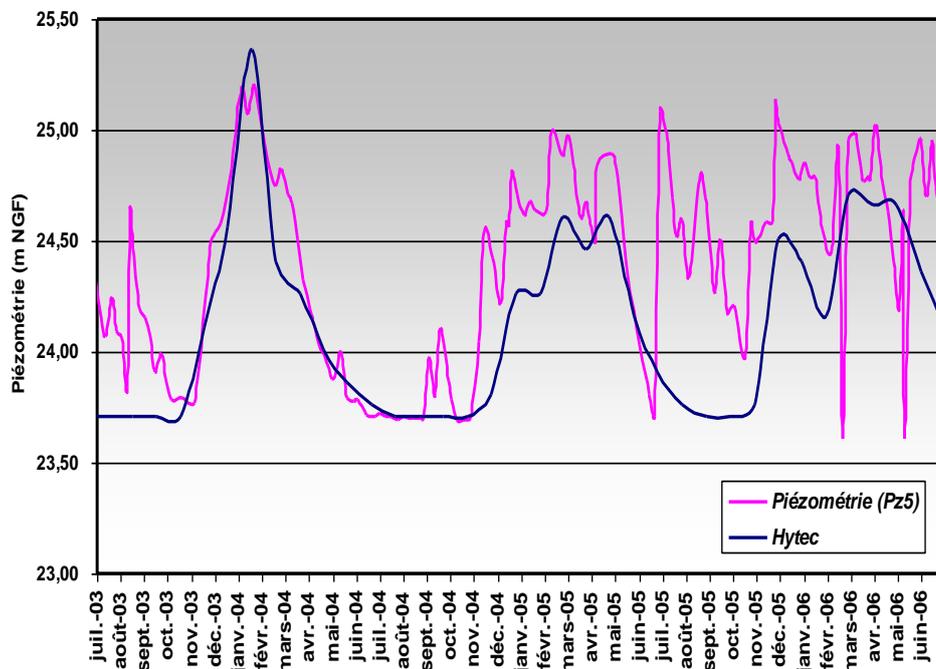


Figure 12 : Comparaison du résultat obtenu avec HYTEC et la piézométrie mesurée sur le site.



Le but de ce calage était de reproduire au mieux la piézométrie mesurée sur le terrain, en corrigeant certaines valeurs concernant les paramètres hydrauliques et morphologiques des couches. Ces corrections ont portés sur les limons et la couche blanche. Les paramètres finaux sont donnés dans le Tableau 3, on note que la porosité de la couche superficielle a été réduite à 0.15 et la perméabilité de la couche blanche est passée de 1.10^{-8} m/s à 4.10^{-9} m/s.

Paramètres	Limons et limons argilo-sableux	Couche blanche	Remblai	Argiles sableuses	Sables argileux	Craie
Perméabilité K_s (m/s)	1,0E-06	4,0E-09	2,5E-06	2,5E-07	3,0E-08	1,0E-04
Porosité ϵ	0,15	0,45	0,45	0,45	0,45	0,30
S_r (saturation résiduelle)	0,16	0,20	0,20	0,17	0,17	0,30
S_s (degré de saturation)	1	1	1	1	1	1
α (m^{-1})	2,0	1,0	1,0	3,6	3,6	3,0
n	1,41	1,23	1,23	1,56	1,56	1,50

Tableau 3 : Synthèse des paramètres hydrauliques et morphologiques de chaque couche après correction pour le calage du modèle hydrodynamique.

Afin d’observer la stratification de la zone non saturée en période sèche et en période pluvieuse, deux profils de saturation ont été simulés (cf. Figure 13) : un profil après 6 mois simulés, ce qui correspond à janvier 2004, pour la période pluvieuse et un autre après 1 an simulé (juillet 2004) pour la période sèche. Sur le profil en période pluvieuse, on remarque bien que la couche blanche joue le rôle de barrière hydraulique, puisque le terrain est saturé sur 2 mètres dans la couche blanche et les limons (nappe perchée) alors qu’il ne l’est pas dans les couches situées en dessous. En période sèche nous remarquons que la nappe perchée n’est plus présente. En bas de chaque profil, on observe également une saturation du terrain (variable suivant la saison) qui correspond aux battements de la nappe de la craie.

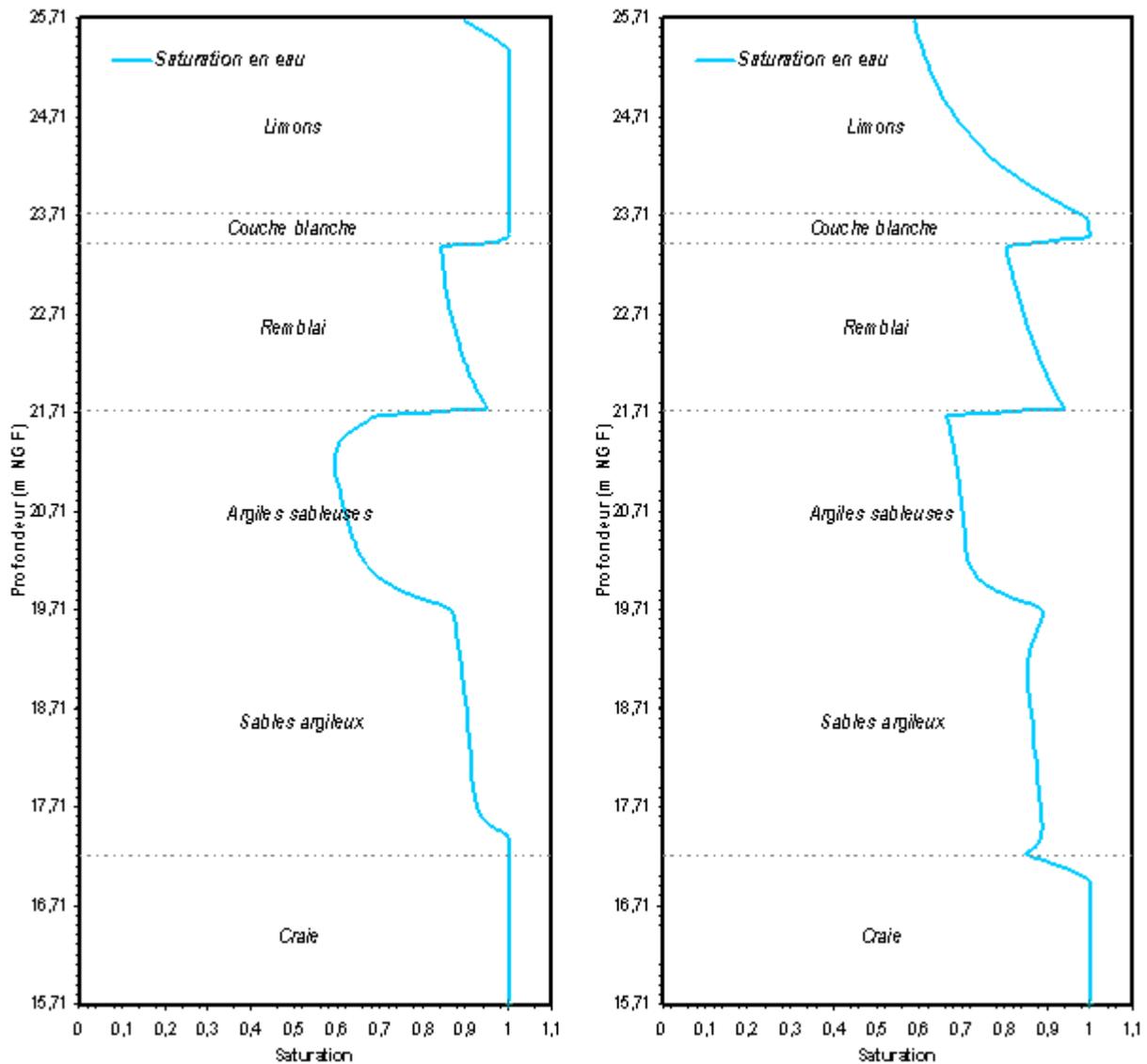


Figure 13 : Profils de saturation en période pluvieuse (à gauche) et en période sèche (à droite)

Pour pouvoir valider le calage hydrodynamique, une comparaison du profil de pression matricielle a été réalisée avec un autre résultat de modélisation présent dans la littérature [1]. Cependant pour cela, il a fallu uniformiser le maillage avec celui utilisé dans [1], puisque celui-ci n'est pas représentatif du sondage PzB, il s'agit d'un maillage général pour la zone d'étude suivant une altitude variant de 25.5 m NGF à 14.5 m NGF, lui conférant ainsi une hauteur de 11 m sur 1 m de large (Figure 14).

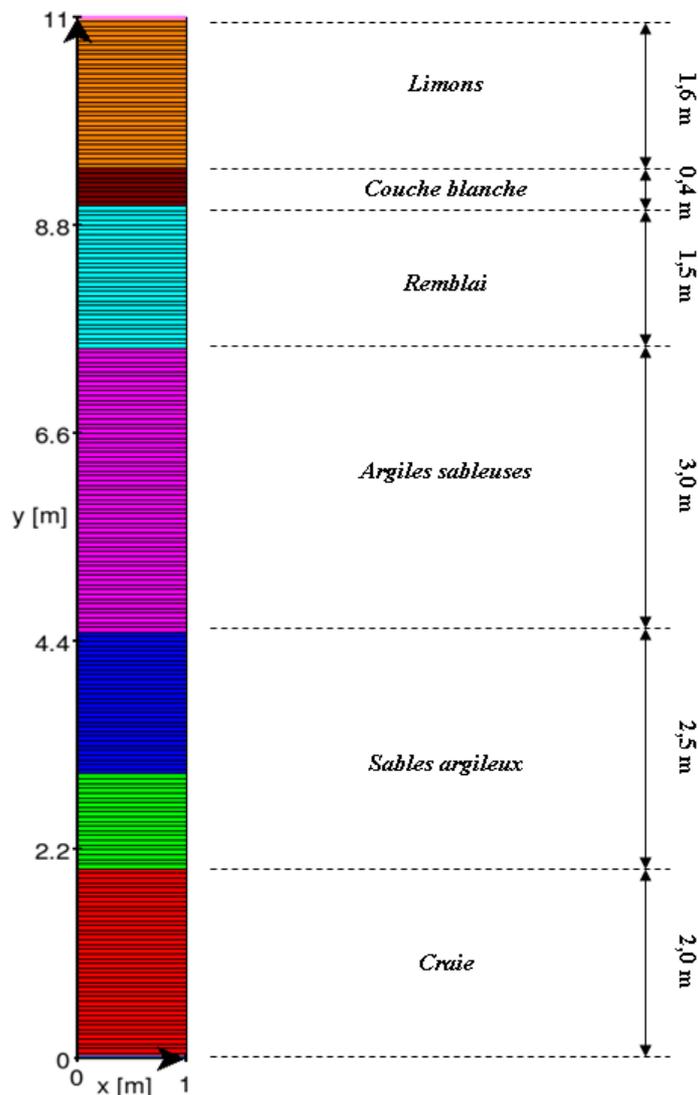


Figure 14 : Maillage 1D adapté pour comparaison avec les résultats de [1]

Les deux résultats sont issus de simulations réalisées avec le code de calcul HYTEC et sont présentés dans la Figure 15. Sur la figure de droite issue de [1], le profil à 3285 jours correspond à une période sèche et le profil à 3468 jours correspond à une période pluvieuse. Nous remarquons une forte ressemblance entre les deux simulations exceptée à la base des profils, ceci est dû au fait que le toit de la nappe de la craie est imposée à 17.5 m tout au long de la simulation dans [1], alors que dans les simulations réalisées ici, une valeur moyenne mensuelle de la piézométrie basée sur les mesures réalisées sur le terrain a été considérée.

Dans les deux cas, nous pouvons également remarquer la présence de la nappe perchée en période pluvieuse puisque la pression matricielle est positive au-dessus de la couche blanche.

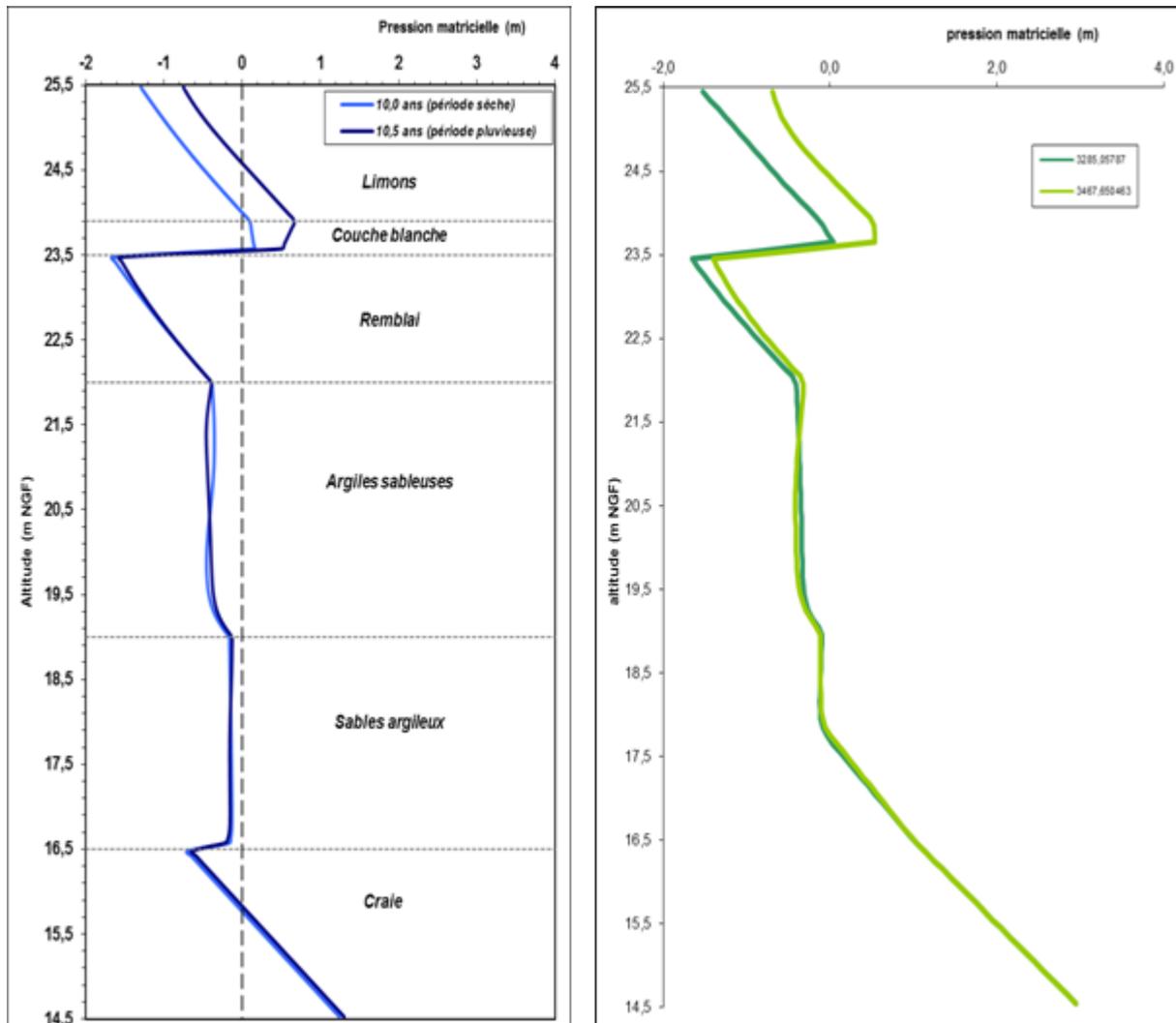


Figure 15 : Profils de pression matricielle. A gauche : cette étude, à droite : résultats de [1]

4.2 Expérimentation (étude de la sorption du Zn et cd)

Caractérisation des échantillons

Pour cette étude, ont été utilisés deux échantillons prélevés sur le site d'Auby, lors du forage PZB à deux profondeurs différentes, 200 et 600 cm. Le niveau à 200 cm de profondeur se trouve à la base de la contamination, alors que celui à 600 cm est considéré comme exempt de contamination. Un troisième échantillon correspondant aux limons carbonatés de la même formation, mais prélevé à quelques km du site d'entreposage des déchets contaminés, a également été étudié afin de constituer une référence.

Le sédiment issu de 600 cm de profondeur (PZB 600) a été étudié dans [7]. Il est caractérisé par une CEC mesurée moyenne de 19.9 ± 4.3 meq/100 g pour la fraction brute et 15.3 ± 3.3 meq/100 g pour la fraction décarbonatée.

Les sédiments issus de 200 cm de profondeur et le limon carbonaté ont été caractérisés de la même façon. Les mesures des concentrations de cations échangeables par déplacement de ces cations avec une solution de CsCl ont été réalisées sur chacune des fractions granulométriques isolées sur le sédiment séché (105°C). La même opération a été réalisée sur chacune des fractions après décarbonatation à l'aide d'une solution d'acide acétique à pH 4.0. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4 et Tableau 5.

Concernant l'échantillon PZB 200, les mesures de cations échangeables sont variables selon les fractions granulométriques, en particulier les fractions 250-400 et 125-250 μm font apparaître des stocks anormalement élevés en Ca^{++} . La valeur moyenne de la capacité totale de cations échangeables (CEC) pondérée des pourcentages des fractions granulométriques est de 0.518 meq/kg et reste anormalement élevée par rapport à celle précédemment obtenue sur PZB 600 (0.190 meq/kg). Cet excès en Ca^{++} est généralement dû à la dissolution des carbonates, c'est pourquoi, il est préférable de mesurer la CEC totale sur les fractions décarbonatées. La fraction de carbonate dissous varie selon les fractions granulométriques de 8 à 40% de la roche totale. La valeur moyenne obtenue de la CEC sur la fraction décarbonatée est de 0.137 meq/kg, soit une valeur tout à fait comparable à celle obtenue précédemment sur l'échantillon PZB 600 (0.15 meq/kg).

Les limons carbonatés initialement choisis comme référence ont subi le même traitement. La CEC moyenne obtenue sur le sédiment brut est de 0.110 meq/kg. Les fractions ne font pas apparaître d'anomalies en Ca^{++} bien que les teneurs en carbonates soient plus importantes que dans les échantillons du PZB (de 40 à 57 % de carbonate selon les fractions granulométriques). Une mesure de CEC a également été réalisée sur les fractions décarbonatées. La CEC moyenne obtenue est peu différente de la fraction brute malgré la richesse en carbonates et est de 0.099 meq/kg.

Cependant, pour le reste de l'étude, et notamment l'établissement des isothermes de sorption, la richesse en carbonates du limon (50% en moyenne) fait que cet échantillon ne peut pas être considéré comme l'équivalent non contaminé des sédiments de stockage. L'étude des isothermes a donc été réalisée sur le niveau le plus profond considéré comme peu contaminé (PZB 600) dont les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques sont comparables.

Ech brut	F. Granul. μm	K mol/kg	Na mol/kg	Ca mol/kg	Mg mol/kg	CEC meq/kg
P1.1	>400	1.07E-02	7.42E-04	3.01E-01	8.98E-03	6.32E-01
P2.1	250-400	1.01E-02	7.04E-04	6.15E-01	7.95E-03	1.26E+00
P3.1	125-250	1.04E-02	6.82E-04	5.09E-01	7.72E-03	1.04E+00
P4.1	80-125	8.83E-03	5.34E-04	1.73E-01	6.62E-03	3.69E-01
P5.1	80-50	9.03E-04	5.30E-04	1.23E-01	6.58E-03	2.60E-01
P6.1	<50	1.06E-02	6.85E-04	1.14E-01	7.42E-03	2.55E-01
Moyenne*						5.18E-01

Tableau 4 : Concentration des cations échangeables sur les fraction brutes du sédiment PZB 200.* moyenne pondérée par les fractions massiques de chaque classe granulométrique dans le sédiment.

Ech. Décarbonaté	F. Granul.(μm)	CEC meq/kg Sol brut
PD2.1	250-400	1.50E-01
PD3.1	125-250	1.54E-01
PD4.1	80-125	1.31E-01
PD5.1	80-50	1.28E-01
PD6.1	<50	1.49E-01
Moyenne*		11.1.37E-01

Tableau 5 : mesure de la CEC sur la fraction décarbonatée du sédiment PZB 200. .* moyenne pondérée par les fractions massiques de chaque classe granulométrique dans le sédiment.

Expériences de lixiviation

Les stocks potentiellement mobilisables des métaux associés au sédiment PZB 200 ont été estimés principalement par deux voies :

- On estime le stock de métaux échangeables par des lixiviations réalisées avec une solution de CsCl (10^{-2} M) susceptible de déplacer l'ensemble des cations adsorbés sur les minéraux. Le même protocole que pour la détermination de la CEC a été utilisé.
- D'autre part, on estime le stock de métaux associés aux carbonates présents par l'analyse des solutions issues des étapes de décarbonatation réalisées précédemment.

Les résultats obtenus pour chacune des voies d'extraction sont regroupés dans le Tableau 6 et le Tableau 7. On peut d'ores et déjà observer que les stocks de métaux sont répartis de façon homogène dans chacune des fractions granulométriques du sédiment étudié.

Ech	F. Granul. (μm)	Cd (g/kg sédiment)	Zn (g/kg sédiment)
P1.1	>400	0.35	1.95
P1.2	>400	0.31	4.61
P2.1	250-400	0.37	2.01
P2.2	250-400	0.31	2.00
P3.1	125-250	0.34	1.93
P3.2	125-250	0.36	1.90
P4.1	80-125	0.21	1.97
P4.2	80-125	0.24	1.88
P5.1	80-50	0.23	2.02
P5.2	80-50	0.23	2.03
P6.1	<50	0.23	1.83
P6.2	<50	0.23	2.06

Tableau 6 : Estimation des stocks totaux de métaux échangeables (g/kg sédiment) dans l'échantillon PZB 200.

Ech	F. Granul. (μm)	Cd (g/kg sédiment)	Zn (g/kg sédiment)
PD2.1	250-400	1.44	2.63
PD2.2	250-400	1.45	2.58
PD3.1	125-250	1.39	2.08
PD3.2	125-250	1.41	1.71
PD4.1	80-125	0.99	2.01
PD4.2	80-125	0.99	1.38
PD5.1	80-50	1.09	1.55
PD5.2	80-50	1.15	1.51
PD6.1	<50	1.46	1.85
PD6.2	<50	1.43	1.87

Tableau 7 : Estimation des stocks totaux (g/kg sédiment) de métaux associés aux carbonates (fraction lixiviable à pH 4.00) dans l'échantillon PZB 200

Le tableau récapitulatif (Tableau 8), fait apparaître que le stock de métaux présents dans le sédiment profond (PZB 600) est peu mobilisable : moins de 1% du stock est échangeable et environ 10% du stock est associé aux minéraux carbonatés (fraction lixiviable à pH 4.0). Par ailleurs les concentrations totales mesurées par le CNRSSP sont considérées comme proches du fond géochimique de la région. Cet échantillon a été pris dans le reste de l'étude comme l'échantillon de référence, non significativement contaminé et sur lequel porteront les études de sorption.

L'échantillon PZB 200 fait apparaître des stocks totaux 10 à 50 fois plus importants respectivement en Zn et Cd. L'analyse des solutions de lixiviation fait apparaître que pour le Cd, seul 18% du stock est échangeable et que l'essentiel du stock est représenté par la fraction carbonate lixiviable à pH 4.0. Ceci indique que la migration de cet élément dans le sédiment, sera probablement dominée par un contrôle par les phases carbonatées propres de Cd ou des solutions solides de carbonates de Ca.

Le comportement du zinc est sensiblement différent. Plus de 50% du stock total de Zn est libérable par échange d'ions. Le stock libérable en conditions acides (pH 4.0) en même temps que la dissolution des carbonates reste autour de 50%. Rappelons que ces deux stocks ne sont pas exclusifs. Il est vraisemblable que dans cette fraction lixiviable, on extrait également une partie des métaux sorbés. Ceci signifie donc que Zn n'est pas significativement associé aux minéraux carbonatés et qu'il reste préférentiellement associé aux surfaces minérales par des réactions de sorption.

Echantillon	Stock total* (ppm)	% du stock de metal échangeable	% du stock de métal associé aux carbonates
PZB 600	Zn 250	0.39	10.0
	Cd 34	n.m	n.m
PZB 200	Zn 3318	59.6	53.2
	Cd 1431	18.2	83.2

Tableau 8 : Stock total en Cd et Zn pour les deux sédiments étudiés PZB 600 et 200 et fractions estimées de métal échangeable et associé aux carbonates (lixiviable à pH 4.0). Les deux stocks étudiés n'étant pas complètement exclusifs, leur somme peut être supérieure à 100%. n.m : non mesuré.

* : stock total mesuré par le CNRSSP, en ICPMS après dissolution totale du sédiment en milieu HF/HNO₃ concentré.

Expériences de sorption/désorption

L'étude du zinc est rassemblée dans les documents [4, 5] et l'ensemble des résultats a fait l'objet d'une publication dans Applied Geochemistry [8]. La démarche mise en place pour le zinc et le cadmium peut être résumée de la façon suivante :

a) Des études antérieures [9, 10] portant sur la sorption des cations à l'état de majeurs (Na, Ca) et de traces (Zn) ont été réalisées antérieurement sur la montmorillonite du Wyoming. Après retraitement d'après le formalisme des échangeurs d'ions, il a été possible de constituer une base de données thermodynamique permettant de décrire la sorption de ces cations en fonction du pH, sur les différents sites de sorption mis en évidence sur la montmorillonite [8].

b) Dans un deuxième temps, des expériences de sorption du zinc ont été réalisées sur différents types de sols/sédiments dont le sédiment d'Auby. Ces expériences de sorption ont pu être interprétées avec un degré de confiance satisfaisant par le modèle d'échange d'ions précédemment cité et élaboré à partir de phases minérales pures.

L'essentiel des résultats expérimentaux et des modélisations obtenus pour le zinc et le cadmium est rassemblée dans la Figure 16 , ci-après. L'examen des deux séries expérimentales montre que quel que soit l'élément étudié, la dispersion des valeurs de Kd mesurées sur les fractions brutes est comparable. Il a été



observé que la sorption du cadmium sur la fraction brute n'était pas complètement réversible ce qui a été attribué à la forte affinité du cadmium pour les carbonates, ce qui semble être confirmé par des isothermes réalisées sur les fractions décarbonatées.

Pour des concentrations à l'équilibre équivalentes en métaux, les valeurs de K_d mesurées pour le cadmium sont sensiblement plus faibles que pour le zinc, en particulier pour des concentrations de métal à l'équilibre $< 10^{-7}$ mol/L. Ceci pourrait indiquer que le cadmium aurait une moins grande affinité que le zinc pour les sites d'échange de faible capacité et de forte affinité des minéraux argileux. Pour des concentrations plus élevées, Zn et Cd semblent avoir des affinités comparables.

Toutefois, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de prendre en compte spécifiquement la sorption du cadmium sur les minéraux carbonatés, ce qui est problématique car la contribution des carbonates dans la sorption du Cd ne peut être négligée comme dans le cas du zinc. Des travaux sont actuellement en cours afin de déterminer les paramètres de sorption de ces métaux ainsi que des ions majeurs tels que Ca^{++} et HCO_3^- sur la surface de calcite.

Au terme de cette étude, nous pouvons considérer que le modèle des échangeurs d'ions appliqué à la sorption des métaux sur un matériau brut et relativement hétérogène est capable de rendre compte du comportement de ces métaux, dans des conditions physico-chimiques variables (pH, force ionique, et cations compétiteurs).

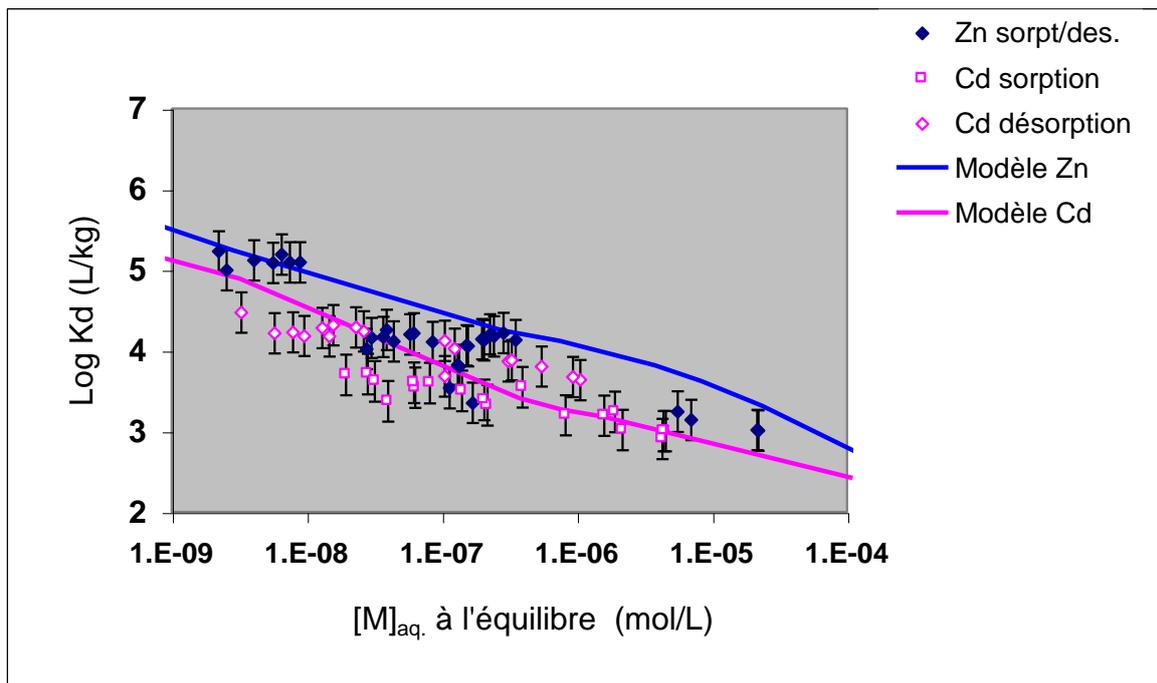


Figure 16 : Sorption de Zn et Cd sur la fraction brute du sédiment d'Auby. Comparaison des isothermes expérimentales et des modélisations obtenues (Sorption de Zn : pH 7.5 ; NaCl = 0.01 M ; Sorption de Cs : pH 7.0 ; NaCl = 0.018 M)

Dans le tableau ci-dessous (Tableau 9), nous avons rappelé les paramètres de sorption nécessaires au calcul.

	Sites					Observations
	CEC ₀	CEC ₁	CEC ₂	CEC ₃	CEC _{totale}	
Densité de site (mol/kg)	1.1.10 ⁻³	0.085	0.080	0.030	0.195	correspond à 22% de montmorillonite CEC _{mesurée} = 0.19 mol/kg
Log K _{H/Na}		-0.32	-2.87	-8.86		Nolin, 1997 Ajustement (Tertre et al., 2009)
	-5.1					
Log K _{2H/Ca}		0.4	-4.24			Nolin, 1997
Log _{2H/Zn}	-2.5	0.13	-4.26	-10		Tertre et al., 2009
Log _{2H/Cd}	-2.5	0.13	-4.26	-10		Analogie Cd-Zn.

Tableau 9 : Ensemble des paramètres proposés pour le modèle d'échange d'ions du cadmium et du zinc sur le sédiment d'Auby.

4.3 Modélisation (migration du Zn)

Pour effectuer les simulations, il est nécessaire au préalable de décrire la chimie du milieu. En conséquence, il est nécessaire d'intégrer une minéralogie spécifique à chaque couche géologique. Les données concernant la minéralogie du site sont disponibles dans le document [11]. Afin d'avoir une bonne convergence des calculs nous avons simplifié la géologie du site : les couches de remblais, argiles sableuses et sédiment argileux situées sous la couche blanche ayant une minéralogie très proche, elles ont été rassemblées en une seule couche définie sous le nom de « sédiment d'Auby ». La géologie est donc réduite à quatre couches, à savoir la couche de limons superficielle, la couche blanche, la couche « sédiment d'Auby » et la craie. Le maillage a également été simplifié en conséquence (cf. Figure 17 ci-dessous) par rapport à celui utilisé pour le calage du modèle hydrodynamique, où sept couches étaient présentes.

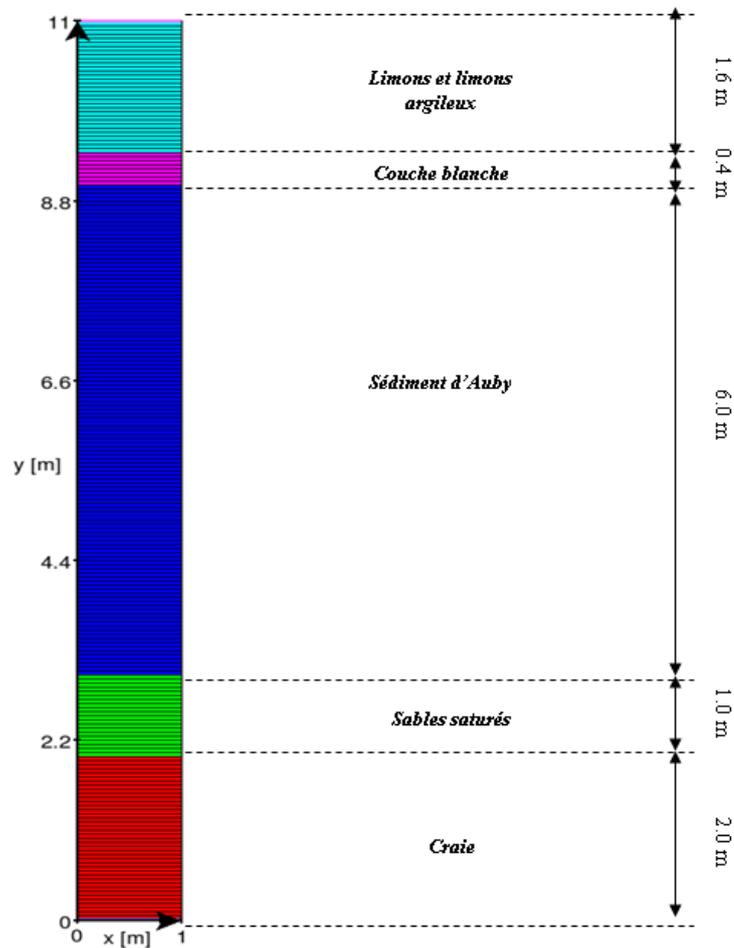


Figure 17 : Maillage 1D utilisé pour la rétention du zinc avec le chimie-transport

La minéralogie a également été simplifiée puisque trois minéraux sont représentés dans les modèles : la smithsonite ($ZnCO_3$) qui est le minéral considéré pour le terme source en zinc dans la couche superficielle, la calcite et la montmorillonite puisque ce sont ces minéraux qui vont principalement contribuer à l'adsorption du zinc. Les concentrations de ces différents minéraux dans chaque couche géologique sont représentées dans le Tableau 10 ci-dessous.

	<i>Limons</i>	<i>Couche blanche</i>	<i>Sédiment d'Auby</i>	<i>Craie</i>
Minéralogie	<ul style="list-style-type: none"> . Calcite : 1 kg/L . Smithsonite : 1.2 kg/L . Montmorillonite : 0.0005 kg/L 	<ul style="list-style-type: none"> . Calcite : 2 kg/L . Montmorillonite : 0.2 kg/L 	<ul style="list-style-type: none"> . Calcite : 0.93 kg/L . Montmorillonite : 0.79 kg/L 	<ul style="list-style-type: none"> . Calcite : 1.5 kg/L . Montmorillonite : 0.0005 kg/L

Tableau 10 : Concentrations des minéraux considérés dans chaque couche.



Par ailleurs, le modèle d'échangeurs d'ions présenté ci-dessus a été utilisé pour décrire la sorption du zinc sur la montmorillonite. Le modèle déterminé par [12] a été utilisé pour décrire la sorption du Zn sur la calcite.

Les valeurs du profil expérimental de migration du zinc ont été mesurées en 2010. Or, les matériaux contaminés ont été déposés sur le site entre 1965 et 1976, ce qui implique que les mesures du zinc ont été réalisées environ 40 ans après la mise en dépôt des matériaux. Nous avons donc simulé le profil de migration du zinc après 40 ans grâce au code de calcul HYTEC afin de le comparer au profil expérimental. Les résultats sont présents dans la Figure 18.

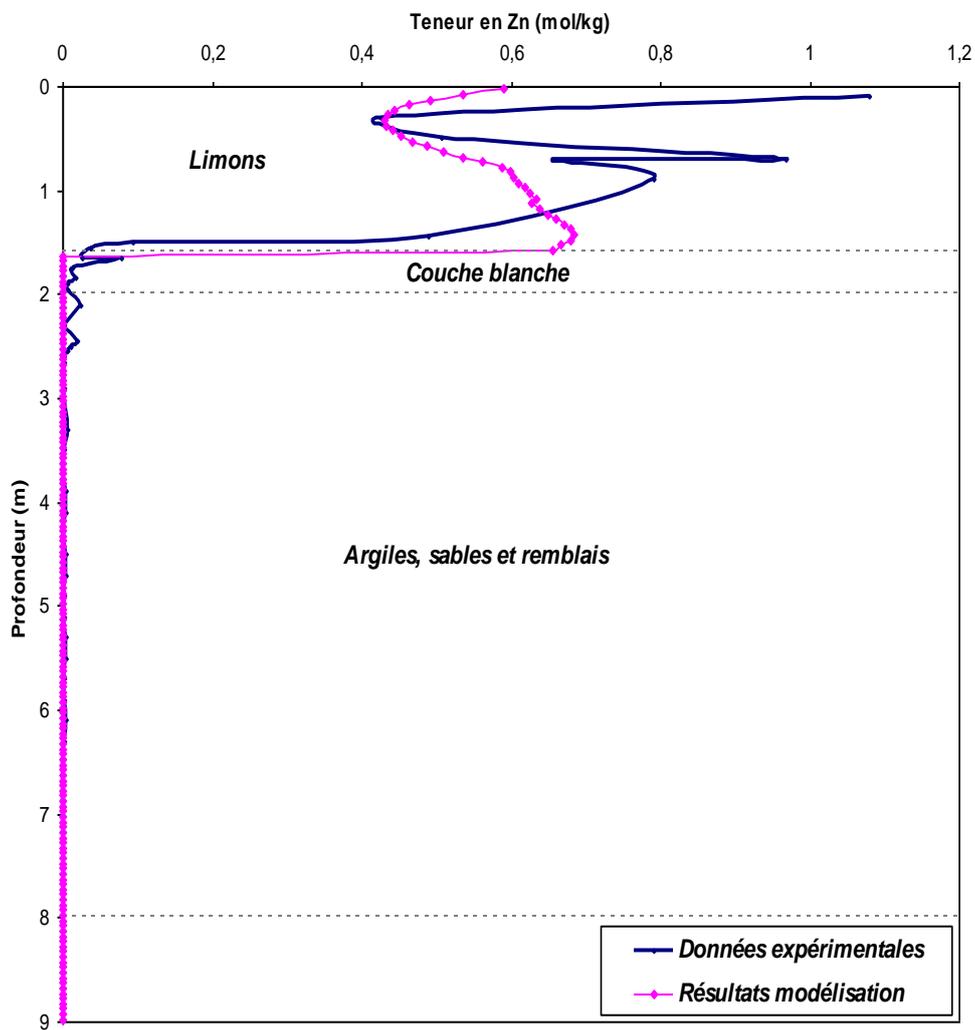


Figure 18 : Comparaison entre le profil de migration du zinc expérimental et celui simulé avec HYTEC.

Nous pouvons remarquer sur cette figure que les concentrations totales en zinc dans la couche superficielle des limons simulées avec HYTEC sont plutôt cohérentes avec le profil expérimental. Au sein de la couche blanche et en dessous, il a été mesuré expérimentalement une certaine quantité en zinc qui correspond au zinc adsorbé sur les minéraux (calcite et montmorillonite) et que nous ne retrouvons pas sur le profil issu de la simulation.

Deux profils de concentration en zinc (un pour le zinc adsorbé sur la calcite et la montmorillonite, et l'autre pour le zinc dissous) à différents temps simulés sont reproduits sur la Figure 19, ceci afin de voir l'évolution de celle-ci dans le sol au cours du temps.

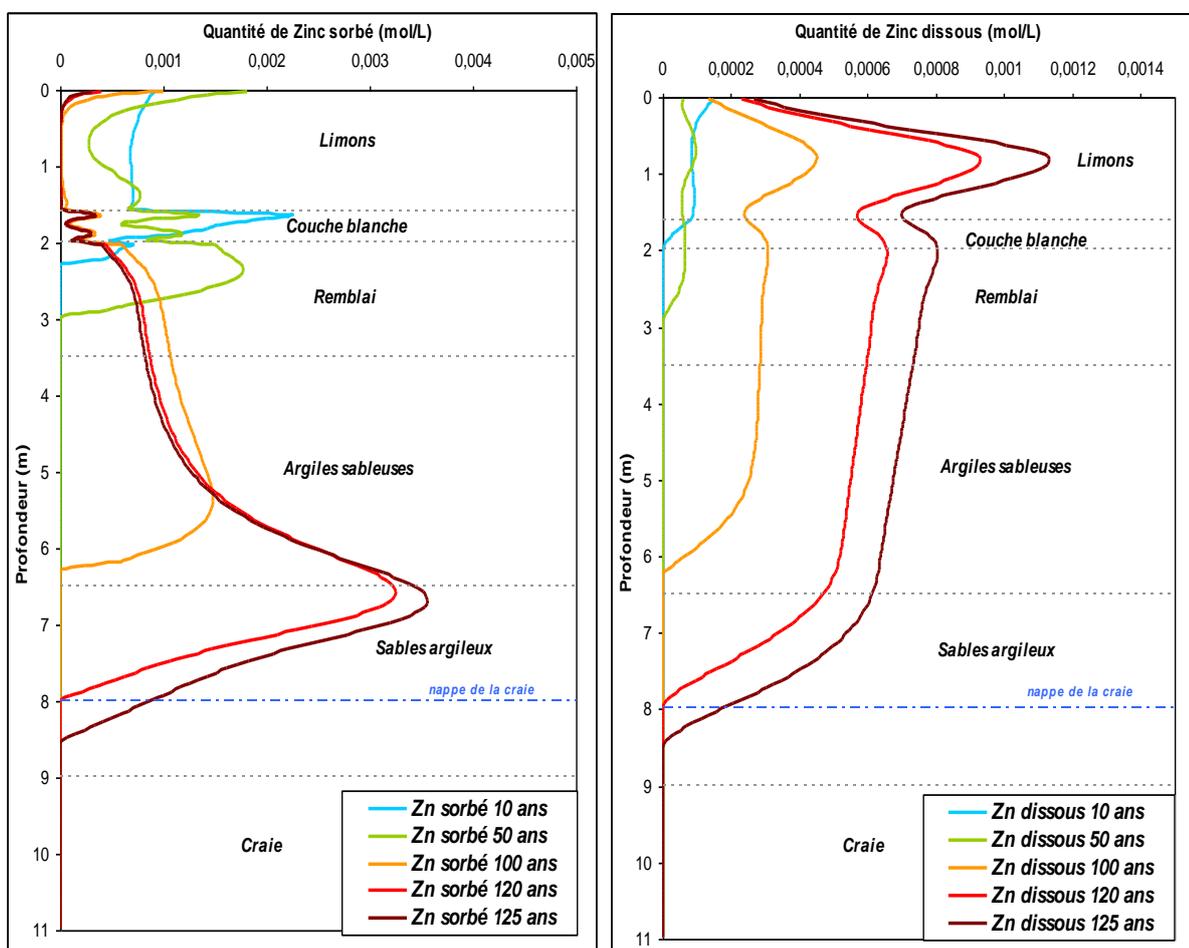


Figure 19 : Évolution du zinc sorbé et du zinc dissous dans le sol en fonction de la profondeur à différents temps de simulation avec rétention sur la calcite et la montmorillonite

Nous pouvons observer sur la Figure 19 que dans les limons ainsi que dans la couche blanche, la concentration en zinc adsorbé diminue avec le temps et par conséquent elle augmente pour le zinc dissous



dont une partie précipite avec des ions carbonates (issus de la calcite) pour former de la smithsonite ($ZnCO_3$). En dessous de la couche blanche, nous observons bien une propagation du zinc vers la profondeur au cours du temps. Le zinc atteint la nappe au bout de 120 ans simulés avec HYTEC.

Afin d'avoir un autre résultat plus majorant, nous avons réalisé un calcul où la rétention du zinc sur la calcite n'est pas considérée, la sorption est uniquement prise en compte sur la montmorillonite puisqu'il s'agit du minéral où la rétention est la plus importante (Figure 20).

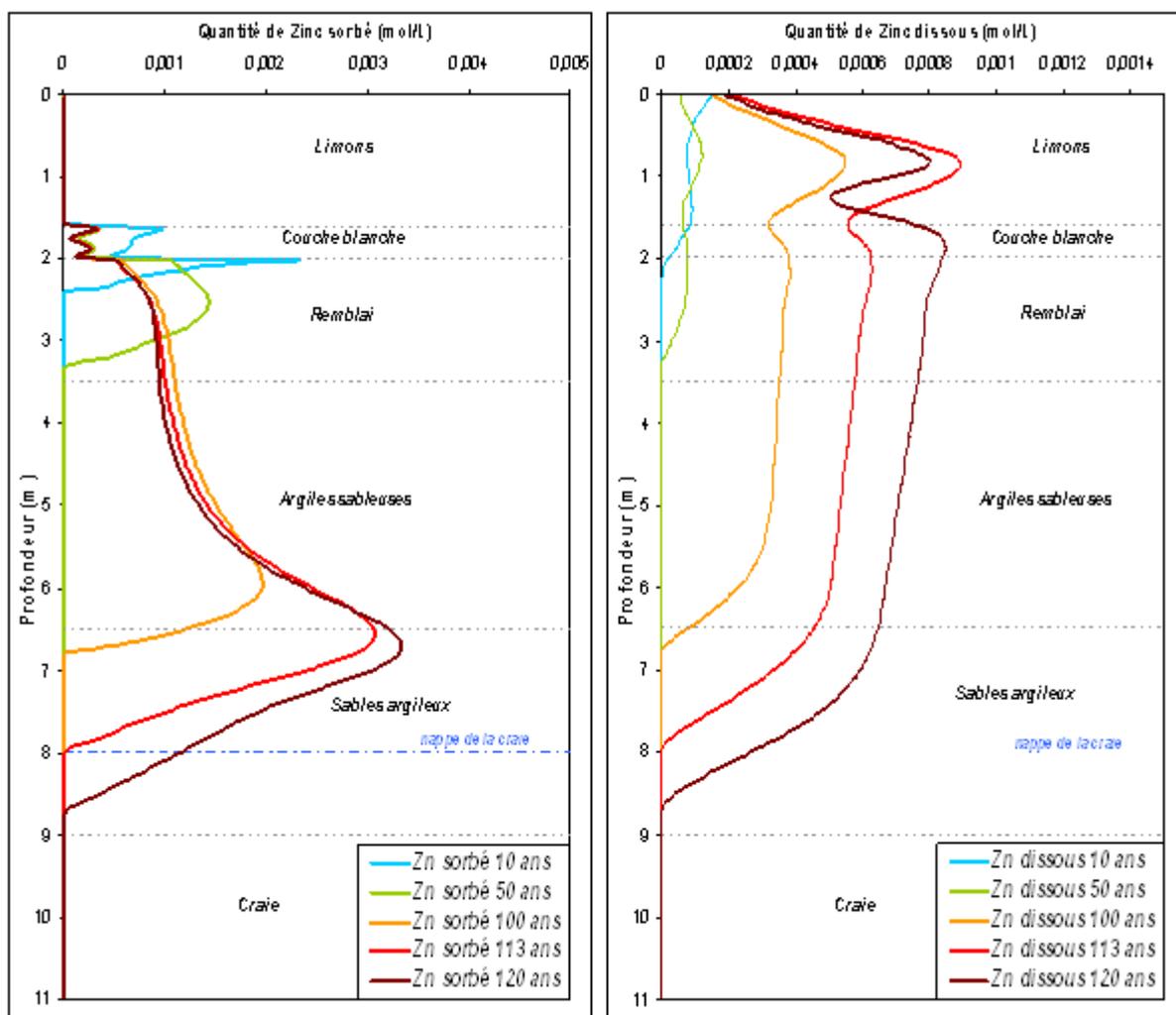


Figure 20 : Évolution du zinc sorbé et du zinc dissous dans le sol en fonction de la profondeur à différents temps de simulation (rétention sur la montmorillonite uniquement)

Le zinc adsorbé dans les limons est très faible puisque nous ne considérons pas de sorption sur la calcite présente dans cette couche, et la concentration en montmorillonite est très faible également (voir Tableau 10). En revanche dans la couche blanche, il diminue entre 10 et 50 ans dû à une dissolution de la montmorillonite, et se stabilise ensuite à une concentration d'environ 0,2 mmol/L. En dessous de la couche blanche, le zinc adsorbé et le zinc dissous se propagent vers la profondeur au cours du temps. La sorption du zinc n'étant considérée que sur la montmorillonite, sa rétention est donc moins importante que précédemment et ainsi nous pouvons remarquer que la pollution atteint la nappe phréatique au bout de 113 ans simulés (au bout de 120 ans avec la rétention sur la calcite et la montmorillonite).



5. Critiques et retour d'expériences

De manière générale, on note que l'approche de modélisation couplée chimie-transport permet une description satisfaisante de la migration du zinc. Des essais de simulation ont par ailleurs été réalisés avec l'approche du transport généralisé à l'aide du code PORFLOW [3] (non détaillés dans ce document). Ceux-ci ont montré (cf. Figure 21 et Figure 22) que les profils expérimentaux et simulés présentent des différences au niveau du terme source, la concentration en zinc est beaucoup plus importante sur le profil expérimental. Ceci s'explique par le fait que dans la couche superficielle, le modèle utilisé impose simplement une concentration fixe de l'ordre de 0.01 mol/L. Dans la réalité, le terme source est constitué de limons fortement chargés en métaux lourds avec une cinétique de dissolution lente. Ceci peut être pris en compte via l'approche chimie-transport mais pas avec l'approche en transport généralisé. On note toutefois que la barrière de migration imposée par la couche blanche est ici bien représentée, de même que la limite de progression du profil de migration aux environ des 6-7 mètres de profondeur.

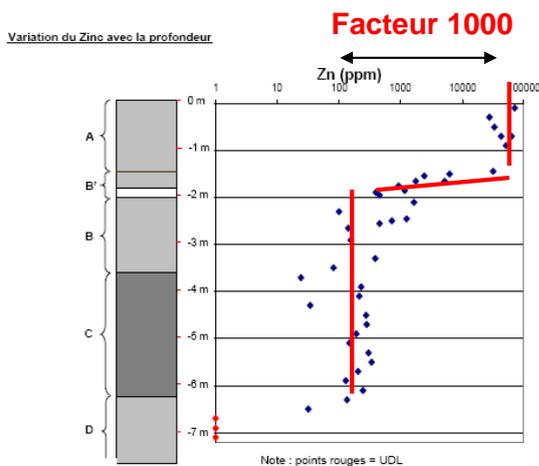


Figure 21 : Evolution de la teneur en zinc dans le sol en fonction de la profondeur, mesurée au Niton -fluorescence X (EMD/Armines)

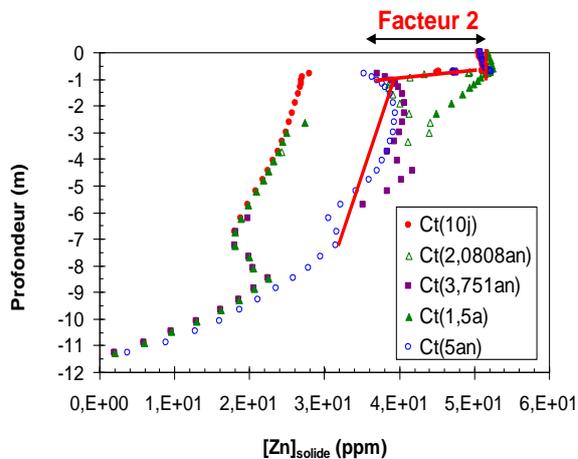


Figure 22. Evolution du zinc dans le sol, modélisée par transport généralisé avec PORFLOW.

Bien que l'approche chimie-transport donne des résultats plus satisfaisants, il est à noter que beaucoup de simplifications ont été réalisées afin d'avoir une bonne convergence des calculs :

- Le fait de réaliser des calculs en 1D n'est la façon la plus réaliste pour représenter le transfert du zinc vers la profondeur, des calculs 2D et surtout 3D seraient plus représentatifs. Des calculs 2D ont été effectués mais n'ont pas encore été optimisés dans le cadre de ce projet. La 3D n'est pas réalisable avec HYTEC.
- En ce qui concerne le calage du modèle hydrodynamique des incertitudes sont présentes au niveau de l'estimation de la pluviométrie efficace, cependant nous avons obtenu des résultats cohérents avec ceux de la littérature [1] et les observations de terrain. De plus nous avons utilisé une pluviométrie moyenne mensuelle alors qu'une pluviométrie hebdomadaire ou journalière aurait été plus précise. Le problème est que le fichier d'entrée du modèle aurait été très important.
- Intégrer la chimie au modèle a nécessité de simplifier les couches géologiques du site (les remblais, argiles sableuses et sables argileux ont été rassemblés en une seule couche), ce qui est source d'incertitude également.
- Pour ce qui est de la minéralogie des couches, celle-ci a également été très simplifiée. Seuls trois minéraux sur l'ensemble du système ont été considérés alors que d'autres minéraux sont présents tels que le quartz, le gypse, des minéraux argileux autre que la montmorillonite, la pyrite, les feldspaths potassiques, les plagioclases ou la dolomite. De même, pour le terme source en zinc, nous avons pris la smithsonite alors que d'autres minéralisations sont présentes dans les limons sous forme de sphalérite (ZnS), de willémitte (Zn_2SiO_4), de zincite (ZnO) et d'hydroxydes de fer riches en zinc.
- La rétention du zinc a été considérée sur la montmorillonite ainsi que sur la calcite. D'autres minéraux sont peut-être responsables de la rétention (oxydes de fer et manganèse, quartz, etc.). Toutefois prendre en compte la rétention sur ces matériaux implique de connaître les modèles associés et risque de se traduire au final par un alourdissement conséquent des calculs.

La réalisation d'un tel modèle présente donc un certain nombre d'incertitudes qu'il est difficile d'améliorer du fait :

- de la complexité du site d'étude,
- du coût (en temps et en budget) associé à la détermination des paramètres manquants,
- de la nécessité de conserver une grille de calcul ne présentant pas de problème de non-convergence numérique.

En conséquence, il est nécessaire de trouver un compromis entre complexité des simulations et coût associé à une caractérisation fine du site.

6. Références

-
- [1] Beranger S., Guerin V., et Picot G., **2006**. Caphéine – Tome III : Modélisations. *Rapport CNRSSP/06/07*. 112 p.
- [2] Pointeau I., Piau E., **2007**. Modélisation 1D de l'hydraulique et du transport du zinc sur le site d'Auby. Phase 1B du projet Caphéine. Note technique CEA. NT DEN/DTN/SMTM/LMTE/2007/32 Indice 1.
- [3] Pointeau I., Coulet X., **2011**. Calculs de la migration de polluants métalliques en zone non-saturée du site d'Auby. *Rapport d'avancement Caphéine II phase 5*. Note technique CEA. NT DEN/CAD/DTN/SMTM/LMTE/2011/07.
- [4] Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., et Juery A., **2006**. Rétention du zinc en milieu naturel : application de la théorie des échangeurs d'ions. Note technique CEA. NT DPC/SECR 07-058.
- [5] Beaucaire C., et Coreau N., **2009**. Rétention des métaux (Zn, Cd, Pb) en milieu naturel (sédiments argileux) : application de la théorie des échangeurs d'ions. Note technique CEA. NT DPC/SECR 09-003.
- [6] Girondelot B., Guerin V., et Picot G., **2006**. Caphéine – Tome I : Acquisition de données de site et validation de méthodes. *Rapport CNRSSP/06/07*. 138 p.
- [7] Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., et Juery A., **2006**. Rétention du zinc en milieu naturel : application de la théorie des échangeurs d'ions. Note technique CEA. NT DPC/SECR 07-058.
- [8] Tertre E., Beaucaire C., Coreau N. and Juery A., **2009**. Modelling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site-ion-exchange model. *Applied Geochemistry*, **24**, 10, 1852-1861.
- [9] Nolin D., 1997. Rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Influence d'anions contenus dans les eaux naturelles. Thèse de doctorat, Université Paris 6
- [10] Bradbury M.H. and Baeyens B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite. Part II: modeling. *J. Contam. Hydro.* 27, 223-248.
- [11] Lions J., **2004**. Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt. Expérimentations, étude in-situ et modélisations. *Thèse de doctorat, École Normale Supérieure des Mines de Paris*.
- [12] Beaucaire C., et Page J., **2011**. Acquisition des propriétés d'adsorption de la calcite. Application aux cations constitutifs de la calcite (Ca) et aux métaux en trace (Zn). Note technique CEA. NT DPC/SECR 11-011.

