



## Evolution de la qualité chimique des eaux acides de carrières au contact des terres humides

# **THESE**

Pour l'obtention du Grade de  
**Docteur de l'Université de POITIERS**  
**(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)**  
(Diplôme national – Arrêté du 30 mars 1992)

**Ecole doctorale: Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique (ICBG)**  
Secteur de recherche: Terre solide et enveloppes superficielles

Présentée par:

**Anne BAUDON-JUVET / DEVAUX**

**EVOLUTION DE LA QUALITE CHIMIQUE DES EAUX ACIDES  
DE CARRIERES AU CONTACT DES TERRES HUMIDES**

**Directeur de thèse: Moumtaz RAZACK**

Soutenue le 06 juin 2001  
devant la commission d'examen

## **JURY**

<b>M. Jean-Pierre FAILLAT</b>	Professeur, Hydrogéologie UBO- Brest	Rapporteur
<b>M. Ioannis IGNATIADIS</b>	Ingénieur en biotechnologies, BRGM	Rapporteur
<b>M. Bernard LEGUBE</b>	Professeur, ESIP- Université de Poitiers	Président
<b>M. André AMBLES</b>	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
<b>M. Didier COLLONGE</b>	Président du Comité Régional des Producteurs de Granulats de Bretagne	Examineur
<b>M. Moumtaz RAZACK</b>	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
<b>M. Olivier VERDIER</b>	Directeur d'ENCEM, bureau d'études	Examineur

## RESUME

L'altération de la qualité physico-chimique des eaux transitant sur certaines carrières de roches massives, et résultant de l'oxydation des minéraux sulfurés présents dans la roche ou dans l'encaissant, intervient au cours de l'exploitation et perdure après l'arrêt de celle-ci.

Ce phénomène connu sous le nom de drainage minier acide pose un problème environnemental majeur. Dans les carrières ce phénomène est traité par alcalinisation des eaux, mais ce traitement présente des désavantages.

Dans ce travail, la mise en œuvre d'une solution alternative de traitement biochimique par "terre humide" est étudiée dans un premier temps en laboratoire, sur colonnes et maquette, puis dans un deuxième temps, au niveau d'un pilote de terrain mis en place sur un site de carrière. Pour des eaux acides, parmi les différents processus de traitement intervenant au sein d'une terre humide, le plus approprié correspond au processus de réduction sulfato bactérienne. Le traitement de type terre humide, axé sur les réactions bactériennes, mis en place sur le site pilote et découlant directement des expérimentations en laboratoire a permis de valider la faisabilité du traitement pris dans sa globalité. Ce type de traitement qui n'est qu'expérimental et qui nécessite quelques améliorations constitue cependant une opportunité certaine pour les exploitations de roches massives présentant un phénomène d'acidification des eaux.

Mots clés: carrières, drainage minier acide, processus de traitement, terres humides, réduction sulfato-bactérienne, expérimentations in situ.

---

## ABSTRACT

The alteration of the physico-chemical quality of waters on some hard rock quarries as result of the oxidation of sulphide-bearing minerals present in the rock or in enclosing materials starts during site exploitation and continues well after quarry shutdown.

This phenomenon known as acid mine drainage is a major environmental problem. In quarries, the treatment used is water alkalization but this solution presents some disadvantages.

The present work examines the implementation of an alternative solution consisting of an "artificial wetland" biochemical treatment, first in a laboratory using columns and a scale model and then on a field pilot installed on a quarry site. In the presence of acid waters, the most appropriate process for the treatment of wetlands is based on the action of sulphur-reducing bacteria. The artificial wetland treatment process implemented on the pilot site on the basis of laboratory experiments and involving bacterial reactions allowed to validate treatment feasibility. Although the process is only experimental and needs further improvements, it constitutes an opportunity for hard rock quarry sites with water acidification problem.

Keywords: quarries, acid mine drainage, treatment process, artificial wetlands, sulphur-reducing bacteria, *in situ* experiments.

## REMERCIEMENTS

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe hydrogéologie de l'UMR CNRS 6532 HydrASA (Hydrogéologie, sols et Altérations).

Ils s'inscrivent dans le cadre d'un contrat de collaboration établi entre différents partenaires :

- L'UNIVERSITE DE POITIERS, Représentée par son Président: **Mr A. TRANOY**
- LE CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE, représenté par le directeur de laboratoire Hydr'ASA: **Mr A.DECARREAU**
- LE COMITE NATIONAL DE LA CHARTE PROFESSIONNELLE DE L'INDUSTRIE DES GRANULATS, représenté par le Président Régional Bretagne: **Mr D. COLLONGE.**

L'ensemble de ces travaux ont été placés directement sous la responsabilité technique et scientifique du professeur **Moumtaz RAZACK** auquel j'adresse mes plus sincères remerciements pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et permis de travailler sur un sujet encore mal connu, sujet situé au carrefour de plusieurs disciplines scientifiques.

Mes remerciements sont également adressés aux Professeurs **LEGUBE** et **AMBLES**, ainsi qu'au Docteur **IGNIATIADIS**, unité de biotechnologie du BRGM, qui m'ont permis, par leurs conseils, de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance toute particulière à l'ensemble des membres du jury qui en acceptant de participer à la soutenance de ce travail, témoigne de leur intérêt pour ce sujet.

Je tiens par ailleurs à remercier tout particulièrement les personnes suivantes :

- **M. COLLONGE**, représentant breton du COMITE REGIONALE DE LA CHARTE DES PRODUCTEURS DE GRANULATS, pour avoir initialisée cette démarche, pour avoir acceptée ma candidature et pour avoir en permanence porté un regard très attentif sur l'évolution des travaux de recherche,
- **M. DU PEYROUX**, président national de la CHARTE DES PRODUCTEURS DE GRANULATS qui par son action a permis que se développe l'ensemble du programme,
- **M. CORLAY**, secrétaire général de l'UNICEM BRETAGNE, qui a assuré durant ces 4 dernières années, le suivi financier du déroulement du programme,
- **M. VERDIER**, directeur d'ENCHEM, qui m'a permis de m'investir totalement dans cette mission et m'a soutenu dans les moments difficiles.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des représentants des UNICEM régionaux qui ont contribué à créer des conditions d'étude particulièrement confortables et ont toujours montré un intérêt pour les travaux scientifiques que je développais. A ce titre, je tiens à remercier **MM. CHARIER, FOUCHER, RUELLAND et DAYON** de l'entreprise **CHARIER CM** qui ont mis en œuvre, sur le plan technique les moyens nécessaires au bon déroulement de cette étude.

Au niveau de l'UMR, je tiens à remercier tout particulièrement Olivier Gaillard, Etienne de Laulanie, et Denis Paquet pour leur disponibilité et leur aide précieuse sur le terrain, comme au laboratoire.

Je remercie également tous les étudiants et le personnel de l'UMR pour leur gentillesse et leur amitié: Gilles, Frédéric, Frédérique, Fabrice, Jack, Murielle, Véronique, Thierry, Bernadette, Ghislaine, Janine, Marie-France, Marie Claire.

Enfin, je n'oublierais pas mes proches et les personnes de mon entourage, qui m'ont apporté par leur présence et leur dévouement un soutien indispensable. La liste serait trop longue pour être exhaustive aussi je me contenterais de leur dire simplement **MERCI POUR TOUT !!!!**

## RESUME

L'altération de la qualité physico-chimique des eaux transitant sur certaines carrières de roches massives, et résultant de l'oxydation des minéraux sulfurés présents dans la roche ou dans l'encaissant, intervient au cours de l'exploitation et perdure après l'arrêt de celle-ci.

Ce phénomène connu sous le nom de drainage minier acide pose un problème environnemental majeur. Dans les carrières ce phénomène est traité par alcalinisation des eaux, mais ce traitement présente des désavantages.

Dans ce travail, la mise en œuvre d'une solution alternative de traitement biochimique par "terre humide" est étudiée dans un premier temps en laboratoire, sur colonnes et maquette, puis dans un deuxième temps, au niveau d'un pilote de terrain mis en place sur un site de carrière. Pour des eaux acides, parmi les différents processus de traitement intervenant au sein d'une terre humide, le plus approprié correspond au processus de réduction sulfato bactérienne. Le traitement de type terre humide, axé sur les réactions bactériennes, mis en place sur le site pilote et découlant directement des expérimentations en laboratoire a permis de valider la faisabilité du traitement pris dans sa globalité. Ce type de traitement qui n'est qu'expérimental et qui nécessite quelques améliorations constitue cependant une opportunité certaine pour les exploitations de roches massives présentant un phénomène d'acidification des eaux.

Mots clés: carrières, drainage minier acide, processus de traitement, terres humides, réduction sulfato-bactérienne, expérimentations in situ.

## ABSTRACT

The alteration of the physico-chemical quality of waters on some hard rock quarries as result of the oxidation of sulphide-bearing minerals present in the rock or in enclosing materials starts during site exploitation and continues well after quarry shutdown.

This phenomenon known as acid mine drainage is a major environmental problem. In quarries, the treatment used is water alkalization but this solution presents some disadvantages.

The present work examines the implementation of an alternative solution consisting of an “artificial wetland” biochemical treatment, first in a laboratory using columns and a scale model and then on a field pilot installed on a quarry site. In the presence of acid waters, the most appropriate process for the treatment of wetlands is based on the action of sulphur-reducing bacteria. The artificial wetland treatment process implemented on the pilot site on the basis of laboratory experiments and involving bacterial reactions allowed to validate treatment feasibility. Although the process is only experimental and needs further improvements, it constitutes an opportunity for hard rock quarry sites with water acidification problem.

Keywords: quarries, acid mine drainage, treatment process, artificial wetlands, sulphur-reducing bacteria, *in situ* experiments.

## TABLE DES MATIERES

<b>LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTE DES NOTATIONS UTILISEES .....</b>	<b>12</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>17</b>
<b>LISTE DES PHOTOS.....</b>	<b>18</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>19</b>
<b>CHAPITRE I : LES BASES DE L'ETUDE .....</b>	<b>22</b>
I.1 : ASPECTS REGLEMENTAIRES .....	22
I.2 : PROCESSUS D'ACIDIFICATION DES EAUX ET DE MISE EN SOLUTION DES METAUX.....	24
I.3 : LES TRAITEMENTS CHIMIQUES MIS EN PLACE ET LES ETUDES ENGAGEES .....	27
I.4 : L'ORIENTATION VERS LES TERRES HUMIDES .....	30
<i>I.4.1 : Aperçu des recherches sur les Terres Humides.....</i>	<i>31</i>
I.4.1.1 : Les procédés d'élimination des ions métalliques. ....	31
I.4.1.2 : Les Terres Humides.....	35
I.4.1.3 : Propriétés de la tourbe. ....	41
I.5 : LE SITE PILOTE.....	44
<i>I.5.1 : Les dispositions nécessaires à un site pilote.....</i>	<i>44</i>
<i>I.5.2 : Localisation et description du site pilote.....</i>	<i>45</i>
I.5.2.1 : Localisation.....	45
I.5.2.2 : Description du site. ....	46
<i>I.5.3 : Géochimie des eaux de la carrière.....</i>	<i>48</i>
<b>CHAPITRE II : LES ESSAIS PRELIMINAIRES .....</b>	<b>52</b>
II.1 : LES TECHNIQUES ANALYTIQUES .....	52
II.2: CHOIX DU MATERIEL ORGANIQUE.....	56

II.3: TESTS DES PROCESSUS D'ELIMINATION DES METAUX DISSOUS DANS L'EAU DE GANDOIN.	59
.....	59
II.3.1: <i>Effet du pH sur les concentrations metalliques</i> .....	59
II.3.2: <i>Influence des acides humiques solubles extraits de l'eau de tourbe sur les métaux</i> .	62
.....	62
II.3.3 : <i>Influence de la présence de la tourbe sur la concentration métallique, en solution mono-élément et en solution multi-éléments</i> .....	64
II.3.3.1 : <i>Essais préliminaires</i> : .....	64
II.3.3.2: <i>Isothermes d'adsorption</i> .....	66
II.3.4: <i>Conclusions</i> . .....	69
II.4: ETUDE STRUCTURALE DE LA TOURBE DE ST-MARS. ....	70
II.4.1: <i>caracterisation globale et analyse elementaire de la tourbe</i> . ....	71
II.4.2 : <i>Fractionnement de la matière organique</i> . ....	72
II.4.2.1: <i>Caractérisation des lipides libres</i> . ....	73
II.4.2.2: <i>Caractérisation des substances humiques</i> . ....	74
II.5: LES ASPECTS HYDRODYNAMIQUES. ....	75
II.5.1: <i>Les essais de perméabilité</i> . ....	76
II.5.1.1: <i>Essais sur tourbe seule</i> . ....	76
II.5.1.2: <i>Essais sur colonnes à matériaux mixtes</i> . ....	78
II.5.2: <i>Les essais de porosité</i> . ....	79
II.5.3: <i>récapitulatif</i> . ....	82
II.6: CONFIGURATION ET DIMENSIONNEMENT D'UNE TERRE HUMIDE. ....	84
<b>CHAPITRE III: LES ESSAIS DE TRAITEMENT EN COLONNES ET EN</b>	
<b>MAQUETTE</b> .....	<b>87</b>
III.1: <i>CONCEPTION DES COLONNES</i> . ....	87
III.2: <i>SUIVIS DES COLONNES ET ANALYSES CHIMIQUES</i> . ....	89
III.3: <i>RESULTATS</i> : .....	93
III.3.1: <i>Colonne à écoulement ascendant: colonne EA</i> . ....	93
III.3.2: <i>colonne à écoulement descendant et graviers siliceux: colonne ED1</i> . ....	96
III.3.3: <i>Colonne à écoulement descendant et graviers silico-calcaires: colonne ED2</i> . ....	101
III.3.4: <i>Evolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations métalliques à l'intérieur des colonnes</i> . ....	105
III.4: <i>INTERPRETATIONS ET COMMENTAIRES</i> . ....	108

III.4.1: <i>Comportement hydrodynamique.</i> .....	108
III.4.2: <i>Traitement.</i> .....	108
III.5: TEST DES GRAVIERS CALCAIRES DE LA CARRIERE DE LIRE .....	112
III.6: ESSAI DE TRAITEMENT SUR MAQUETTE. ....	114
III.6.1: <i>Fonctionnement et résultats de la maquette au cours du temps.</i> .....	115
III.6.2: <i>Localisation des réactions dans la maquette.</i> .....	119
III.6.3: <i>Interprétations et commentaires.</i> .....	121
III.7 :SYNTHESE DES DIFFERENTS COMPORTEMENTS DES IONS METALLIQUES. ....	124
III.8: EVOLUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE. ....	125
III.8.1: <i>Caractéristiques globales :</i> .....	125
III.8.2 : <i>Répartition et analyse de la matière organique de la tourbe de ED1 et de la maquette.</i> .....	126
<b>CHAPITRE IV : LE PILOTE DE TERRAIN.....</b>	<b>129</b>
IV.1: PROBLEMATIQUE. ....	129
IV.2: CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT. ....	129
IV.2.1: <i>Conception du pilote.</i> .....	129
IV.2.2: <i>Dimensionnement du bassin de traitement.</i> .....	133
IV.3: TRAVAUX DE MISE EN PLACE ET APPAREILLAGE.....	134
IV.3.1: <i>Travaux de mise en place</i> .....	134
IV.3.2: <i>Appareillage du pilote.</i> .....	137
IV.3.2.1: <i>Système de régulation des niveaux d'eau :</i> .....	137
IV.3.2.2: <i>Matériel de contrôle et acquisition de données:</i> .....	140
IV.4: RESULTATS.....	142
IV.4.1: <i>Evolution du pilote.</i> .....	142
IV.4.1.1: <i>Evolution du bassin de traitement au cours du temps.</i> .....	142
IV.4.1.2 : <i>Evolution de la tourbe du bassin de traitement.</i> .....	145
IV.4.2: <i>Fonctionnement du pilote.</i> .....	146
IV.4.3: <i>Indicateurs de fonctionnement du bassin de traitement.</i> .....	149
IV.4.4: <i>Synthese</i> .....	151
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>153</b>
LE SYSTEME DE TRAITEMENT PAR TERRE HUMIDE .....	153
<i>Le traitement des eaux.</i> .....	153
<i>La conception du bassin de traitement.</i> .....	154

<i>Les apports du traitement par terres humides.</i> .....	155
PERSPECTIVES.....	156
<i>Le traitement par terres humides</i> .....	156
<i>Les autres voies de recherche.</i> .....	158
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>160</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>168</b>
ANNEXE 1 : FICHE RECAPITULATIVE DES ANALYSES DE TOURBE.....	169
ANNEXE 2 : FICHE TECHNIQUE DES GRAVIERS DE LA CARRIERE DE SMARVES (86).....	170
ANNEXE 3 : FICHE TECHNIQUE DES GRAVIERS CALCAIRES DE LA CARRIERE DE LIRE (49).	172

## LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

AFNOR: Agence Française de NORmalisation  
AM: Arrêté Ministériel  
BOM: Bureau Of Mines.  
BSR ou SRB: Bactéries Sulfato-Réductrices  
BRGM: Bureau de Recherche Géologiques et Minières.  
COT: Carbone Organique Total  
CRITT: Laboratoire d'analyses chimiques.  
DCO : Demande Chimique en Oxygène  
DMA (ou AMD en anglais): Drainage Acide Minier.  
DRIRE: Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement.  
ENCEM: Bureau d'études Environnement, Carrières Et Matériaux  
ESIP: Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers.  
I. C. Installations Classées  
ICPE: Installations Classées pour la Protection de l'Environnement.  
MES : Matières en suspension  
M.O.: Matière Organique.  
NGF: Nivellement Général de la France.  
TVA: Tennessee Valley Authority

## LISTE DES NOTATIONS UTILISEES

Qe : Capacité d'adsorption en mg/l ou mmol/l

Ce : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre en mg/l ou mmol/l

Kf : constante associée à la capacité d'adsorption, sans dimension

C/N : rapport carbone sur azote qui permet de classer une tourbe acide ou eutrophe.

H/C : Rapport hydrogène sur carbone, sans dimension qui indique le degré d'aliphatité.

K: perméabilité (ou conductivité hydraulique), en m/s

Q: débit calculé par la loi de Darcy, en m<sup>3</sup>/s

n: porosité totale, sans dimension

ne : porosité efficace, sans dimension

S : surface d'alimentation en m<sup>2</sup>

h : charge appliquée en m

dh : différence de charge au cours de l'intervalle de temps dt.

i : gradient de charge, sans dimension

T : temps de transit en s

Ve : vitesse effective en m/s

Vc : vitesse critique en m/s

P : profondeur submergée en m

L : longueur du système, parallèle à la direction d'écoulement

l : largeur du système, perpendiculaire à la direction d'écoulement

pH: potentiel hydrogène

Eh: potentiel d'oxydo-réduction

## LISTE DES FIGURES

Figure 1: Schéma de la méthodologie expérimentale adoptée concernant le traitement des eaux acides par les terres humides. ....	21
Figure I. 1: Les transformations du soufre dans un sol humide. ....	34
Figure I. 2: Schéma type d'une roselière adapté d'après Cooper et al.,(1989).....	37
Figure I. 3: Schéma( hors échelle) en coupe d'un drain calcaire anoxique, modifié d'après Brunet 2000. ....	38
Figure I. 4: Diagramme Eh-pH d'une partie du système Mn-C-S-O-H, à 25°C sous une pression de 1 bar.....	41
Figure I. 5 : localisation de la carrière de Gandouin, carte IGN 1020 ouest au 25000 <sup>ème</sup> .....	45
Figure I. 6: Carte schématique du site de Gandouin. ....	47
Figure I. 7: Localisation des points de prélèvements sur une représentation schématique du plan d'eau.....	48
Figure I. 8: Diffractogramme des stériles de Roga. ....	50
Figure I. 9: Répartition des concentrations métalliques dans le plan d'eau, selon la profondeur. Mars 2000.....	50
Figure I. 10: Répartition latérale des concentrations métalliques dans le plan d'eau. Mars 2000 .....	50
Figure II. 1: Les différentes formes du carbone contenu dans les eaux. ....	54
Figure II. 2: Effet de l'augmentation du pH (par ajout de NaOH) sur la précipitation des métaux présents dans l'eau acide de Gandouin. Comparaison avec les courbes de solubilité de chaque métal dans l'eau pure (♦ résultats expérimentaux, - calcul de solubilité).....	60
Figure II. 3: Zones de précipitation des ions métalliques dissous dans l'eau de Gandouin. ....	61
Figure II. 4 : Effets conjugués de la présence d'acides humiques et de l'augmentation du pH sur la précipitation des métaux dissous présents dans l'eau de gandouin. (♦ absence d'acides humiques, ○ présence d'acides humiques).....	63
Figure II. 5: Répartition de la matière organique et de la matière minérale.....	72
Figure II. 6 : Schéma de principe du perméamètre à charge variable .....	77

Figure II. 7: Graphe de restitution de l'eau en fonction du temps du modèle tricouche. ....	80
Figure II. 8: Graphe de restitution de l'eau du mélange tourbe-graviers.....	80
Figure II. 9: Graphe de restitution de l'eau égouttée du modèle bicouche à volume équivalent. .....	81
Figure II. 10: Graphe de restitution de l'eau égouttée .....	81
Figure III. 1 Conception des colonnes utilisées. ....	88
Figure III. 2 : Diagramme Eh-pH général d'après Brookins (1988).....	91
Figure III. 3 : Diagramme Eh-pH d'une partie du système S-O-H d'après Brookins (1988)..	91
Figure III. 4: Evolution du pH de la colonne EA.....	92
Figure III. 5: Evolution de la concentration en cuivre de la colonne EA.....	92
Figure III. 6: Evolution de la concentration en COT de la colonne EA.....	92
Figure III. 7: Evolution de la concentration en fer de la colonne EA. ....	92
Figure III. 8: Evolution de la concentration en zinc de la colonne EA.....	94
Figure III. 9: Evolution de la concentration en manganèse de la colonne EA.....	94
Figure III. 10: Evolution de la concentration en nickel de la colonne EA.....	94
Figure III. 11: Evolution de la concentration en sulfates de la colonne EA.....	94
Figure III. 12: Evolution du pH de la colonne ED1.....	97
Figure III. 13: Evolution de la concentration en nickel de la colonne ED1.....	97
Figure III. 14: Evolution de la concentration en zinc de la colonne ED1.....	97
Figure III. 15: Evolution de la concentration en manganèse de la colonne ED1.....	97
Figure III. 16: Evolution de la concentration en fer de la colonne ED1.....	98
Figure III. 17: Evolution de la concentration en cuivre de la colonne ED1.....	98
Figure III. 18: Evolution de la concentration en sulfates de la colonne ED1.....	98
Figure III. 19: Evolution du pH de la colonne ED2.....	102
Figure III. 20: Evolution de la concentration en zinc de la colonne ED2.....	102
Figure III. 21: Evolution de la concentration en nickel de la colonne ED2.....	102
Figure III. 22: Evolution de la concentration en manganèse de la colonne ED2.....	102
Figure III. 23: Evolution de la concentration en fer de la colonne ED2.....	103
Figure III. 24: Evolution de la concentration en cuivre de la colonne ED2.....	103
Figure III. 25: Evolution des sulfates de la colonnes ED2.....	103
Figure III. 26: Evolution des débits appliqués à la colonne ED2.....	103
Figure III. 27: Evolution du pH à l'intérieur des colonnes à écoulement descendant.....	105
Figure III. 28: Répartition des sulfates dans les colonnes à écoulement descendant.....	106

Figure III. 29: Répartition de la concentration en manganèse dans les colonnes à écoulement descendant. ....	106
Figure III. 30: Répartition de la concentration en nickel dans les colonnes à écoulement descendant. ....	107
Figure III. 31: Répartition de la concentration en zinc dans les colonnes à écoulement descendant. ....	107
Figure III. 32: Répartition de la concentration en cuivre dans les colonnes à écoulement descendant. ....	107
Figure III. 33 : Evolution du pH de la colonne de graviers. ....	113
Figure III. 34 : Evolution des concentrations métalliques en sortie de la colonne de graviers. ....	113
Figure III. 35 : Schéma de la maquette. ....	114
Figure III. 36: Evolution du débit de la maquette ....	116
Figure III. 37: Evolution du pH de la maquette. ....	116
Figure III. 38: Evolution de la concentration en cuivre de la maquette. ....	116
Figure III. 39: Evolution de la concentration en nickel de la maquette. ....	116
Figure III. 40: Evolution de la concentration en zinc de la maquette. ....	117
Figure III. 41: Evolution de la concentration en fer de la maquette. ....	117
Figure III. 42: Evolution de la concentration en manganèse de la maquette. ....	117
Figure III. 43: Evolution de la concentration en sulfates de la maquette. ....	117
Figure III. 44 : diagramme Eh-pH du manganèse ....	119
Figure III. 45: Localisation des points de prélèvements dans la maquette. ....	120
Figure III. 46: pH et concentration en sulfates dans la maquette ....	120
Figure III. 47: Evolution des teneurs métalliques dans la maquette. ....	120
Figure III. 48 : Diagramme Eh-pH du fer. ....	122
Figure III. 49: répartition de la MO de la tourbe de la colonne ED1 ....	127
Figure III. 50: Répartition de la MO de la tourbe de la maquette ....	127
Figure III. 51: Evolution de la concentration en COT de la maquette ....	128
Figure IV. 1: Coupe du pilote de terrain ....	130
Figure IV. 2: Graphe des évènements marquants du pilote de terrain ....	141
Figure IV. 3: Evolution des pH d'entrée et sortie au cours du temps. ....	147
Figure IV. 4: Concentrations métalliques dissoutes de l'eau de l'exutoire ....	147

Figure IV. 5: Evolution de la concentration en sulfates de l'eau de l'exutoire du pilote de Gandouin. .... 147

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: caractéristiques physico-chimiques du plan d'eau de Gandouin en janvier 1997. .....	49
Tableau I. 2: valeurs moyennes de l'eau de la carrière de Gandouin et valeurs seuils conseillées. ....	51
Tableau II. 1: concentrations métalliques exprimées en mg/l et pH en fonction de différents ratios masse de tourbe/litre d'eau à traiter .....	65
Tableau II. 2: masse de tourbe sèche nécessaire pour diminuer les concentrations métalliques en solution mono-élément. ....	67
Tableau II. 3: analyse élémentaire de la tourbe.....	71
Tableau II. 4: Répartition de la matière organique.....	72
Tableau II. 5: Quantités en mg/kg des différents types de molécules obtenues par CG-SM des lipides libres .....	73
Tableau II. 6: Analyse élémentaire des substances humiques.....	74
Tableau II. 7: nombre de groupement d'acides carboxyliques pour 100 g .....	74
Tableau II. 8 : Ordres de grandeur des paramètres hydrodynamiques obtenus .....	83
Tableau III. 1 : Récapitulatif du comportement des ions métalliques.....	124
Tableau III. 2: Analyse élémentaire de la tourbe de la colonne ED1.....	125
Tableau III. 3: Analyse élémentaire de la tourbe de la maquette. ....	126
Tableau IV. 1: Analyse élémentaire de la tourbe du pilote de terrain.....	145
Tableau IV. 2 : Concentrations en ions métalliques des eaux en sortie de traitement. ....	148

## LISTE DES PHOTOS

Photo IV. 1: 2 sept.99 : Talutage des bassins avec une pente de 3/2 .....	135
Photo IV. 2: 15 sept.99 : Mise en place des graviers calcaires dans le bassin en eau.....	136
Photo IV. 3: Sept 1999 : Création d'ouvertures sur le tuyau d'exhaure pour faire varier le débit. .....	139
Photo IV. 4: Ensemble d'acquisition de données. ....	140
Photo IV. 5: Juillet 2000 : Végétation pionnière du bassin de traitement, avant mise en place de la couche supérieure de graviers.....	142
Photo IV. 6: Bassin de traitement fin août 2000, après la mise en place des graviers supérieurs. ....	143

## INTRODUCTION

Au cours de la dernière décennie, il a été mis en évidence dans les exploitations de roches massives, en région Bretagne en particulier, un phénomène d'acidification des eaux d'exhaure ( $3 < \text{pH} < 5$ ), associé à de fortes teneurs en ions métalliques dissous, ions indésirables voire toxiques pour l'environnement (Fe, Al, Zn, Cu, Mn, Ni...).

Ce phénomène, connu dans le domaine minier et révélé pour les carrières, par les conséquences dommageables de tels rejets dans le milieu naturel récepteur (cours d'eau), a attiré l'attention des professionnels. Depuis 1991, ceux-ci se sont mobilisés pour mener à bien, en collaboration avec la DRIRE de Bretagne et le BRGM, des études (BRGM, 1994) permettant d'acquérir un certain nombre de données sur l'extension du phénomène et sur les méthodes de traitement utilisées ou utilisables par les exploitants.

Le principal processus d'acidification provient de l'oxydation des minéraux sulfurés présents dans les roches de type métamorphique. Le procédé de traitement actuellement employé en carrière consiste en une alcalinisation des eaux, par différents produits tels que le calcaire concassé, la chaux ou la soude.

Au travers des conclusions de ces différentes études, se sont formées de nouvelles interrogations qui ont débouché sur l'exploration de nouvelles voies d'investigation. L'une, dans la continuité du traitement chimique, consiste à étudier la valorisation des résidus de traitement produits, l'autre, qui fait l'objet de la présente étude, vise à tester et mettre en œuvre une solution alternative de traitement biochimique, appelée communément "Terres Humides ». Ce traitement appelé aussi « traitement passif » et qualifié fréquemment de "faible maintenance, faible coût" devrait permettre :

- de limiter les coûts de traitement en fonctionnant si nécessaire en combinaison avec un traitement chimique, au cours de l'exploitation d'un site,
- de répondre dans le temps au problème que pose le phénomène d'acidification des eaux qui perdure après arrêt de l'exploitation.

Pour cela, l'étude a été réalisée selon deux approches,

- l'une portant sur l'étude des mécanismes du traitement, en laboratoire.
- l'autre portant sur l'étude d'un pilote de terrain mis en place dans un contexte de carrière.

Dans la chronologie de l'étude du traitement par Terre Humide, les travaux ont débuté par des essais préliminaires, avant de tester un type de conception, en laboratoire, et de mettre en place le pilote de terrain.

La démarche générale adoptée, pour le développement de cette étude est schématisée en figure 1, page 21.

Après la présente introduction, l'étude s'organise en quatre grandes parties.

- **La première partie** permet à l'aide d'une revue bibliographique de poser les bases de l'étude et de présenter le site de carrière choisi pour l'établissement du pilote de terrain.
- **La seconde partie** porte plus spécifiquement sur les essais préliminaires du traitement des eaux.
- **La troisième partie** est consacrée aux expérimentations en laboratoire sur colonnes et maquette, ainsi qu'à l'évolution de la tourbe.
- **La quatrième partie** est consacrée au pilote de terrain mis en place et permet de vérifier grandeur nature, avec tous les impondérables dont on ne peut s'affranchir (paramètres climatiques), le fonctionnement et l'application du système de traitement à la problématique carrière.

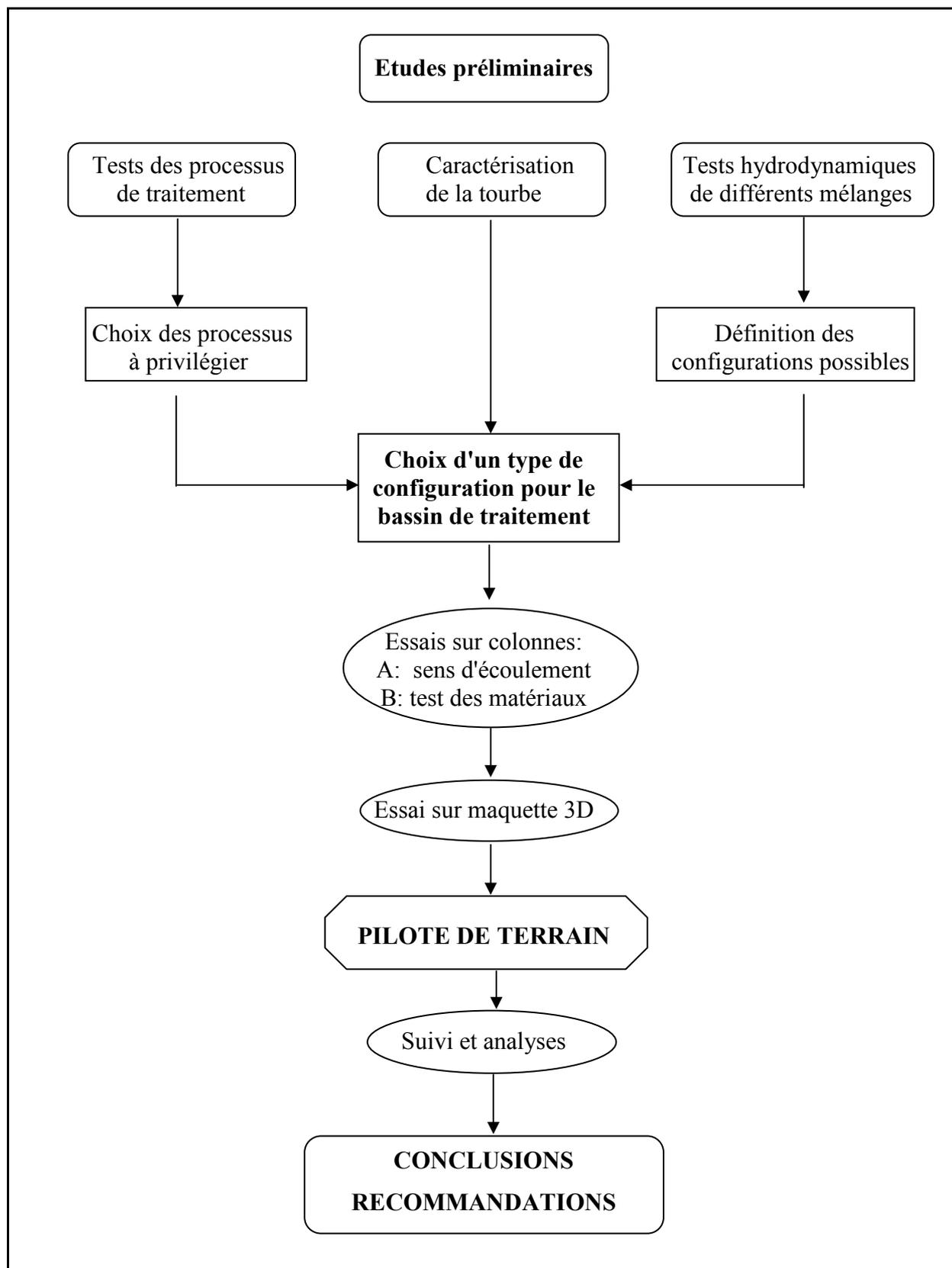


Figure 1: Schéma de la méthodologie expérimentale adoptée concernant le traitement des eaux acides par les terres humides.

## CHAPITRE I : LES BASES DE L'ETUDE

### I.1 : ASPECTS REGLEMENTAIRES

Jusqu'à la publication de la Loi n° 93-3 du 4 janvier 1993, la réglementation des carrières découlait du Code Minier et des différents arrêtés et décrets pris pour son application, et ce malgré le fait que la loi 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement intègre déjà les carrières.

Cette **loi du 19 juillet 1976** est une loi de portée générale sur les activités portant atteinte à l'environnement. Elle définit :

- Les activités concernées par son application, dont les carrières
- Le classement des activités dans une nomenclature
- Deux régimes d'autorisation selon la gravité des dangers et inconvénients
- Les objectifs de l'arrêté préfectoral d'autorisation (contrôles, prévention, suivis...)
- La possibilité que les modalités d'exploitation soient définies dans un arrêté ministériel
- Les sanctions administratives et pénales
- Les taxes et redevances suivant les régimes d'autorisation.

Cette loi est maintenant codifiée par le titre I du livre V du nouveau code de l'environnement publié au Journal Officiel le 21 septembre 2000.

**La loi 93-3 du 4 janvier 1993** relative aux carrières a définitivement transféré la réglementation de l'exploitation des carrières du domaine du code minier à la législation des ICPE. Ce transfert est entré en vigueur avec la publication du décret 94-485 du 9 juin 1994 inscrivant les carrières dans la nomenclature des ICPE.

L'articulation avec **la loi sur l'eau** se fait par l'intermédiaire de l'article 69 de la loi Barnier (loi sur l'eau) qui spécifie que les I.C. ne sont plus soumises à la nomenclature « eau » et que la demande d'autorisation au titre des ICPE intègre les opérations touchant à l'eau, nécessaires à l'exploitation. Cependant, la carrière reste soumise aux orientations de fond de la loi sur l'eau, notamment aux objectifs de gestion équilibrée de la ressource :

- Préservation des écosystèmes aquatiques, des sites et des zones humides
- Protection contre toute pollution et restauration de la qualité des eaux superficielles et souterraines
- Développement et protection de la ressource en eau
- Valorisation économique et répartition de cette ressource.

Actuellement, les carrières sont aussi soumises à l'**Arrêté Ministériel du 22 septembre 1994** pris en application de l'article 7 de la loi 76-663 du 19 juillet 1976 et de la loi 92.3 sur l'eau. Cet arrêté ministériel dont le domaine d'application concerne les carrières (aériennes et souterraines) et les installations de premier traitement, fixe les prescriptions techniques d'exploitation des carrières, zone d'exploitation et installations de premier traitement soumises au régime de l'autorisation. Cet arrêté spécifie notamment par son article 18 les prescriptions applicables aux eaux canalisées rejetées dans le milieu naturel.

- Un pH compris entre 5,5 et 8,5
- Une température inférieure à 30°C
- Une concentration en MES inférieure à 35 mg/l
- Une DCO sur effluent décanté inférieure à 125 mg/l
- Une concentration en hydrocarbures totaux inférieure à 10 mg/l.

L'arrêté préfectoral d'autorisation peut, selon la nature des terrains exploités, imposer des valeurs limites sur d'autres paramètres.

Comme on peut le voir cet arrêté ministériel n'intègre pas les éléments métalliques qui peuvent être présents consécutivement à l'acidification des eaux. C'est pourquoi, le Préfet dans son arrêté d'autorisation fixe des valeurs complémentaires. Il peut pour cela prendre comme référence les valeurs issues **de l'arrêté général du 2 février 1998**, relatif aux prescriptions applicables aux installations soumises à autorisation, prélèvements et consommation d'eau, rejets de toute nature. Cet arrêté non directement applicable aux carrières constitue cependant la seule base réglementaire existante vis à vis de ces éléments métalliques.

Les valeurs limites fixées par cet arrêté intègrent la notion de flux journalier :

- Plomb et composés (en Pb) : 0,5 mg/l si le rejet dépasse 1g/j
- Cuivre et composés (en Cu) : 0,5 mg/l si le rejet dépasse 5g/j
- Chrome et composés (en Cr) : 0,5mg/l si le rejet dépasse 5g/j
- Nickel et composés (en Ni) : 0,5 mg/l si le rejet dépasse 5g/j

- Zinc et composés (en Zn) : 2 mg/l si le rejet dépasse 20g/j
- Manganèse et composés (en Mn) : 1 mg/l si le rejet dépasse 10g/j
- Etain et composés(en Sn) : 2 mg/l si le rejet dépasse 20g/j
- Fer, aluminium et composés (en Fe+Al) : 5mg/l si le rejet dépasse 20g/j.

Pour les métaux qui nous concerne dans la suite de cette étude (Cu, Ni, Zn, Mn, Fe+Al), on peut remarquer que les valeurs seuils fixées en fonction du flux représentent un débit de 10 m<sup>3</sup>/j pour le Cu, le Zn, le Mn, et le Ni et un débit de 4 m<sup>3</sup>/j pour le fer plus aluminium.

## **I.2 : PROCESSUS D'ACIDIFICATION DES EAUX ET DE MISE EN SOLUTION DES METAUX**

L'oxydation naturelle des minéraux sulfurés exposés à l'oxygène de l'air ou de l'eau peut générer des effluents acides et une libération d'éléments métalliques ou métalloïdes indésirables, voire toxiques à forte concentration, pour le milieu naturel.

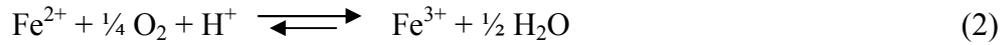
Ces effluents peuvent être produits par des sources naturelles comme des ruisseaux en contact avec des minéralisations sulfurées (BRGM 1994), ou bien par l'exposition à l'air de roches contenant des minéraux sulfurés. Ce phénomène connu dans le cadre d'exploitation minière sous le nom de drainage minier acide (*DMA ou AMD en anglais*) est responsable de nombreux problèmes environnementaux. Ces problèmes résultent de la mise en solution d'éléments chimiques présents dans les minéraux de la roche exploitée.

L'oxydation de la pyrite, sulfure de fer (FeS<sub>2</sub>) largement répandu en masse, en veines, en imprégnation ou sous forme de cristaux isolés dans diverses roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires, joue un rôle clé dans l'amorce du processus d'acidification, en servant de base à toute une série de réactions d'oxydo-réduction cycliques, où alternent les formes sulfates et sulfures .

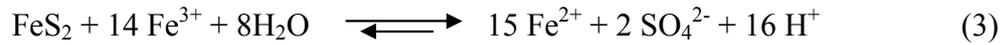
Les différentes réactions sont présentées ci-dessous (d'après Singer et Stumm.,1970):



La vitesse de cette réaction est lente. Elle sert de réaction d'initiation et de source initiale de fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) qui est ensuite oxydé en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) selon la réaction (2).



Le fer ferrique peut ensuite oxyder la pyrite selon la réaction (3)

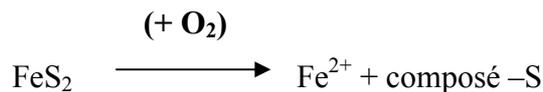


L'importance de la production de polluants acides sera fonction de la vitesse des réactions (2) et (3). Notons que la vitesse de réaction (2) augmente considérablement sous l'action de sulfobactéries hétérotrophes comme celles de la famille des *Thiobacili* et *Sulfatamaculum* qui jouent alors un rôle de catalyseur.

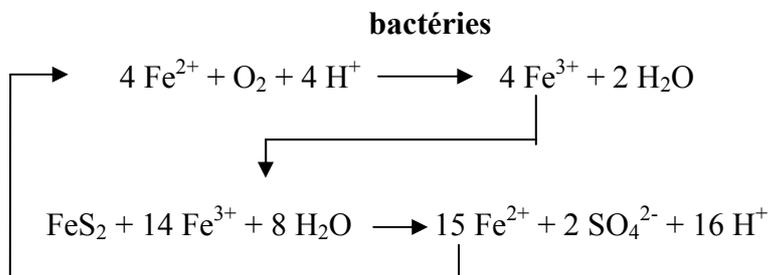
Dans la réaction (3), le fer ferrique est un agent oxydant pour la pyrite. Les études de cinétiques (Rose et al., 1998) montrent qu'à pH acide, l'oxydation de la pyrite par le fer ferrique est plus rapide qu'avec l'oxygène. De plus, on peut noter que la réaction (3) n'utilise pas directement de molécule d'oxygène (Wildeman et al., 1989), dès lors, l'absence de contact entre l'air et la pyrite ne stoppe donc pas son altération.

Ces différentes étapes peuvent être résumées comme suit (Vannier, 1996):

### Réaction d'initiation très lente.



### Cycle de propagation.



Cette acidification est complétée par l'hydrolyse du fer ferrique,  $\text{Fe}^{3+}$  selon les réactions ci-après:



La mise en solution de métaux dissous est aussi un problème majeur indissociable de l'acidité des eaux, dans la mesure où ils proviennent de l'oxydation des minéraux dans les conditions créées par l'oxydation de la pyrite. Par exemple, (Wildeman et al.,1989) le fer ferrique peut oxyder la sphalérite, ZnS, selon la réaction 5.



Les ions métalliques les plus fréquemment rencontrés proviennent de sulfures métalliques comme :

- La sphalérite, sulfure de zinc (ZnS) qui intègre dans son réseau jusqu'à 5% de manganèse et 25% de fer
- Le sulfure de nickel, pentlandite (NiS), qui est souvent sous forme d'inclusions dans les sulfures de fer
- la chalcopryrite, sulfure de fer et cuivre (CuFeS<sub>2</sub>)
- la galène, sulfure de plomb (PbS)

mais aussi de la dissolution de minéraux majeurs comme les oxydes, les hydroxydes, les minéraux argileux ou les carbonates. Par exemple, le manganèse se trouve soit dans des oxydes soit dans de nombreux silicates en substitution du fer et passe très facilement en solution. Il en est de même pour l'aluminium que l'on retrouve dans les argiles telles que la kaolinite (Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>) ou dans les hydroxydes comme la gibbsite (Al(OH)<sub>3</sub>).

Il faut cependant noter qu'à pH supérieur à 2,5, le fer ferrique à des concentrations supérieures à 10<sup>-2,5</sup> mg/l n'est pas stable et précipite sous forme d'oxydes et d'hydroxydes. De même, la précipitation d'autres produits est possible. En présence de cations tels que le potassium ou le sodium, des minéraux néoformés tels que la jarosite (KFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) ou la natrojarosite (NaFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) sont stables même sous des conditions relativement acides (Nordstrom 1982, dans Rose et al.,1998). La formation de ces minéraux secondaires n'est pas sans conséquence car ils représentent une « acidité emmagasinée » (Alpers et al., 1994 dans Rose et al.,1998) qui peut être relarguée ultérieurement et alimenter le drainage acide après l'oxydation de la pyrite accessible.

### I.3 : LES TRAITEMENTS CHIMIQUES MIS EN PLACE ET LES ETUDES ENGAGEES

Les traitements actuels mis en place sur des exploitations de carrière présentant un phénomène d'acidification des eaux ont deux objectifs:

- la neutralisation de l'acidité pour obtenir des rejets dont le pH est compris entre 5,5 et 8,5
- la diminution des concentrations en éléments indésirables (ions métalliques dissous) dans les rejets.

En carrière, les traitements utilisent tous le même procédé physico-chimique qui consiste en une alcalinisation des eaux par adjonction de produits tels que du calcaire concassé, de la chaux ou de la soude, ces différents produits pouvant être combinés entre eux.

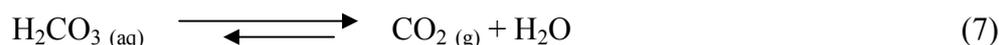
Il existe cependant d'autres procédés qui reposent sur des principes différents, comme la précipitation sous forme de sulfures, l'échange d'ions sur résines ou sur argiles, l'extraction liquide/liquide, l'électrocoagulation, l'électrolyse.... Tous ces traitements dits « actifs » nécessitent l'apport de réactifs et la mise en place d'équipements lourds. Le suivi constant de leur fonctionnement est impératif (Brunet , 2000).

Les réactions types mises en jeu dans la neutralisation de l'acidité sont (Bourrié,1976):

- par le biais de minéraux alcalins comme le calcaire (calcite 6a) et la dolomie (dolomite 6b)



En phase gazeuse, le  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se décompose :

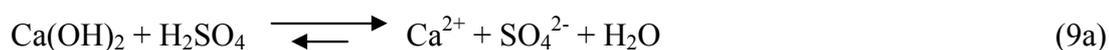


Pour un pH supérieur à 6,3 (équilibre entre  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$ , pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $10^{-3,5}$  atm)), le produit majoritairement formé est l'ion hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) selon la réaction 8 :



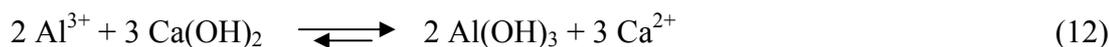
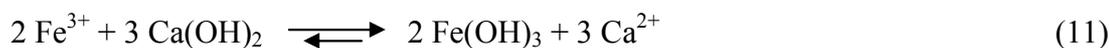
Dans une phase aqueuse, la concentration en  $\text{HCO}_3^-$  est fonction du pH et de la pression partielle en  $\text{CO}_2$ , en présence de calcite.

- par la chaux (9a) ou la soude (9b)



L'utilisation de base forte comme la chaux ou la soude permet d'obtenir, avec une certaine précision, le pH voulu, même un pH très alcalin (supérieur à 9), car cela ne dépend que de la proportion base/acide sulfurique

L'augmentation du pH conduit à la précipitation du fer et de l'aluminium sous forme d'hydroxydes, selon les réactions suivantes,



où  $\text{Fe(OH)}_3$  est un hydroxyde de fer amorphe et  $\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{H}_2\text{O})$  de la gibbsite.

L'augmentation du pH conduit également à la précipitation des métaux lourds sous forme d'oxydes selon la réaction (13).



Notons que les ions métalliques de type  $\text{Me}^{2+}$  peuvent aussi s'adsorber sur les hydroxydes de fer et d'aluminium formés (Sigg et al., 1992).

Nous reviendrons sur les phénomènes d'adsorption dans le chapitre I.4.1.1.

Les traitements pratiqués en carrière sont tous basés sur ce principe, qu'ils utilisent de la soude, de la chaux, du calcaire, ou le plus souvent une association calcaire concassé et chaux.

D'après les études réalisées en 1993 (BRGM, 1994) portant entre autre sur les différentes méthodes de traitement utilisées en carrière, les résultats montrent une bonne élimination de la plupart des ions métalliques à l'exception du manganèse, voire du nickel et du zinc dans une moindre mesure. De plus, les traitements présentent de meilleurs résultats vis à vis des concentrations métalliques, dans le cas d'une augmentation du pH jusqu'à une valeur de 9, d'une utilisation d'un système automatisé avec ajustement de la valeur de pH par ajout de base forte, et pour des débits constants.

Cependant, ce type de traitement physico-chimique présente certains inconvénients:

- Il génère une importante quantité de boues très riches en précipités d'hydroxydes et d'oxydes métalliques. Ces boues, de part leur composition, mais aussi pour des problèmes de stabilité dans le temps, posent actuellement un problème de stockage et d'élimination. Vu les contraintes techniques et les volumes en jeu, le coût d'une mise en dépôt dans un centre de classe 1, encourage les professionnels à rechercher des solutions alternatives plus accessibles et moins onéreuses.
- Il nécessite une maintenance importante et possède des coûts de fonctionnement élevés dus à l'utilisation de produits chimiques.
- D'un point de vue économique, après arrêt de l'exploitation, ce procédé de traitement coûteux n'est plus compensable et génère un solde négatif pendant une durée non connue, durée équivalente à celle du phénomène d'acidification des eaux.

Ces inconvénients majeurs ont engendré des études sur d'autres traitements actifs définis plus haut, et sur les procédés dits passifs comme les drains calcaires, ouvert ou anoxique, les bioréacteurs de bactéries sulfato-réductrices, la phytoremédiation..... Dans cette étude, nous nous intéresserons en particulier aux traitements passifs de type wetland.

Les exploitants de granulats ont quant à eux financé pour partie, une première étude portant sur la valorisation des boues de traitement, en les incorporant dans les produits finis de type bétons ou enrobés, et une seconde portant sur un traitement passif alternatif, de type biochimique, communément appelé "Terres Humides", et utilisés, principalement dans les pays d'Amérique du Nord, pour le traitement des drainages acides miniers (DAM ou AMD en

anglais). Une meilleure connaissance des principes de traitement mis en œuvre et l'adaptation de ces principes aux exploitations de granulats constitue l'objectif de la présente étude.

#### **I.4 : L'ORIENTATION VERS LES TERRES HUMIDES .**

La dégradation ou/et la disparition des zones humides naturelles, du fait d'une forte anthropisation, a engendré une raréfaction et un appauvrissement de la faune et de la flore liées à ces milieux. Depuis quelques années, ces milieux font l'objet de nombreuses études et bénéficient d'une protection quasi systématique dans de nombreux pays. Ces études ont notamment mis en évidence le rôle épurateur des ces systèmes vis à vis de nombreuses pollutions chimiques et organiques. La création de systèmes artificiels pouvant traiter les pollutions présente donc un attrait important.

Le traitement bio-physico-chimique par "Terres Humides", est basé sur le principe actif des zones humides naturelles, comme les tourbières, qui forment d'excellents filtres à un grand nombre de pollution. Ce traitement semble palier les inconvénients du traitement chimique, à savoir:

- C'est un système "passif" qui, une fois mis en place, présente une certaine autonomie de fonctionnement
- C'est un traitement que l'on qualifie de "faible coût, faible maintenance". La plupart des exploitants miniers qui ont mis en place un système de terre humide estime que les coûts de construction des terres humides sont récupérés à court terme (Perry et al.,1994).
- C'est un traitement qui semble adaptable aux carrières, dans la mesure où les concentrations en ions métalliques dissous et les débits à traiter sont beaucoup plus faibles que ceux des exploitations minières pour lesquelles le rendement reste très variable d'un cas à l'autre (Kolbash et al.,1989), (Wildeman et al.,1989). Sur plus de 400 systèmes de traitements mis en place sur des terrains miniers, environ 20% des systèmes satisfont pleinement les prescriptions réglementaires des Etats Unis (Perry et al.,1994).

## **I.4.1 : APERÇU DES RECHERCHES SUR LES TERRES HUMIDES**

L'utilisation des Terres Humides pour traiter les effluents miniers est maintenant effective depuis plus d'une dizaine d'années dans les pays nord américains. Cette technique commence à se développer en Angleterre (Harcourt et al., 1996) où l'on dénombre deux sites pilote : Wheal Jane en Cornouailles (traitement plurimétallique : Zn, Pb, Cd, As, Cu) et Pelenna dans le West Glamorgan (décharge ferrugineuse).

### **I.4.1.1 : Les procédés d'élimination des ions métalliques.**

Il existe plusieurs procédés d'élimination des métaux qui interviennent dans les Terres Humides. Ces procédés d'ordre chimique, biologique et microbiologique interviennent dans les zones aérobies et anaérobies des Terres Humides.

#### **L'oxydation.**

Ces réactions décrites au chapitre I.2 permettent de soustraire au milieu aqueux les ions métalliques en les précipitant sous forme d'oxydes et d'hydroxydes. Ce procédé chimique intervient en **milieu aérobie**, et résulte notamment de la remontée du pH.

#### **La complexation.**

La complexation des ions métalliques se fait avec des ligands inorganiques ou organiques (Sigg et al., 1992). Les ligands inorganiques sont par exemple les ions sulfates, hydrogénocarbonates, carbonates, sulfures ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) ... Les entités complexantes organiques sont très variées, ils sont généralement produits par des processus biologiques. Les acides humiques et fulviques, à structure macromoléculaire complexe jouent un rôle prépondérant dans la complexation des métaux. Ces macromolécules possèdent de nombreux groupes fonctionnels qui peuvent complexer des métaux.

Le substrat utilisé joue un rôle prépondérant au niveau des réactions de complexation. De nombreux essais de différents substrats ont donc été réalisés (Brodie et al., 1988). Les substrats testés sont très variés, allant des aiguilles de pin pour leur forte capacité de chélation avec le fer et l'aluminium, (Karathanasis et al., 1993) aux mixtures de fumier et composts divers (Howard, 1989), (Wieder, 1993 et 1994). Les deux substrats les plus utilisés dans les terres humides sont le compost et la tourbe, tous les deux très riches en matière organique.

### **L'adsorption.**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide à son interface avec le milieu aqueux. (Ramade, 1998). Ces processus d'adsorption peuvent donc se produire à la surface de la matière organique, mais aussi des particules argileuses et des hydroxydes formés.

### **L'échange d'ions.**

L'échange d'ions consiste essentiellement entre un échange entre cations métalliques suivant la réaction (14) (Sigg et al., 1992)



Avec :  $M^{z+}$  : métal en solution

$B^{w+}$  : cation fixé sur le solide

### **La bio-accumulation.**

Les plantes contribuent à l'élimination des métaux par bio accumulation (principalement du fer et un peu de manganèse) dans leur biomasse et notamment au niveau de leur système racinaire.

Dans un environnement saturé, les conditions deviennent rapidement anoxiques en profondeur, et les plantes ont un système qui favorise le transport de l'oxygène jusqu'aux racines, leur permettant de survivre dans des conditions réductrices (Sencindiver et al., 1988), (Hammer et al., 1989).

Dans un premier temps, l'utilisation de sphaignes, basée sur l'observation de tourbières naturelles, (Spratt et al., 1988), s'est révélée peu efficace. Des phragmites, des joncs et des typhas ont alors été utilisés.

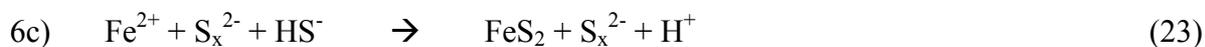
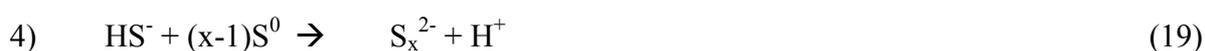
Les végétaux les plus fréquemment cités et utilisés sont les Typhas (*Typha latifolia*), (Fennessy et al., 1989), (Brodie, 1990), (Hiel et al., 1988), (Stillings et al., 1988), pour leurs capacités d'adaptation à un environnement acide. Il semblerait que le pH seul ne soit pas un facteur limitant à l'établissement des typhas. Par contre un pH acide couplé à de fortes concentrations en fer (de l'ordre de 100 mg/l) limite considérablement l'établissement et la croissance des typhas (Samuel et al., 1988).

### La réduction bactérienne des sulfates.

Le **processus anaérobie** de sulfato-réduction bactérienne est basé sur la transformation du soufre (figure 1), sous l'action biologique de bactéries hétérotrophes anaérobies comme *Desulfovibrio*.

Dans des conditions réductrices, les bactéries sulfato-réductrices (BSR), anaérobies décomposent la matière organique simple et utilisent le sulfate inorganique comme accepteur d'électrons. Ce procédé de respiration, intervenant sous conditions anaérobies, génère une quantité importante de sulfure d'hydrogène (Akagi, 1995) et d'hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) qui consomment de l'acidité. L'hydrogène sulfuré produit par les BSR peut alors réagir avec les ions métalliques dissous, les réduire éventuellement et les précipiter en produisant des sulfures métalliques du type  $\text{Me}_x\text{S}_y$ .

Les réactions principales intervenant en milieu anaérobie riche en sulfates sont les suivantes (Hedin et al., 1988) :



avec:

- 1) réaction de réduction du sulfate, avec  $\text{CH}_2\text{O}$  qui représente la matière organique.
- 2) réactions d'ionisation de l'hydrogène sulfuré
- 3) formation de soufre élémentaire
- 4) formation de polysulfures
- 5) formation de monosulfure de fer
- 6) réactions de formation de pyrite

L'élimination des ions métalliques par ce procédé dépend notamment de:

- la présence de matière organique « simple »
- la présence de sulfates
- la solubilité des sulfures métalliques
- du pH
- de la concentration des ions métalliques.

Notons cependant que la quasi totalité des sulfures métalliques présentent des produits de solubilité (pKs) très forts, ce qui signifie qu'ils sont presque tous insolubles.

La figure I.1 montre les transformations du soufre dans un sol humide modifiée d'après Faulkner (1989)

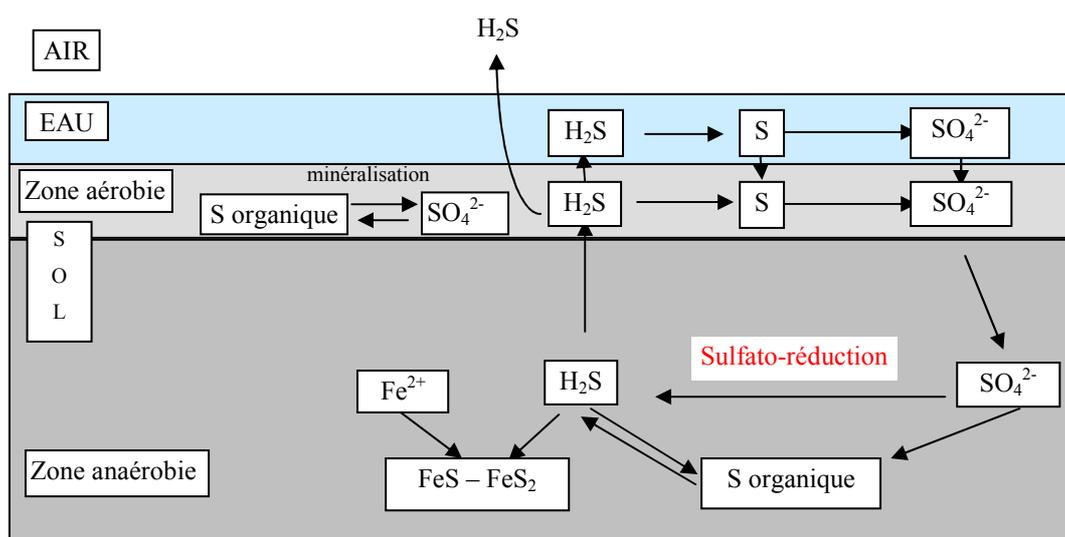


Figure I. 1: Les transformations du soufre dans un sol humide.

Comme tout organisme vivant, les bactéries sulfato-réductrices sont sensibles aux variations des facteurs environnementaux, principalement le pH et la température (Fauque, 1995). Le pH optimum pour la croissance des bactéries sulfato-réductrices se situe entre pH 7.0 et 7.8,. Cependant, elles peuvent tolérer des pH de 5.5 à 9.0. Les espèces sulfato-réductrices *Desulfovibrio* et *Desulfotomaculum* ne réduisent plus les sulfates à un pH inférieur à 5.5 (Tuttle et al., 1969). Des sulfato-réductrices ont pourtant été mises en évidence dans des

environnements fortement acides. En conséquence, l'hypothèse de microniches permettant l'établissement de pH plus favorables a été émise.

Depuis leur découverte, les bactéries sulfato-réductrices ont été décrites comme étant strictement anaérobies. Cependant plusieurs études (Hardy et al.,1981 ; Cypionka 1985 ; Fukui et al.,1990 ; Wall,1990 dans Fauque,1995) ont montré que des bactéries sulfato-réductrices étaient capables de survivre et même de tirer avantage de la présence d'oxygène. Il a été démontré que les sulfato-réductrices pouvaient rester vivantes après quelques jours d'exposition à l'oxygène. La capacité à une respiration aérobie a été détectée pour quelques espèces de sulfato-réductrices : *Desulfovibrio*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacterium*, *Desulfococcus*.( Abdolhahi, Wimpenny, 1990 et Dilling, Cypionka, 1990, dans Fauque 1995).

#### **I.4.1.2 : Les Terres Humides.**

De nombreux auteurs ont étudié l'utilisation de zones humides naturelles ou artificielles pour traiter soit des eaux d'exhaure minier, soit des eaux de ruissellement de haldes (stériles miniers). Le concept de la Terre Humide artificielle est basé sur les observations réalisées sur les zones humides situées à proximité des mines. Par exemple, les zones humides proches de « Dunka Mine » dans le Minnesota qui reçoivent des eaux de ruissellement (riches en Cu et Ni avec un pH proche de la neutralité) permettent d'éliminer la quasi totalité du cuivre et 80% du nickel. (Eger,et al., 1988 et 1989).

Wojcik (1994) décrit l'existence d'une zone humide de 70 hectares ayant reçu des eaux très chargées en métaux mais peu acides pendant de nombreuses années. De fortes concentrations en métaux ont été mises en évidence principalement au niveau des racines des diverses plantes (Typhas, phragmites, carex, joncs).

Le plus souvent, les Terres Humides naturelles et artificielles comportent cinq composants principaux (Hammer et al., 1989):

1. des substrats présentant, selon leur nature, des taux de conductivité hydraulique variés (substrat organique de perméabilité relativement faible de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  m/s ou substrat plus minéral de divers sols, graviers et sables, de perméabilité de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  m/s).
2. des plantes adaptées aux zones saturées et aux substrats anaérobies.
3. une colonne d'eau s'écoulant sur ou dans le substrat.
4. des vertébrés et invertébrés.

## 5. une population microbienne aérobie et anaérobie.

Les Terres Humides artificielles sont conçues pour développer les différents processus aérobies et anaérobies d'élimination des métaux. Le choix du concept est donc particulièrement important car il permet de privilégier tel ou tel mécanisme. Les systèmes utilisés et rapportés dans les articles scientifiques sont au nombre de deux : les terres humides aérobies et les terres humides anaérobies. On rajoutera, bien que ne faisant pas partie des wetlands, le drain calcaire anoxique. Ces trois systèmes pouvant être utilisés individuellement ou en association.

### **Le système aérobie.**

Le principe général est basé sur les réactions d'oxydation, d'hydrolyse et de précipitation des métaux mais aussi sur les capacités de la matière organique et des végétaux à soustraire les ions métalliques du milieu aqueux (adsorption, complexation, échange ionique, bio-accumulation). Ce système se rapproche le plus du principe des Terres Humides naturelles.

L'utilisation de plantes dans ce système est nécessaire car elles contribuent à l'élimination des métaux par bio-accumulation.

La bio-accumulation n'est pas le seul avantage des plantes dans ce système. Le transport de l'oxygène jusqu'aux racines génère une petite poche aérobie autour des racines. Celle-ci favorise la décomposition bactérienne aérobie de la matière organique ou de polluants (Hammer et al., 1989) mais induit aussi la précipitation des oxydes métalliques. Cette précipitation qui forme une croûte sur les racines est interprétée comme un mécanisme de survie des plantes leur permettant de vivre dans un environnement contaminé (Taylor, 1984 dans Sencindiver et al., 1988) en ne permettant plus l'assimilation de métaux et de fer notamment.

Le traitement par Terres Humides aérobies repose aussi sur les réactions de complexation des ions métalliques. La nature du substrat choisi devra si possible avoir un taux de réactions de complexation élevé mais aussi être performant pour la croissance des végétaux supérieurs.

Dans tous les exemples de Terres Humides recevant un drainage minier acide, l'élimination du fer est effective, celle du manganèse beaucoup moins. Par contre la remontée du pH n'est que très faible. C'est pourquoi dans bon nombre de systèmes, on retrouve du

calcaire soit mélangé au substrat, soit en lit sous-jacent (Karathanasis et al., 1993), (Stark et al., 1988), (Fennessy et al., 1989).

Du fait de la faible perméabilité du substrat, le flux d'eau reste dans les 20-30 premiers centimètres (Eger, 1994). Les Terres Humides aérobies sont donc généralement peu profondes.

Les "Reed-bed" ou roselières artificielles sont un exemple de système de traitement axé principalement sur les processus de traitement aérobies.

Dans ce système, les racines et rhizomes des phragmites créent des chemins hydrauliques préférentiels qui permettent de fait une certaine oxygénation du sol à proximité des rhizomes et qui favorisent la circulation de l'eau à traiter à travers le sol. Ces eaux peuvent alors être traitées par l'activité bactérienne aérobie, voire anaérobie en dehors de la zone d'oxygénation générée par les rhizomes.

De plus, la mort des végétaux génère une litière qui enrichira le sol en matière organique et en minéraux.

Le schéma ci dessous représente un modèle typique pour une Terre Humide aérobie (Reed-bed)

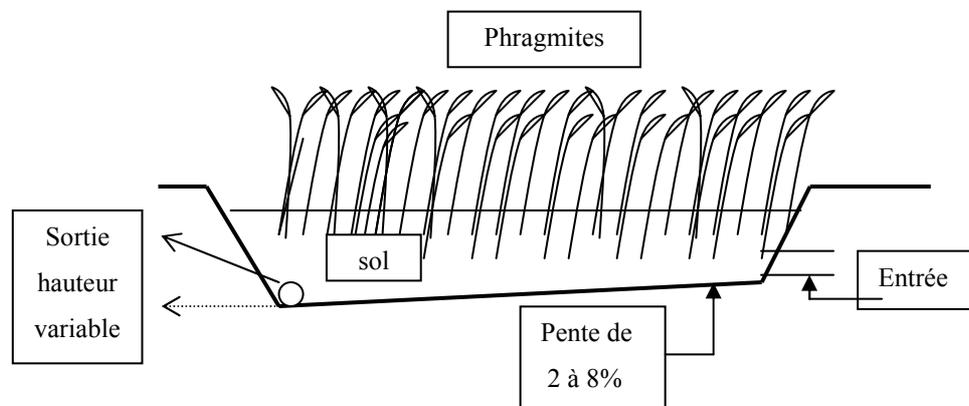


Figure I. 2: Schéma type d'une roselière adaptée d'après Cooper et al.,(1989).

Les performances des Terres Humides ne sont pas identiques, si les essais réalisés en laboratoire donnent des satisfactions, les Terres Humides mises en place sur le terrain, ne sont pas toujours suffisamment efficaces pour respecter les seuils réglementaires. Les causes de disfonctionnement avancées par Hiel et al, (1988), Howard et al, (1989), Stillings et al, (1988) sont:

- le faible temps de rétention de l'eau dans le système, dû à la relative imperméabilité de la tourbe ou du substrat.
- le sous dimensionnement du système,

- des flux d'eau à traiter trop importants.

Des essais en laboratoire (Wieder, 1990) ont permis de montrer que le processus majeur de rétention du fer dans un système aérobie (substrat tourbeux planté de typhas et sphaignes) correspond à la formation d'oxydes par rapport aux réactions de complexation et d'échange d'ions. Cependant cette réaction génère aussi de l'acidité (Eger, 1994) et l'efficacité des processus aérobies d'élimination des métaux dissous décroît avec le pH.

Ce système est donc préconisé pour des eaux neutres ou alcalines chargées en métaux lourds.

Ce système fonctionnera tant que la Terre Humide favorisera le transfert de l'oxygène et retiendra l'eau suffisamment longtemps pour permettre l'oxydation des ions métalliques. A long terme, l'accumulation d'hydroxydes dont l'hydroxyde de fer ( $\text{FeOOH}$ ) peut entraîner une diminution du temps de rétention dans la terre (Hedin, 1996), une acidification du système et donc une efficacité décroissante.

### Les drains calcaires anoxiques :

L'utilisation de calcaire pour traiter les eaux acides a très vite été confronté au problème de dépôts d'hydroxydes, limitant l'efficacité du système.

Le même système dans des conditions anoxiques permet de tamponner l'acidité des eaux, mais évite la précipitation des ions métalliques sous formes d'oxydes, celle-ci se faisant dès le contact avec l'oxygène, à la sortie du drain.

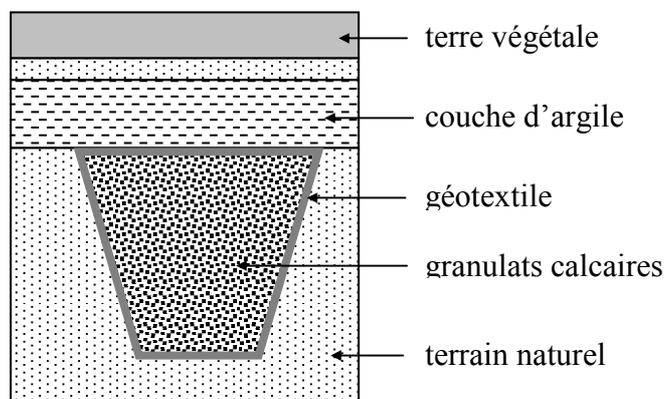


Figure I. 3: Schéma( hors échelle) en coupe d'un drain calcaire anoxique, modifié d'après Brunet 2000.

Les effluents ont donc de fortes concentrations en métaux dissous, mais un pH de l'ordre de 6 à 7. On retrouve alors les conditions pour un traitement efficace par une Terre Humide aérobie. Cette technologie peut donc être considérée comme un pré traitement (Turner, 1990).

Plusieurs facteurs sont déterminants dans l'efficacité du système :

- la nature du calcaire mis en place : Les réactions pourront être plus rapides, donc les débits plus importants, avec un calcaire présentant de fortes teneurs en  $\text{CaCO}_3$ .
- La quantité de calcaire mis en place. Il est évident que ce système consomme du calcaire et qu'il nécessitera son remplacement.
- La conception du drain. La moindre précipitation d'oxydes métalliques, si l'anoxie n'est pas parfaite, entraînera la diminution de l'efficacité et de la porosité du drain (Hedin, 1996).

### **Le système anaérobie :**

Dans la plupart des Terres Humides, des conditions anaérobies se développent dans la zone saturée, à quelques centimètres sous la surface du sol. Les réactions de sulfato-réduction, dues à l'action des bactéries anaérobies, permettent de précipiter les ions métalliques sous formes de sulfures, et de remonter le pH du milieu.

Dans ce système, le rôle du substrat est prépondérant. Les bactéries utilisent des molécules de matière organique simples, en conséquence, un substrat bien dégradé peut augmenter significativement le taux de réactions.

Plusieurs types de substrats, tous riches en matière organique, ont été testés (Eger, 1994), tourbe, fumier, compost, boues de station d'épuration. Le taux d'élimination des métaux dissous le plus important a été obtenu à partir du substrat composé de boues de station d'épuration.

Le pH joue un rôle important dans le système, tant au niveau de l'activité bactérienne que du domaine de solubilité des sulfures. Il est souvent nécessaire de coupler le substrat organique avec un matériau alcalin comme le calcaire (Hedin, 1996).

Les facteurs limitant à long terme de ce système, sont:

- La quantité de matière organique assimilable par les bactéries.
- La quantité de calcaire mis en place

La concentration en sulfates est quant à elle un facteur limitant immédiat pour le fonctionnement du système. Pour neutraliser une mole de fer ferreux, une mole de sulfate doit être réduite (réactions 15, 16, 20), de même la neutralisation d'une mole d'acide nécessite une demi mole de sulfates (15) (Eger, 1994).

De nombreux auteurs (Dietz et al., 1988), (Faulkner et al., 1989), (Machemer et al., 1993), (Tarutis et al., 1995) ont fait état de formation de sulfures de fer, lors du processus de réduction bactérienne des sulfates.

De même, lors d'essais en laboratoire, (Barton et al., 1995) des sulfures métalliques de plomb, zinc, nickel (Miller, 1950) ont été générés à partir d'hydrogène sulfuré formé par une culture de bactéries de type *Desulfovibrio*. Enfin, la production de sulfure de cuivre (covellite) a été mise en évidence à partir d'une culture de *Desulfovibrio desulfuricans* par Vosjan en 1972.

Il est à souligner que la formation de sulfure de manganèse n'a pas été rapportée. Ceci ne paraît pas étonnant au vu du domaine de stabilité du sulfure de manganèse (alabandite) dans un système Mn-C-S-O-H (figure I.4).

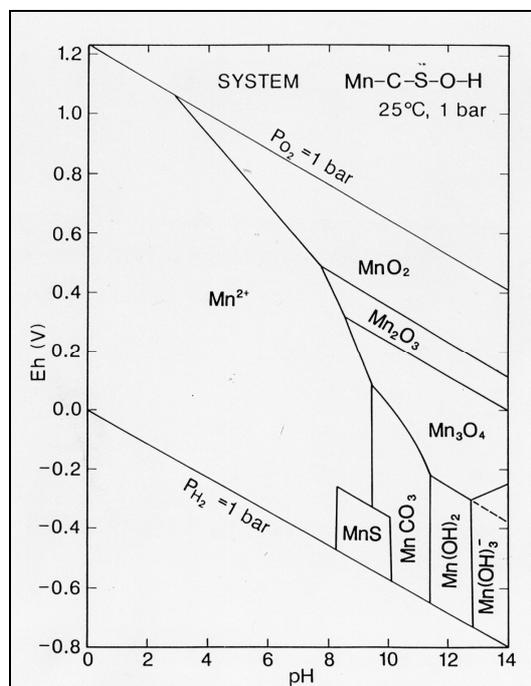


Figure I. 4: Diagramme Eh-pH d'une partie du système Mn-C-S-O-H, (Brookins, 1988).

Dans le cadre d'un traitement d'eaux acides présentant des concentrations en ions métalliques élevées, le système favorisant les processus anaérobies apparaît le mieux adapté.

La conception d'un tel système revêt donc une importance particulière, car l'écoulement doit obligatoirement se faire à travers le substrat. De plus, on privilégie l'épaisseur de la zone anaérobie par rapport au développement en surface de la Terre Humide, comme cela se fait habituellement dans les systèmes privilégiant les processus aérobie.

#### **I.4.1.3 : Propriétés de la tourbe.**

Depuis plusieurs années, la tourbe a fait l'objet de nombreuses études. Couillard (1994) a réalisé un bilan des connaissances et de l'utilisation de la tourbe pour le traitement des eaux de rejet. Les paragraphes « Propriétés de la tourbe et processus de rétention des métaux » sont inspirés de son travail.

### **Propriétés de la tourbe:**

La tourbe est constituée pour partie de matière végétale fossilisée, généralement de couleur marron sombre. C'est un matériel complexant constitué en majorité de lignine (70 à 75% de carbone) et de cellulose. Les groupes fonctionnels polaires des lignines (alcools, aldéhydes, cétones, acides, hydroxyles phénoliques, éthers) participent à la formation des liaisons chimiques. La lignite et la fraction humique contiennent essentiellement des groupements p-hydroxyles. La tourbe a donc une grande capacité d'adsorption pour les métaux de transition et les molécules organiques polaires.

Une étude microscopique (Couillard 1992) a révélé le caractère hautement poreux de la tourbe qui pour un état partiellement décomposé atteint 95%, avec une surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g.

Selon Valentin (1986), la tourbe montre une haute capacité d'échange cationique et une faible capacité d'échange anionique.

La décomposition de la tourbe augmente sa nature amorphe, intensifiant son efficacité de sorption, cependant, cette décomposition réduit sa capacité de drainage.

Le pH influence la structure et les propriétés de la tourbe. La tourbe a normalement un pH de 4 dû à la présence des acides humiques. Sa structure se dégrade à pH>9, et ses capacités de complexation et d'échange diminuent pour un pH <3.

### **Processus de rétention des métaux par la tourbe.**

L'utilisation de la tourbe comme moyen de traitement des effluents est connue depuis de nombreuses années. Les mécanismes de rétention sont :

- Les réactions d'échange cationiques : remplacement d'un cation en phase solide en contact avec une solution, par un autre cation. Les ions adsorbés sont souvent aisément échangeables par d'autres ions (Ramade, 1998). La tourbe possède une forte capacité d'échange cationique.
- Les réactions d'adsorption : phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide, à son interface avec l'eau. La M.O. étant chargée négativement en surface, les cations sont majoritairement adsorbés. Différents auteurs (Pakarinen et al., Maslennikov et Kiseleva, dans Couillard, 1994) ont montré une affinité décroissante pour le cuivre, le zinc, le nickel et le manganèse. La position du fer ferrique dans l'ordre d'affinité peut varier selon la nature de la tourbe. Pour une tourbe granuleuse,

le fer ferrique est préférentiellement adsorbé (Chistova et al., 1990, dans Couillard, 1994), alors que Maslennikov et Kiseleva (1989) le place après le zinc. La vitesse d'adsorption et la quantité de polluant adsorbée peuvent être contrôlées par l'une ou plusieurs des quatre étapes ci-dessous (Couillard, 1994).

- Le transport des impuretés d'une solution à la surface extérieure de la tourbe
  - Le mouvement des polluants à travers l'interface et l'adsorption sur la surface externe des sites
  - La migration des molécules polluantes à l'intérieur des pores de la tourbe
  - L'interaction des molécules polluantes avec les sites disponibles à la surface interne des capillaires de la tourbe.
- 
- Les réactions de complexation : phénomène par lequel des sels minéraux de divers métaux peuvent être associés à des dérivés organiques, ce qui atténue grandement leur toxicité (Ramade, 1998). Les acides humiques constituants de la tourbe jouent un rôle primordial dans l'élimination des ions métalliques. Dissanayake et al., (dans Couillard, 1994), ont montré après élimination des acides humiques de la tourbe une forte réduction de sa capacité à piéger les ions métalliques di et trivalents. Ces ions seraient chélatés par liaison avec les groupes hydroxyles et carboxyliques des composés aromatiques présents dans les acides humiques.

Toutes ces réactions de rétention des ions métalliques sont dépendantes de la dispersion des ions métalliques dissous. Cette dispersion résulte de différentes causes (Banton, Bangoy, 1997):

- La diffusion des ions qui dépend de la température et de la porosité du milieu
- La distribution des vitesses d'écoulement à l'intérieur des pores, qui engendre une dispersion longitudinalement au sens d'écoulement,
- L'hétérogénéité du milieu poreux. Cette hétérogénéité pouvant être à l'échelle du matériau ou à l'échelle des pores.

## **I.5 : LE SITE PILOTE.**

### **I.5.1 : LES DISPOSITIONS NECESSAIRES A UN SITE PILOTE.**

Compte tenu du potentiel des terres humides pour fixer les métaux, il est apparu intéressant de mettre en œuvre une expérimentation grandeur nature, à l'échelle d'un rejet de carrière. Pour cela, il était nécessaire de trouver un site qui remplisse un certain nombre de conditions pour pouvoir servir de site pilote, la première, étant la présence d'eaux acides.

- **environnement du site pilote:** cet environnement ne devait présenter à proximité de la carrière, aucun élément (installation, activité,...) particulièrement sensible dans la mesure où les risques de rejet d'eau acide, bien que limités au maximum, peuvent survenir accidentellement.
- **configuration du site :** L'accessibilité au site, tant au niveau du plan d'eau qu'au niveau de l'ancienne zone de traitement, ainsi que sa topographie permettant la mise en place des bassins de traitement, sont des facteurs déterminants.
- **son statut juridique :** Pour que l'on puisse intervenir sur le terrain, aménager des bassins, faire des forages et mettre en place un réseau d'appareils de mesure, il fallait obligatoirement que le site présente une autorisation préfectorale en cours de validité. Cependant, pour des raisons de sécurité évidentes et aussi pour ne pas gêner l'exploitation, il était préférable qu'il n'y ait plus d'activité d'extraction sur le site.
- **sa localisation :** Pour qu'un financement européen soit alloué à cette étude, le site devait se trouver dans une zone prédéfinie par la Communauté Européenne comme ayant des problèmes liés à la qualité de l'eau .
- **son propriétaire :** La société détentrice de l'autorisation préfectorale du site devait se montrer innovante et volontaire pour accepter les contraintes engendrées par une telle étude.

## I.5.2 : LOCALISATION ET DESCRIPTION DU SITE PILOTE.

### I.5.2.1 : Localisation.

Le site pilote choisi pour mettre en place une Terre Humide expérimentale est une ancienne carrière appartenant à l'entreprise CHARIER CM. Ce site n'est plus en activité depuis une dizaine d'années.

Cette ancienne carrière se situe en région Bretagne, dans le département du Morbihan (56), à environ 3 kilomètres au sud ouest de Malestroit, sur la commune de Saint Marcel.

La carrière de Gandouin est localisée au niveau d'une crête topographique (70 m NGF) alors que le ruisseau de la Claie coule au sud du site à 14 m NGF.

Au cours de l'exploitation de la carrière, les eaux d'exhaure et de ruissellement étaient rejetées après décantation, dans le milieu naturel et rejoignaient la Claie gravitairement via un réseau de fossés bordant les différentes parcelles agricoles.

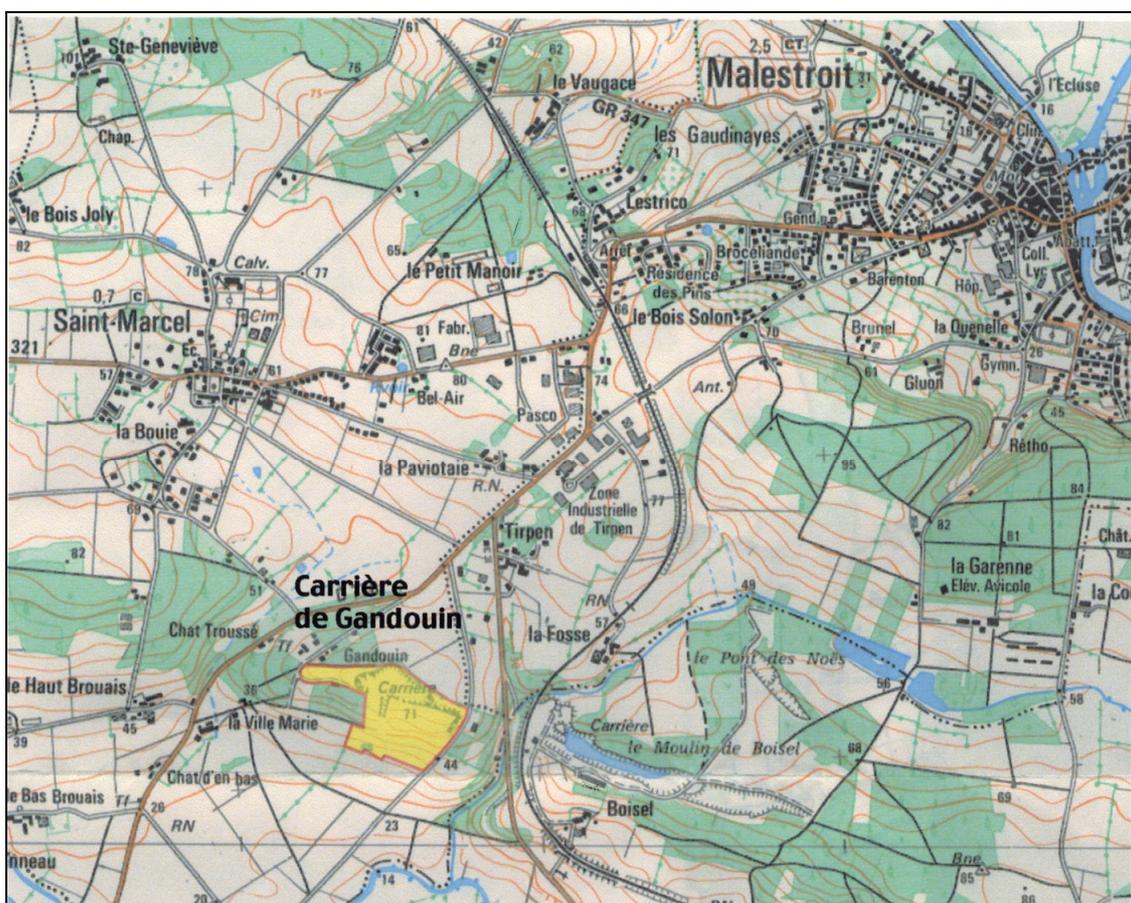


Figure I. 5 : localisation de la carrière de Gandouin, carte IGN 1020 ouest au 25000<sup>ème</sup>

### **I.5.2.2 : Description du site.**

Le site de Gandouin présente deux zones bien distinctes, l'ancienne zone d'exploitation et l'ancienne zone de traitement et de stockage des matériaux.

#### **L'ancienne zone d'exploitation:**

Cette zone en fosse, d'orientation ouest-est est située au niveau de la crête et correspond au banc de grès-quartzite qui a été exploité. Elle forme actuellement un plan d'eau de 300 m de long dont le niveau monte progressivement. En juin 1999, il était à une cote moyenne de 46 m NGF.

Ce plan d'eau présente de part et d'autre de son alignement, deux plateformes. L'une à l'ouest, que l'on appellera plateforme d'accès au plan d'eau, l'autre à l'est qui constitue la première zone de remblayage du plan d'eau.

En transition entre l'ancienne zone d'exploitation et l'ancienne zone de traitement, au sud du plan d'eau, se trouve la deuxième zone de remblayage, qui surplombe le plan d'eau d'une dizaine de mètres.

Les matériaux utilisés pour le remblayage partiel du plan d'eau sont essentiellement des produits de découverte de la carrière de Roga, appartenant à l'entreprise CHARIER et se trouvant à une dizaine de kilomètres à l'ouest de la carrière de Gandouin. Le gisement exploité à Roga est un banc de grès armoricain d'âge inférieur à celui de Gandouin. Ce site d'exploitation ne présente pas de phénomène d'acidification des eaux

#### **L'ancienne zone de traitement:**

Cette zone de traitement, localisée au sud de la zone d'extraction, est constituée de plusieurs plates-formes en paliers. Le dernier palier est desservi par une entrée à chaque extrémité et présente à l'ouest un espace bien délimité à la cote de 43 m NGF. Cet espace, où

étaient situés les bassins de décantation est bordé par un fossé servant au rejet des eaux d'exhaure. Cet espace servira par la suite à l'implantation du pilote de traitement.

Sur la carte schématique jointe, figure I.6, sont représentées les côtes en m NGF des différentes plates-formes.

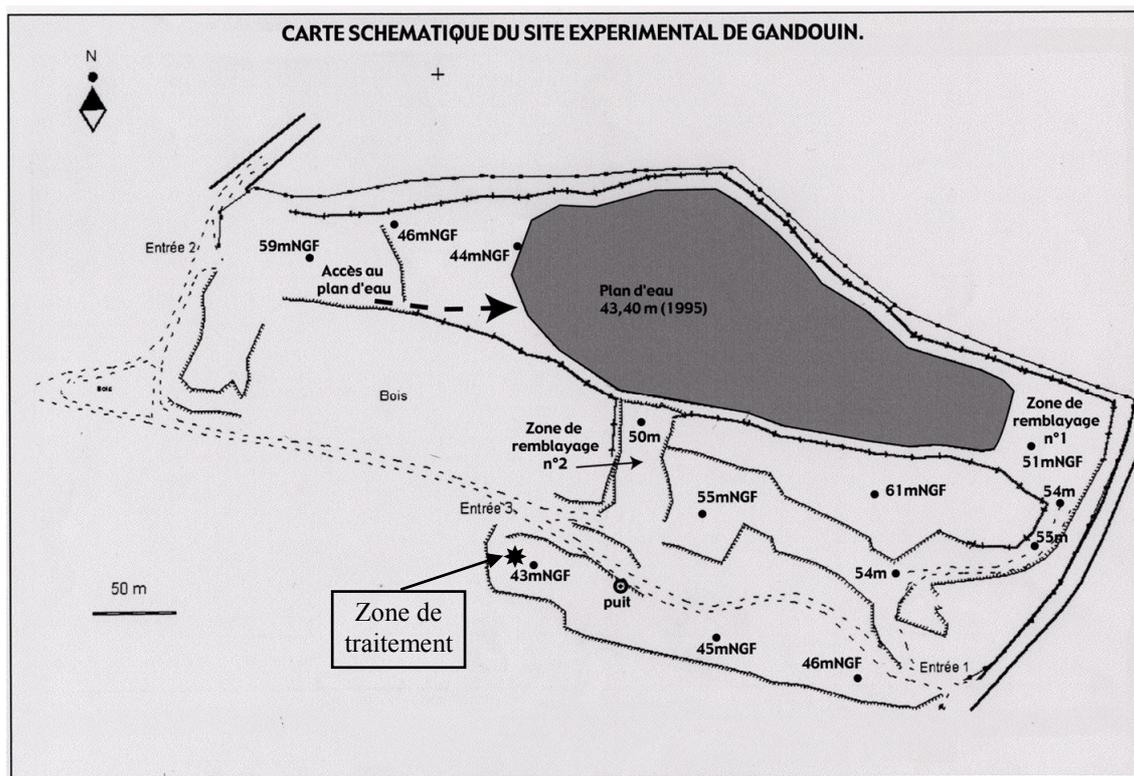


Figure I. 6: Carte schématique du site de Gandouin.

### I.5.3 : GEOCHIMIE DES EAUX DE LA CARRIERE.

Le plan d'eau correspond à l'ancienne zone d'extraction. Il présente une superficie de l'ordre de 2,5 hectares pour une profondeur moyenne de 15-20 m, soit un volume d'eau compris entre 375 000 et 500 000 m<sup>3</sup>.

Une caractérisation physico-chimique du plan d'eau de Gandouin a été réalisée en janvier 1997, avec trois points de prélèvements et mesure sur trois profondeurs (surface, 5 et 15 m), soit au total neuf points de prélèvements et mesure. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire IANESCO-Chimie à Poitiers.

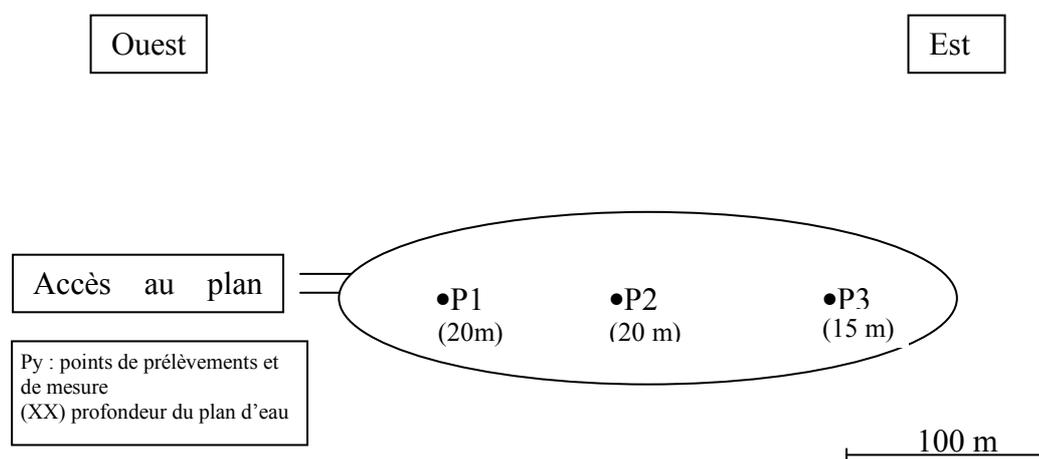


Figure I. 7: Localisation des points de prélèvements sur une représentation schématique du plan d'eau.

Les 9 échantillons présentent des caractéristiques similaires montrant une parfaite homogénéité du plan d'eau.

Les principales caractéristiques de l'eau sont l'acidité et une teneur élevée en sulfates.

Au niveau des métaux, l'élément majoritaire est l'aluminium alors que le fer n'est présent qu'à une concentration relativement faible. Une partie de cet élément est cependant sous forme d'hydroxydes précipités au fond de la carrière.

Les valeurs des 9 prélèvements sont récapitulées dans le tableau I.1 ci-dessous.

	pH	Cond. μS/cm	Al total mg/l	Fe total mg/l	Mn mg/l	Cu mg/l	Zn mg/l	Ni mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	COT mg C/l	Titrage g Ca(OH) <sub>2</sub>
<b>Valeurs minimales</b>	2.85	1108	47	12.2	2.8	1.7	1.8	0.7	550	0.4	280
<b>Valeurs maximales</b>	2.9	1118	48	12.8	2.9	1.7	1.8	0.7	566	0.6	285
<b>Valeurs moyennes</b>	2.9	1113	47.5	12.5	2.9	1.7	1.8	0.7	559	0.5	283 g/m <sup>3</sup>

**Tableau I. 1: caractéristiques physico-chimiques du plan d'eau de Gandouin en janvier 1997.**

*A titre indicatif et selon le titrage réalisé (tableau I.1), si l'on voulait neutraliser à un instant T donné le plan d'eau (500 000 m<sup>3</sup>), il faudrait apporter un équivalent de 141 tonnes de chaux.*

Les données analytiques bien qu'incomplètes, puisqu'il manque notamment le potentiel redox des eaux de la carrière et la teneur en hydrogéocarbonates, ont été utilisées pour des modélisations géochimiques avec un logiciel-code géochimique de calcul et de spéciation, le PHREEQC.

Il en résulte que l'eau de la carrière est en sursaturation par rapport à la silice (SiO<sub>2</sub>) et par rapport au fer avec de l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) principalement et un peu de goethite (FeOOH). La présence de ces espèces en sursaturation peut s'expliquer par la nature de la roche exploitée, un grès-quartzite, mais aussi par les apports de matériaux de découverte, d'une autre carrière de la société, dans le plan d'eau. Une analyse par rayons X de ces produits de découverte argileux a permis d'identifier les phases cristallines suivantes:

- Du quartz (Q) qui représente la phase dominante
- De la kaolinite (K)
- Des feldspaths (F)
- Des micas blancs alumineux (M)
- Des argiles gonflantes de type smectite sont probables

- De l'hématite (H)
- De la goéthite probablement (G).

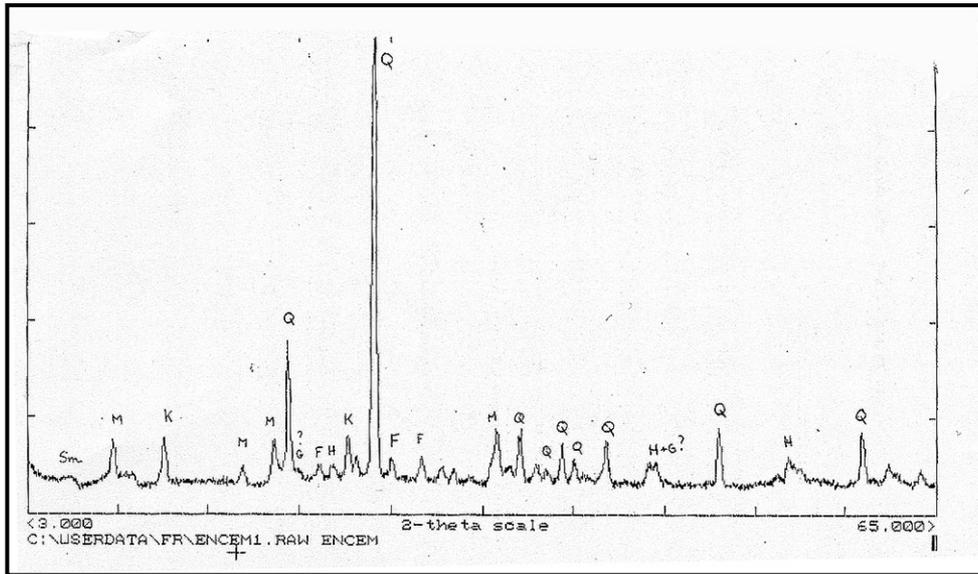


Figure I. 8: Diffractogramme des stériles de Roga.

Pour vérifier les résultats précédents ou mettre en évidence une évolution du plan d'eau, de nouveaux prélèvements ont été réalisés en Mars 2000, toujours aux mêmes points du plan d'eau : le long de l'axe longitudinal, et sur trois profondeurs: en sub-surface, à 10 m et à 15 m. Les résultats obtenus sont similaires à ceux de la première campagne. On retrouve une homogénéité quasi parfaite des concentrations métalliques et des paramètres physico-chimiques comme le pH, la conductivité ou l'oxygène dissous, tant au niveau spatial que temporel.

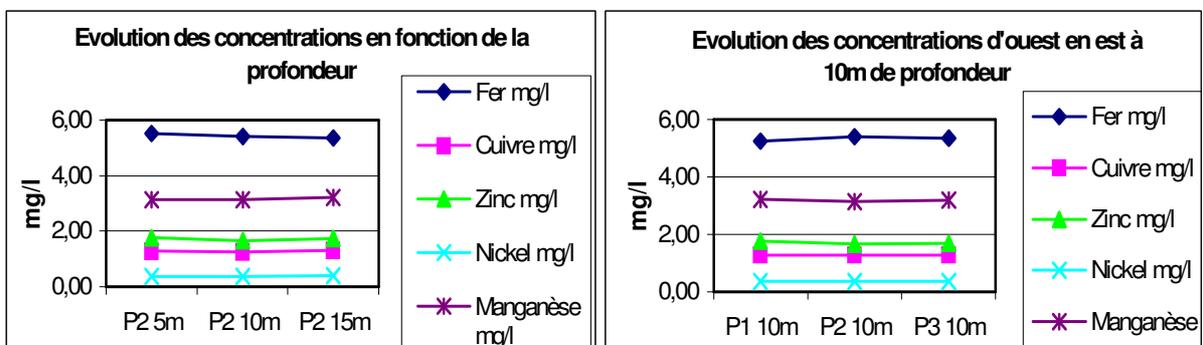


Figure I. 9: Répartition des concentrations métalliques dans le plan d'eau, selon la profondeur. Mars 2000

Figure I. 10: Répartition latérale des concentrations métalliques dans le plan d'eau. Mars 2000

Dans le tableau I.2 suivant, sont représentées les valeurs moyennes obtenues en janvier 1997 et en mars 2000. Elles sont comparées aux valeurs seuils préconisées dans l'Arrêté Ministériel du 22/9/94 applicable aux carrières et dans l'Arrêté Ministériel intégré du 02/02/98<sup>1</sup>

	<b>pH</b>	<b>Conduct.</b> μS/cm	<b>Fe*</b> <b>total</b> mg/l	<b>Mn</b> mg/l	<b>Ni</b> mg/l	<b>Zn</b> mg/l	<b>Cu</b> mg/l	<b>Al*</b> mg/l	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> mg/l
<b>Gandouin</b> <b>Janvier 1997</b>	2,9	1113	12,5	2,9	0,7	1,8	1,7	47,5	559
<b>Gandouin</b> <b>mars 2000</b>	<b>3,1</b>	<b>1195</b>	<b>8,5<sup>α</sup></b>	<b>3,0</b>	<b>0,7</b>	<b>1,8</b>	<b>1,5</b>	<b>45</b>	<b>542</b>
<b>Seuils</b>	5,5	-	5	1	0,5	2	0,5	5	-

**Tableau I. 2: valeurs moyennes de l'eau de la carrière de Gandouin et valeurs seuils conseillées.**

\*: Valeur seuil de (Fe + Al) = 5mg/l.

α: Seul le fer ferreux a été analysé, l'échantillon ayant été préalablement filtré.

Malgré une légère diminution des concentrations, qui reste cependant dans la marge d'erreur due aux prélèvements et aux analyses, on peut considérer que les concentrations métalliques sont stables sur la période d'étude. Les valeurs moyennes de mars 2000 présentées dans le tableau I.2 vont donc être utilisées comme concentrations initiales de référence dans la suite de l'étude. A chaque renouvellement de l'eau d'alimentation pour les essais de laboratoire, une analyse des concentrations métalliques a cependant été réalisée et comparée, aucune différence notable n'a été observée.

---

<sup>1</sup> AM relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux émissions de toute nature des Installations Classées. Cet arrêté qui ne s'applique pas aux carrières est utilisé pour fixer les seuils préconisés des concentrations métalliques qui ne figurent pas dans l'Arrêté Ministériel du 22/9/94

## CHAPITRE II : LES ESSAIS PRELIMINAIRES

### II.1 : LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les mesures des concentrations en ions métalliques et l'analyse du Carbone Organique Total ont été réalisés au laboratoire Chimie de l'Eau et de l'Environnement (UMR 6008) de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (ESIP). Plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées et comparées par Proust (1998) dans le cadre d'un travail de DEA.

L'aluminium en présence de matière organique, a été analysé par spectrométrie d'absorption atomique à IANESCO- Chimie de Poitiers.

#### **Spectrophotométrie UV :**

- **Dosage colorimétrique : fer et aluminium**

Principe: Dosage colorimétrique

Mesure de l'intensité lumineuse transmise, en fonction de la concentration du composé (loi de Beer et Lambert)

Méthode: Construire une courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ :

A: Absorbance

C: concentration en mg/l

à partir de solutions de concentrations connues. La droite obtenue, permet de déduire la concentration de la solution inconnue.

**Fer:** méthode AFNOR NFT 90, du 17-06-1982,

Le dosage se fait à l'orthophénantroline à 510 nm

Le domaine d'application se situe entre 10 µg/l et 5 mg/l, ce qui implique une dilution préalable pour l'eau de Gandouin (environ 10 mg/l).

### **Aluminium :**

Le dosage se fait à l'ériochrome cyanine à 535 nm.

Entre l'aluminium et l'ériochrome, un complexe se forme, qui présente un maximum d'absorption à 535 nm.

Le domaine d'application est compris entre 20 et 300 µg/l, domaine de linéarité: ce qui implique une importante dilution préalable des eaux.

Cette méthode ne s'applique pas en présence de matière organique dissoute et ne prend pas en compte l'ensemble des polymères.

- **Dosage turbidimétrique : les sulfates**

Les ions sulfates sont précipités en milieu acide, à l'état de sulfate de baryum. Le précipité est maintenu dispersé et l'absorption de lumière due à la suspension est mesurée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 420 nm. Compte tenu du domaine d'application de la méthode, de 0 à 100 mg/l (linéarité de la courbe d'étalonnage), les échantillons analysés ont été dilués.

- **Spectrophotométrie d'absorption atomique :Cu, Mn, Zn, Ni, Fe.**

Principe : Mesure de l'absorbance de l'élément, effectuée à partir d'un échantillon à l'état gazeux ( état d'atomes libres) lorsqu'il est éclairé par une source lumineuse de longueur d'onde spécifique.

Méthode : L'échantillon est nébulisé avant d'être entraîné dans la flamme (2 à 3000°C). On accède à l'absorbance à partir du rapport des intensités lumineuses transmises en présence et en l'absence d'échantillon.

Appareil: Type Perkin-Elmer

### **L'électrophorèse capillaire: nickel, zinc et sulfates**

Principe: Migration différentielle des espèces porteuses de charges, en solution dans un liquide au contact d'un support approprié, sous l'effet d'un champ électrique.

Méthode: L'échantillon est introduit dans un capillaire dont les extrémités plongent dans deux réservoirs d'électrolyte auxquels on applique une différence de potentiel. Un détecteur UV placé à l'aval du capillaire permet de mesurer l'absorbance de la solution.

Pour la suite de l'étude, les mesures de concentrations en ions métalliques dissous ont été réalisées par spectrophotométrie d'absorption atomique et les concentrations en sulfates ont été mesurées par dosage turbidimétrique.

Les erreurs d'analyse sur les résultats ont été estimées à :

- Pour les sulfates, compte tenu de la dilution :  $\pm 10$  mg/l
- Pour le nickel :  $\pm 0,1$  mg/l
- Pour le fer :  $\pm 0,3$  mg/l
- Pour le cuivre :  $\pm 0,06$  mg/l
- Pour le manganèse :  $\pm 0,02$  mg/l
- Pour le zinc :  $\pm 0,05$  mg/l

### → Le Carbone Organique Total : COT :

L'analyse du COT permet de mesurer de façon globale les différents composés carbonés contenus dans l'eau.

Le schéma suivant représente les différentes formes du carbone contenu dans les eaux.

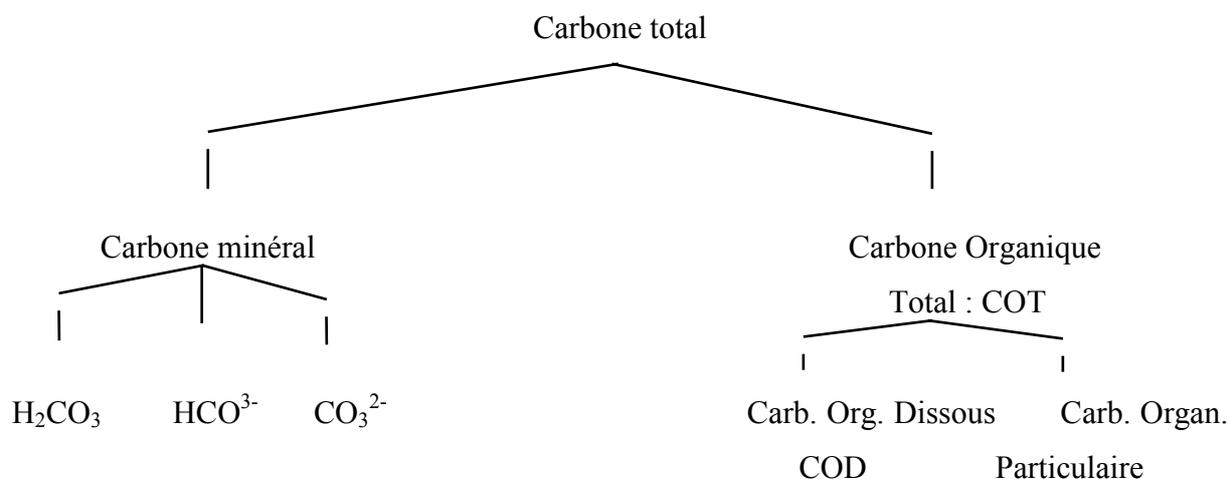
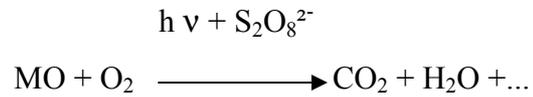


Figure II. 1: Les différentes formes du carbone contenu dans les eaux.

La détermination du COT passe au préalable par l'élimination du carbone minéral (acidification par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et barbotage de l' $\text{O}_2$ ) et une filtration sur membrane  $0,2\mu\text{m}$  ou  $0,4\mu\text{m}$ .

Principe : Minéralisation par oxydation de la matière organique, suivie de la mesure du  $\text{CO}_2$  libéré. Méthode photochimique à froid (Appareil DOHRMANN).



## II.2: CHOIX DU MATERIAU ORGANIQUE.

L'élimination des métaux dans un système de terres humides résulte des processus aérobies et anaérobies. Quels que soient les processus privilégiés, le choix de la matière organique revêt un intérêt majeur. En effet, le substrat choisi peut avoir une influence sur la croissance des végétaux supérieurs, les phénomènes de complexation, d'adsorption et d'échanges d'ions, sur les réactions bactériennes en milieu aérobie et anaérobie mais aussi sur les paramètres hydrodynamiques comme la perméabilité. De nombreux auteurs ont publié des tests et des comparaisons réalisés sur différents substrats (Girts et al., 1986)

Les différents substrats utilisés sont:

- des sols de Terres Humides naturelles (Brodie, 1988)
- des sols de Terres Humides acides (Brodie, 1988)
- des graviers roulés (Brodie, 1988)
- des argiles (Brodie, 1988)
- des stériles miniers (Brodie, 1988)
- Des tourbes, mélangées ou non à des sols (Wieder, 1993), (Batal, 1989)
- Tourbe sur lit de calcaire (Wieder, 1993), (Batal, 1989)
- Des aiguilles de pin broyées (Karathanasis, 1993)
- Des produits résiduels divers des industries locales:
  - composts fermentés (Wieder, 1993)
  - sciure et copeaux de bois (Wieder, 1993), (Batal, 1989)
  - pailles broyées et fumier (Wieder, 1993)
  - déchets de brasserie, fumier et compost (Howard, 1989)
  - boues de bassin de décantation (Eger, 1994)

D'après les résultats, les substrats à forte teneur organique et les mieux décomposés présentent le meilleur taux d'élimination des métaux dissous.

Le choix d'utiliser de la tourbe, en tant que substrat organique pour cette étude résulte de plusieurs réflexions.

Il existe dans le milieu naturel des systèmes qui fonctionnent dans un environnement proche de nos conditions expérimentales: les tourbières à sphaignes, dites tourbières "bombées".

Trois caractéristiques définissent les tourbières à sphaignes: la saturation permanente en eau, la forte acidité et la pauvreté des ressources nutritives (Clément, 1984). La tourbière du Vénec à Brennilis, en Bretagne-centre en est un parfait exemple.

Lors d'essais en laboratoire (Henrot, 1990), un substrat tourbeux a permis de retenir 28 mg de fer et 1,6 mg de manganèse par gramme de tourbe sèche.

De plus, les tourbes peuvent être considérées comme un matériau globalement homogène et plus facile à caractériser que d'autres substrats de type boues ou résidus.

L'utilisation de produits résiduels organiques, comme les boues de station d'épuration présente des inconvénients majeurs. Elles peuvent déjà contenir une certaine concentration de métaux lourds et ce parfois en quantités supérieures aux concentrations présentes dans les eaux à traiter. De plus, leur composition chimique peut être différente au cours du temps, ce qui complique les expérimentations.

Les produits résiduels d'élevage comme le lisier se présentent sous forme d'un effluent liquide, ils ne peuvent donc intervenir en tant que substrat, mais pourraient peut-être être utilisés en apport complémentaire, si cela se révélait nécessaire.

Toutes ces remarques font que notre choix s'est porté sur deux types de tourbes acides :

- La **tourbe de Brennilis** (tourbière du Vénec), tourbe à sphaigne. Cette tourbière présente cependant comme difficulté majeure de constituer un milieu naturel protégé. Les prélèvements en quantités importantes apparaissent donc peu envisageables.
- La **tourbe de St Mars du Désert** (Marais de Mazerolles), tourbe à carex (Sté des Tourbières de France). Cette dernière, un peu moins acide, présente comme avantages :
  - de rester à proximité des exploitations bretonnes,
  - d'être exploitée commercialement, donc d'être disponible en quantité.

L'utilisation de ce matériau présente cependant des inconvénients qu'il faudra essayer de compenser. La tourbe seule n'a qu'un faible pouvoir de consommation d'acidité, qui peut être augmenté par l'adjonction de calcaire (Wieder, 1993), sa faible perméabilité limite le transit de l'eau en profondeur et par conséquent tend à diminuer le temps de transit nécessaire (Hiel, 1988) et son état de décomposition qui peut être plus ou moins évolué.

La tourbe est par définition constituée de l'accumulation de matériaux organiques incomplètement décomposés, à taux d'humification généralement faible (Duchaufour, 1977). La classification américaine utilise la proportion de "fibres" (débris végétaux à structure organisée) et distingue trois catégories:

- la tourbe fibrist, peu évoluée, avec plus de 2/3 de la masse formée de fibres
- la tourbe hémist, qui comporte entre 1/3 et 2/3 de fibres
- la tourbe saprist, ou tourbe évoluée qui comporte moins d'un tiers de fibres.

## **II.3: TESTS DES PROCESSUS D'ELIMINATION DES METAUX DISSOUS DANS L'EAU DE GANDOUIN**

Les premiers essais concernant les processus d'élimination des métaux ont été réalisés en réacteurs fermés ou « batch ». Tous ces essais ont été réalisés par Proust (1998) dans le cadre d'un travail de DEA de chimie et microbiologie de l'eau au LCEE (UMR 6008)

Ces essais consistent à **étudier séparément chaque processus d'élimination** et à **caractériser le rôle des différents paramètres**, tels que le pH, le type de matière organique...

### **II.3.1: EFFET DU PH SUR LES CONCENTRATIONS METALLIQUES**

Les courbes de solubilité des différents métaux ont été tracées  $[C] = f(\text{pH})$  avec  $[C]$ : concentration du métal en mg/l et comparées aux courbes théoriques de solubilité de chaque métal dans l'eau pure : Figure II.2, page 60.

De ces résultats, il ressort que seule la courbe de solubilité du fer est similaire à la courbe théorique de précipitation des métaux, seuls en solution dans l'eau pure. Pour les autres métaux, les différences apparaissent importantes, avec notamment une élimination des métaux dissous à un pH plus faible que le pH prévisible.

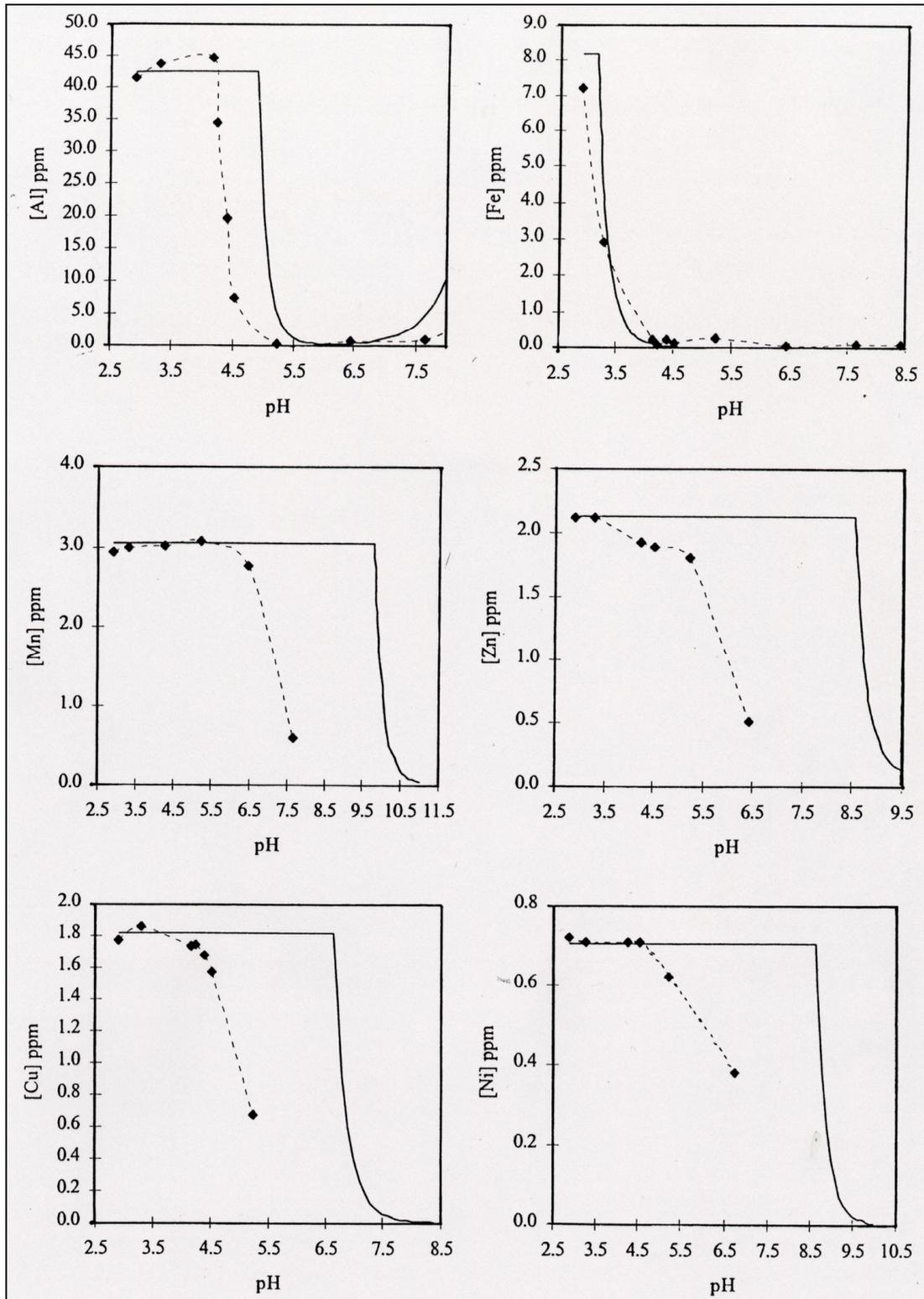


Figure II. 2: Effet de l'augmentation du pH (par ajout de NaOH) sur la précipitation des métaux présents dans l'eau acide de Gandouin. Comparaison avec les courbes de solubilité de chaque métal dans l'eau pure (♦ résultats expérimentaux, - calcul de solubilité).

Les espèces, en l'occurrence les hydroxydes métalliques précipitent quand le produit de solubilité de l'ion métallique est atteint. Pour expliquer la diminution de concentrations en ions métalliques, dans l'eau de Gandouin, à pH plus faible par rapport aux courbes de solubilité théoriques, deux hypothèses peuvent être avancées:

- Des complexes insolubles mixtes sont formés au contact du ligand formé par les sulfates présents en quantité importante dans l'eau.
- La formation à pH faible de précipité d'hydroxyde de fer catalyse la précipitation des autres éléments ou contribue à leur élimination sous forme ionique, par adsorption ou échange ionique.

Pour l'eau de Gandouin, les gammes de pH, à l'intérieur desquelles, une partie des ions métalliques sont éliminés, sont représentées sur la figure II.3. Au-delà de cette portion, la totalité des ions métalliques sont éliminés.

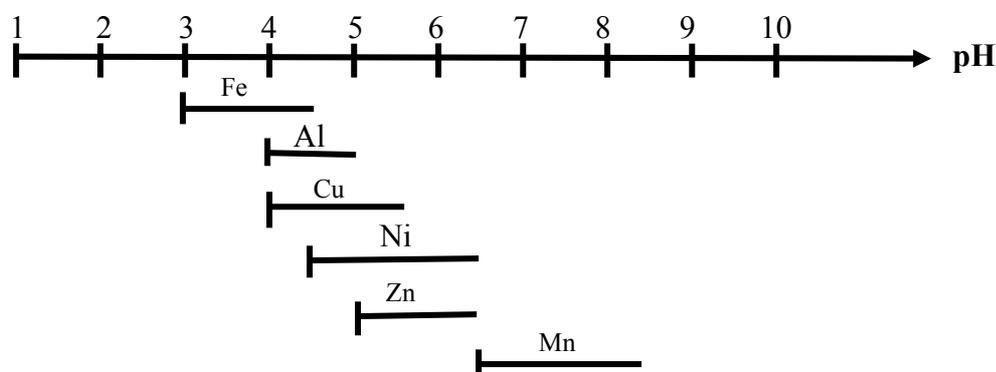


Figure II. 3: Zones de précipitation des ions métalliques dissous dans l'eau de Gandouin.

A pH 5.5, (Minimum réglementaire de rejet pour les installations classées), **une partie des métaux est sous forme d'hydroxydes, notamment la quasi totalité du fer, de l'aluminium et du cuivre.**

### **II.3.2: INFLUENCE DES ACIDES HUMIQUES SOLUBLES EXTRAITS DE L'EAU DE TOURBE SUR LES METAUX .**

Les acides humiques ont des capacités de **complexation** très importantes (Couillard,1994). Pour tester leur capacité, une solution d'acides humiques solubles extraits de l'eau de tourbe (Brennilis) a été réalisée.

→ L'ajout de cette solution d'acides humiques, dont la teneur en carbone organique est de 80 mg C/l, à l'eau de Gandouin (pH=3) a entraîné un précipité dû à la réaction des acides humiques sur les métaux dissous présents. Précisons que l'ajout d'acides humiques dans une solution désionisée à pH 3 n'a pas conduit à la formation de précipité. Il en résulte (figure II.4) une diminution de la concentration métallique des métaux, à pH=3, par les acides humiques de:

- \* 40% pour le fer
- \* 19% pour le zinc
- \* 14% pour le nickel
- \* 10% pour le cuivre
- \* Aucune diminution pour l'aluminium
- \* Aucune diminution pour le manganèse

L'ajustement du pH, par ajout de soude après introduction des acides humiques, a engendré :

- \* Une augmentation de la solubilité pour le fer et le manganèse ( précipitation à des pH plus élevés)
- \* Une diminution de la solubilité pour le cuivre, nickel et zinc
- \* Aucune modification pour l'aluminium

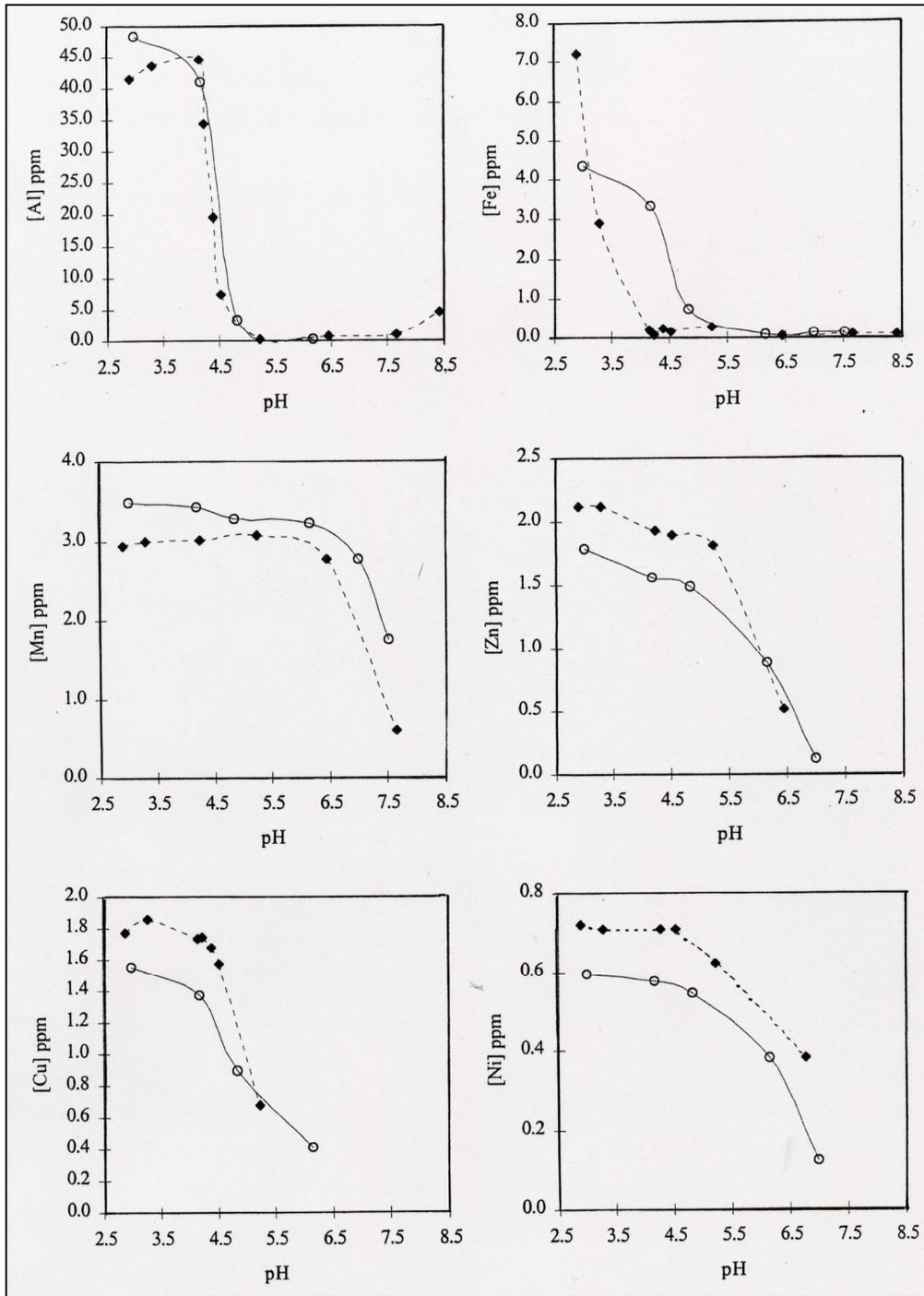


Figure II. 4 : Effets conjugués de la présence d'acides humiques et de l'augmentation du pH sur la précipitation des métaux dissous présents dans l'eau de gandouin. (◆ absence d'acides humiques, ○ présence d'acides humiques)

La matière organique (acides humiques solubles extraits du jus de tourbe) complexe principalement le fer et un peu les autres métaux, mais ne semble avoir aucune action particulière sur l'aluminium et le manganèse. Ce dernier apparaît donc l'élément le plus difficile à traiter.

### II.3.3 : INFLUENCE DE LA PRESENCE DE LA TOURBE SUR LA CONCENTRATION METALLIQUE, EN SOLUTION MONO-ELEMENT ET EN SOLUTION MULTI-ELEMENTS

Ces essais permettent d'évaluer les capacités de la tourbe à fixer les métaux et de modéliser l'**adsorption** de chaque métal sur la tourbe à partir des modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### II.3.3.1 : Essais préliminaires:

Pour réaliser cette expérimentation, deux essais préliminaires sont nécessaires pour connaître :

- La définition du temps de contact nécessaire entre la tourbe et l'eau pour atteindre l'équilibre (concentrations métalliques stables indiquant que le niveau de saturation de la tourbe est atteint).
- Le ratio « masse de tourbe sèche/volume d'eau à traiter à utiliser par la suite.

##### *a. Définition du temps de contact nécessaire:*

Une cinétique (concentrations métalliques résiduelles en fonction du temps de contact) a été réalisée sur 24 heures, et un pseudo-palier est apparu au bout de 30 minutes.

On peut donc estimer qu'un temps de rétention de l'eau dans la tourbe de trente minutes est nécessaire pour les réactions d'adsorption. Lapakko et al., (1988) font état d'un temps de contact inférieur à une heure pour une eau acide et de 24 à 48 heures pour une eau neutre.

Les expérimentations pour avoir les isothermes d'adsorption ont par la suite été réalisées avec un temps de contact de 2 heures.

*b. Définition du ratio : Masse de tourbe / Volume d'eau à traiter:*

Plusieurs ratios allant de 1/500 (2 g de tourbe par litre d'eau à traiter) à 1/4 (250 g /l) ont été testés dans des réacteurs fermés. Les concentrations métalliques résiduelles mesurées après 2 heures de temps de contact montrent une nette diminution.

Cependant pour des ratios supérieurs à 1/100, notamment avec la tourbe de St-Mars du Désert, la remontée de pH entraîne la précipitation des métaux et masque le phénomène d'adsorption. Compte tenu de ce fait, seuls les trois ratios présentés dans le tableau II.1 ci-après sont utilisables.

<b>RATIO</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>pH</b>
Concentration initiale mg/l	49 mg/l	10,7 mg/l	2,6 mg/l	2,2 mg/l	1,5 mg/l	0,6 mg/l	2,9
<b>1/500(2g/l) St-Mars</b>	<b>43</b>	<b>2,5</b>	<b>2,5</b>	<b>2,2</b>	<b>1,3</b>	<b>0,6</b>	<b>3,1</b>
1/500 Brennilis	48	4,2	2,5	1,8	ND	0,5	3,1
<b>1/200(5g/l) St-Mars</b>	<b>37</b>	<b>1,7</b>	<b>2,5</b>	<b>2,1</b>	<b>1,0</b>	<b>0,6</b>	<b>3,3</b>
1/200 Brennilis	46	2,7	2,5	2,0	ND	0,6	3,1
<b>1/100(10g/l) St-Mars</b>	<b>26</b>	<b>1,1</b>	<b>2,5</b>	<b>2,1</b>	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>	<b>3,5</b>
1/100 Brennilis	46	1,7	2,5	2,2	ND	0,6	3,1

**Tableau II. 1: concentrations métalliques exprimées en mg/l et pH en fonction de différents ratios masse de tourbe/litre d'eau à traiter**

**Toutes les expérimentations suivantes ont été réalisées avec un ratio de 1/200.**

Dans le tableau II.1, on peut voir que seules les concentrations en aluminium, fer et cuivre ont réellement diminué.

- -12 mg/l pour Al, soit -24%
- -9 mg/l pour Fe, soit -84%
- -0.5 mg/l pour Cu, soit -33%

Il apparaît cependant important de noter que:

- la capacité de rétention de la tourbe de St Mars est plus importante que celle de Brennilis
- la concentration en aluminium a diminué, alors que les acides humiques solubles n'avaient eu aucun effet sur cet élément,
- le manganèse ( $Mn^{2+}$ ) ne semble pas influencé par la matière organique.

### **II.3.3.2: Isothermes d'adsorption**

#### *a. En solution mono-élément*

Les isothermes d'adsorption ont été mesurées pour chaque métal en solution **mono-élément** à pH=2.5, pour éviter les précipitations, pour une large gamme de concentration ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l à  $4 \cdot 10^{-5}$  mol/l pour Al, Mn, Zn, Cu, Ni et de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $4 \cdot 10^{-5}$  mol/l pour  $Fe^{3+}$ ) et avec **un ratio** (masse de tourbe sur volume d'eau) de **1/200**, soit 5g/l de tourbe lyophilisée.

Seul le modèle de Freundlich est présenté, celui de Langmuir n'ayant pas donné de résultats satisfaisants.

Le modèle empirique de Freundlich, de la forme:

$$Q_e = x/m = K_f C_e^{1/n} \quad (24)$$

avec  $Q_e$ : capacité d'adsorption (mg/l ou mmol/l)

$C_e$ : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l ou mmol/l)

$K_f$ : constante associée à la capacité d'adsorption

n : constante représentative de l'affinité

x : quantité de métal adsorbé (mmol/l ou mg/l)

m : masse de tourbe nécessaire (mg)

permet de classer les éléments par ordre décroissant d'affinité (n décroissant) et de déterminer la masse de tourbe nécessaire pour abattre la concentration initiale d'un élément à une concentration voulue.

→ Classement par ordre décroissant d'affinité:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  >  $\text{Al}^{3+}$  >  $\text{Ni}^{2+}$  >  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

L'ordre d'affinité trouvé est spécifique à chaque tourbe, on ne retrouve d'ailleurs pas ceux cités paragraphe I.4.1.3 sur les propriétés de la tourbe. On peut noter cependant que l'on retrouve les trois éléments (fer, cuivre et aluminium) dont la concentration a baissé lors des essais préliminaires

**En application directe au site de Gandouin**, les résultats du tableau II.2, expriment la masse de tourbe qu'il faudrait pour réduire la concentration initiale de chaque élément , **si celui-ci avait été seul en solution**, à la concentration de rejet réglementaire précisée dans l'Arrêté Ministériel intégré du 2 février 1998, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau, ainsi qu'aux émissions de toute nature des Installations Classées (même si ce dernier ne s'applique pas de plein droit aux carrières).

	Al **	Fe **	Cu	Mn	Ni	Zn
concentration initiale	49 mg/l	10.7 mg/l	1.5 mg/l	2.6 mg/l	0.6 mg/l	2.2 mg/l
concentration finale *	2 mg/l	3 mg/l	0.5 mg/l	1 mg/l	0.5 mg/l	2.0 mg/l
masse de tourbe ***	5 g	1.6 g	0.5 g	0.1 g	0.015 g	0.004 g

**Tableau II. 2: masse de tourbe sèche nécessaire pour diminuer les concentrations métalliques en solution mono-élément.**

\* seuil applicable aux I.C. (AM du 2/2/98) pour un rejet supérieur à 10 m<sup>3</sup>/jour.

\*\* le fer et l'aluminium sont pris en globalité: (Fe+Al)<5mg/l pour un rejet supérieur à 4 m<sup>3</sup>/jour

\*\*\* masse de tourbe nécessaire pour traiter un litre d'eau.

Exemple: si on veut traiter un rejet de  $4 \text{ m}^3/\text{j}$ , contenant uniquement de l'aluminium, il faut une masse de tourbe de 20 kg par jour.

*b. En solution multi-éléments:*

Les expériences réalisées en solution multi-éléments, dans les mêmes conditions que les précédentes ont mis en évidence deux phénomènes:

- seuls le cuivre et le fer sont significativement adsorbés.
- la comparaison des courbes d'adsorption en solution mono- et multi-élément fait apparaître, pour le fer, une faible compétition des autres métaux (faible écart entre les deux courbes) et pour le cuivre, une forte compétition des autres métaux et principalement du fer, sur les sites d'adsorption.

### II.3.4: CONCLUSIONS.

Cette partie d'étude avait pour objectif d'étudier en laboratoire l'influence des paramètres physico-chimiques (pH, matière organique soluble, tourbe) sur l'évolution des métaux dissous présents dans l'eau de la carrière de Gandouin. Au stade actuel, il est possible de mettre en avant les conclusions suivantes :

- L'élimination totale des métaux par simple augmentation du pH n'est effective qu'à partir de pH=8, même en présence de matière organique soluble de type acides humiques.
- La capacité de rétention des métaux par la tourbe à pH=3 est faible. Les expérimentations, qui ont porté sur la tourbe de St-Mars et la tourbe de Brennilis, montrent que la capacité de rétention de la tourbe de St-Mars est deux fois supérieure à celle de Brennilis, et qu'elle entraîne une augmentation de pH plus importante.
- Les seules capacités d'adsorption et de complexation des ions métalliques par la matière organique (tourbe) apparaissent insuffisantes pour pouvoir traiter les eaux acides de la carrière de Gandouin
- Le manganèse apparaît être l'élément le plus difficile à traiter

Il apparaît donc important pour avoir un traitement efficace d'inclure l'action réductrice des bactéries anaérobies (bactéries sulfato-réductrices) dans les mécanismes d'élimination des métaux.

## **II.4: ETUDE STRUCTURALE DE LA TOURBE DE ST-MARS.**

Seules les caractéristiques complètes de la tourbe prélevée au niveau des marais de Mazerolles par la société des Tourbières de France à Saint Mars du Désert seront présentées ici. Cette tourbe a été utilisée pour les expérimentations en laboratoire ainsi qu'au niveau du pilote de terrain. La tourbe de Brennilis n'a pas été retenue, du fait de la difficulté d'approvisionnement en quantité et de sa plus faible capacité de rétention vis à vis des ions métalliques dissous.

La société des Tourbières de France, a fait réaliser des analyses depuis maintenant une dizaine d'années sur la tourbe prélevée. La fiche récapitulative des résultats est fournie en annexe 1.

- Le pH de l'eau de la tourbière se situe aux alentours de 5
- La porosité du matériau est comprise entre 90 et 95%
- Le pourcentage de matière organique est compris entre 60 et 70%
- La concentration en sulfates, en mg/l d'extrait, est comprise entre 200 et 300 mg/l.
- Le rapport C/N est compris entre 20 et 26.

Les différents paramètres (pH, rapport C/N) permettent de situer la tourbe de St Mars du Désert en position intermédiaire entre une tourbe acide et une tourbe eutrophe (Duchaufour, 1977).

Les analyses sur la structure de la tourbe ont été réalisées par Guignard (1999) dans le cadre d'un travail de thèse réalisé dans le laboratoire d'analyse des substances naturelles du Professeur AMBLES, à l'Université de Poitiers.

#### II.4.1: CARACTERISATION GLOBALE ET ANALYSE ELEMENTAIRE DE LA TOURBE.

##### \* Analyse élémentaire.

Le pourcentage de matière organique, correspondant à la perte au feu à 800°C, est de 67%. Ce pourcentage a été réalisé sur échantillon lyophilisé.

Echantillon	% C	% H	% O*	% N	% S	H/C atomique
St-Mars du Désert	33,0	3,2	60,7	1,8	0,4	1,16

Tableau II. 3: analyse élémentaire de la tourbe

\* :Le pourcentage d'oxygène est obtenu par différence.

Le rapport atomique H/C supérieur à l'unité montre une matière organique dont la structure est globalement plus aliphatique qu'aromatique. On peut remarquer le faible pourcentage en soufre organique de la tourbe.

##### \* Caractérisation par pyrolyse analytique.

La pyrolyse constitue une première étape dans la caractérisation de la tourbe. Cette technique permet en effet d'obtenir rapidement une empreinte du sol avant tout fractionnement de la matière organique.

Le pyrolysate obtenu pour la tourbe de St-Mars du Désert est constitué principalement d'esters méthyliques possédant un nombre de carbone pair. Le mode long, de 20 à 30 carbones caractérise une origine végétale, par opposition à un produit végétal dégradé par les bactéries.

## II.4.2 : FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE

On distingue quatre constituants de la matière organique, de solubilités différentes.

- Les lipides, solubles dans un solvant organique
- Les acides fulviques, solubles en milieu basique
- Les acides humiques, solubles en milieu basique et précipitant à pH acide
- L'humine, totalement insoluble.

Les différentes formes de la matière organique ont été extraites et séparées. Les proportions de chaque constituant, calculées sur la fraction de matière organique seule, sont reportées dans le tableau II.4:

Les acides humiques représentent la fraction la plus importante.

Echantillon	Lipides	Humine	Acides Humiques	Acides fulviques
St-Mars	6,7%	33,9%	54,5%	4,9%

Tableau II. 4: Répartition de la matière organique

En intégrant la fraction minérale (32,7%), on obtient la répartition présentée sur la figure II.5 ci-dessous.

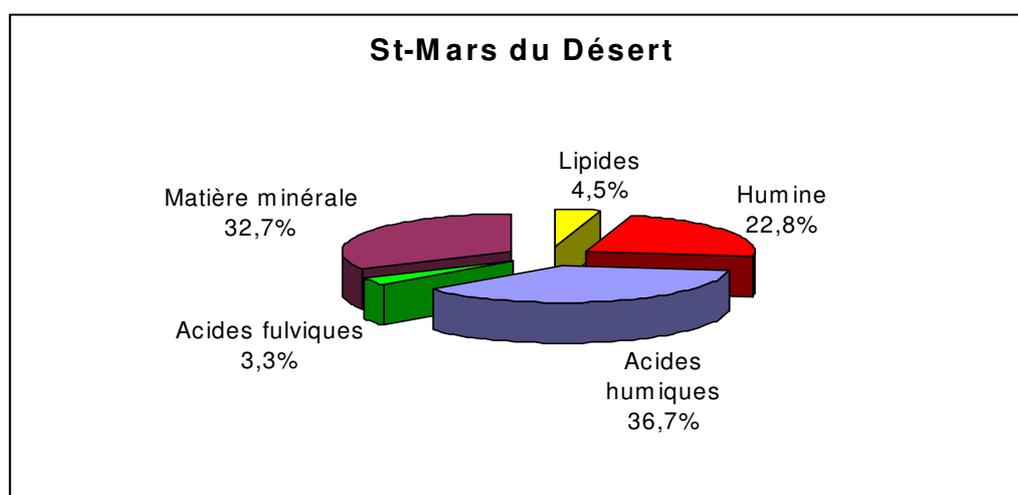


Figure II. 5: Répartition de la matière organique et de la matière minérale.

#### **II.4.2.1: Caractérisation des lipides libres.**

Les lipides sont séparés en fraction neutre , acide et polaire. Ces différentes fractions sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).

Dans le tableau II.5 sont représentées, en mg/kg, les quantités obtenues des différentes catégories de molécules.

Type de molécules	Hydrocarbures	Alcools	Stérols	Acides gras	Macromolécules
Fraction	neutre	polaire	polaire	acide et polaire	polaire
mg/kg	298	1230	756	2418	2431

**Tableau II. 5: Quantités en mg/kg des différents types de molécules obtenues par CG-SM des lipides libres**

Parmi les hydrocarbures, des hydrocarbures hopanoïques ont été mis en évidence. Ces hopanes et hopènes sont pour la plupart d'origine microbienne.

Des aldéhydes sont aussi présents, ils proviennent probablement d'une étape dans la dégradation microbienne des hydrocarbures.

Chaque stérol observé est accompagné par le stanol correspondant, indiquant la présence d'un milieu réducteur.

De cette caractérisation, on constate une forte contribution végétale (alcools et acides) assortie d'une influence bactérienne (hopanes). Certaines familles, comme les stanols, et les aldéhydes sont quant à elles significatives d'un milieu réducteur.

### II.4.2.2: Caractérisation des substances humiques.

Analyse élémentaire:

Fraction analysée	% MO	% C	% H	% O	% N	% S	H/C	O/C
<b>Humine</b>	57,95	30,30	4,03	64,22	1,45	0,00	1,60	1,59
<b>Acides humiques</b>	83,9	42,71	4,54	49,8	2,59	0,36	1,28	0,87

**Tableau II. 6: Analyse élémentaire des substances humiques.**

On peut remarquer que le soufre organique est localisé au niveau des acides humiques et que l'humine n'en contient pas.

D'après les rapports H/C, il semble que l'humine soit plus aliphatique que les acides humiques.

Titrage des fonctions acides:

Les groupements acides carboxyliques des substances humiques jouent un rôle particulièrement important dans les phénomènes de complexation. Il apparaît donc primordial de connaître la quantité de ces sites acides afin d'évaluer la capacité des sols à retenir les métaux.

La méthode utilisée consiste à faire réagir une solution d'acétate de calcium,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , avec un échantillon d'acides humiques ou d'humine, et de titrer l'acide acétique formé ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Le tableau II.7 suivant montre les résultats obtenus sur les substances humiques, exprimés en milliéquivalents pour 100 grammes.

Echantillon	Acides humiques	Humine
<b>St-Mars du Désert</b>	235,4 méq/100g	35,7 méq/100g

**Tableau II. 7: nombre de groupement d'acides carboxyliques pour 100 g .**

Les ordres de grandeur observés sont similaires à ceux rencontrés dans les articles scientifiques et confirment la plus grande acidité des acides humiques par rapport à l'humine.

## II.5: LES ASPECTS HYDRODYNAMIQUES.

Si les articles scientifiques font souvent état de l'utilisation de tourbe en tant que substrat, les données sur les caractéristiques physico-chimiques et hydrauliques de ce type de matériau sont peu fréquentes.

La conductivité hydraulique, ainsi que la porosité totale, sont des paramètres essentiels qui déterminent les flux d'eau à travers le substrat et le temps de transit de l'eau dans celui-ci. Ce dernier paramètre apparaît comme étant une des clés de la performance du système de traitement.

Couillard (1994) indique une porosité de 95% pour un matériau tourbeux partiellement décomposé et Faulkner et al. (1989) fournissent des ordres de grandeurs pour la porosité totale ( $n$ ) et la conductivité hydraulique ( $K$ ) en fonction du degré de décomposition de la tourbe.

- Tourbe fibrist peu évoluée:  $n \geq 90\%$  et  $K > 1,5 \cdot 10^{-5}$  m/s
- Tourbe hemist évoluée:  $84\% < n < 90\%$  et  $10^{-7} < K < 1,5 \cdot 10^{-5}$  m/s
- Tourbe saprist très évoluée:  $n \leq 84\%$  et  $K < 10^{-7}$  m/s

Les premières expérimentations réalisées en laboratoire sur colonnes ont eu pour objectifs de déterminer ces paramètres pour la tourbe de St-Mars, mais aussi de trouver par différents mélanges de matériaux et/ou différents agencements des matériaux, la meilleure configuration possible pour la suite des expérimentations et pour la conception du pilote de terrain.

Tous les essais ont été réalisés dans des colonnes de plexiglas de grandes dimensions (diamètre intérieur de 100 mm et longueur de 500 mm).

Le matériau tourbeux étant hétérogène, avec des parties fibreuses (peu décomposées) et d'autres bien décomposées, l'utilisation d'un volume important lors des essais limite l'effet de l'hétérogénéité et permet d'avoir une meilleure reproductibilité d'un essai à l'autre.

Les essais ont toujours débuté une journée après la mise en place des matériaux dans les colonnes, préalablement remplies d'eau, pour laisser à la tourbe le temps de se mettre en place.

### **II.5.1: LES ESSAIS DE PERMEABILITE.**

Dans un premier temps, des essais ont été réalisés sur tourbe seule. Afin de faire varier la perméabilité obtenue, d'autres essais ont été mis en œuvre en ajoutant du sable ou des graviers, soit disposés en couche soit incorporés au substrat. Howard, (1989) a suggéré le même type d'approche, pour augmenter la perméabilité du substrat.

#### **II.5.1.1: Essais sur tourbe seule.**

Deux essais ont été réalisés sur un modèle de perméamètre classique, avec écoulement ascendant, avec une hauteur de tourbe de 40 cm, un gradient hydraulique de 20 cm et de 5 cm. Ces deux essais ont eu comme résultat le soulèvement de la colonne de tourbe. Ce phénomène connu sous le nom *d'effet Renard* intervient quand la force d'écoulement dirigée vers le haut devient supérieure à la force de gravité.

Afin de s'affranchir de cet effet, d'autres essais ont été réalisés en écoulement descendant, selon un modèle de perméamètre à charge variable.

Selon la loi de DARCY:

$$(1) \quad Q = -K \times S \times \frac{h}{L}$$

$$(2) \quad Q = -\frac{dh}{dt} \times S$$

L'égalité des deux expressions permet d'obtenir une expression (25) de la perméabilité en fonction de la hauteur de la colonne de matériau et des charges aux temps "0" et "t".

$$(1) = (2)$$

$$\text{d'où} \quad K = \frac{L}{t} \ln\left(\frac{h_0}{h(t)}\right) \quad (25)$$

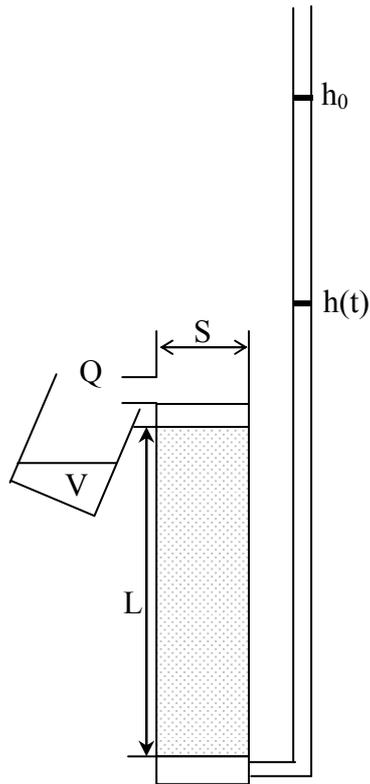


Figure II. 6 : Schéma de principe du perméamètre à charge variable

avec :  $Q$  : débit de la colonne en  $\text{m}^3/\text{s}$

$V$  : volume d'eau recueilli pendant l'intervalle de temps  $dt$

$K$  : conductivité hydraulique (ou perméabilité en hydrogéologie) en  $\text{m/s}$

$S$  : section d'alimentation en  $\text{m}^2$

$L$  : hauteur de la colonne de matériau en  $\text{m}$

$h$  : charge appliquée en  $\text{m}$ .

$h(t)$  : charge à l'instant  $t$ , en  $\text{m}$ .

Toutes les mesures de conductivité hydraulique obtenues se situent dans une plage de valeurs de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  à  $4 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ .

Ce système à écoulement descendant présente comme inconvénients de tasser progressivement la tourbe et d'augmenter le risque de dénoisement de la colonne. Une fois dénoyée, la resaturation de la tourbe a été impossible à obtenir.

### **II.5.1.2: Essais sur colonnes à matériaux mixtes.**

L'ordre de grandeur de perméabilité ( $10^{-6}$  m/s) obtenu précédemment, somme toute, relativement faible, ainsi que les problèmes rencontrés de colmatage de l'exutoire par les fibres, nous ont amenés à mettre en place des colonnes à matériaux mixtes.

Un premier essai a été réalisé avec de la tourbe et du sable de calibre (0-4) pour servir de filtre. Les matériaux étaient disposés en tranches, deux couches de 10 cm de sable prenant en sandwich une épaisseur de tourbe de 20 cm.

L'amélioration de la perméabilité n'étant pas significative, en partie du fait d'un tassement important de la tourbe, de 20% environ en 48 heures, ce modèle a été abandonné.

Pour un mélange de tourbe et de sable, Lapakko (1989), annonce une perméabilité de  $5,4 \cdot 10^{-6}$  m/s.

D'autres essais ont été réalisés en écoulement descendant, en remplaçant le sable par des graviers de calibre (4-10) et en diminuant de moitié l'épaisseur de la couche supérieure. Les volumes ont donc été légèrement modifiés, avec 56% de tourbe et 44% de graviers. La couche de graviers à la base de la colonne a servi de filtre qui s'est avéré efficace pendant une semaine, durée de l'expérimentation sur cette colonne. La couche supérieure de graviers a fait office de drain et de diffuseur pour que l'eau soit répartie de façon la plus homogène possible au contact de la tourbe.

Les résultats obtenus pour ce type de colonne se sont échelonnés de  $4 \cdot 10^{-4}$  à  $10^{-4}$  m/s. La baisse de perméabilité est imputable au tassement de la tourbe, notamment lors du dénoisement partiel (1/3 supérieur) de la colonne. La resaturation totale de celle-ci n'a jamais pu être atteinte.

Pour limiter les tassements tout en augmentant la perméabilité, un essai de perméabilité a été réalisé en écoulement ascendant, en mélangeant à volume égal de la tourbe et des graviers. Pour une différence de charge de 10 cm, et une hauteur de colonne de 30 cm, la perméabilité obtenue est de  $9.10^{-4}$  m/s. En augmentant la différence de charge à 20 cm, une cassure dans la colonne est apparue.

Les inconvénients de ce système sont nombreux, à commencer par le mélange qui s'est stratifié petit à petit du fait de la différence de densité des matériaux. Le mélange des matériaux, hormis la difficulté de mise en place sur le terrain, a entièrement cassé la structure des blocs de tourbe et a favorisé la remontée des fibres.

Les derniers essais ont été réalisés en écoulement descendant, avec une couche inférieure de graviers (20% du volume total de la colonne) et une couche de tourbe. Les trois mesures ont donné des perméabilités de l'ordre de  $10^{-5}$  m/s.

## **II.5.2: LES ESSAIS DE POROSITE.**

La porosité totale de la tourbe de St-Mars qui nous a été communiquée par l'entreprise "Tourbières de France" est de 85 à 90%. Le paramètre qui nous intéresse est la porosité efficace ( $n_e$ ) du substrat ou du mélange pris dans son ensemble. Cette valeur sans dimension, exprimée en pourcentage, est le volume d'eau gravitaire ( $V_g$ ) que le réservoir peut libérer sous l'effet d'un égouttage, rapporté au volume total ( $V_t$ ) du réservoir.

$$n_e = (V_g / V_t) \quad (26)$$

Les essais de porosité ont été effectués sur les colonnes utilisées pour les tests de perméabilité.

Les premiers essais ont portés sur les colonnes comportant un volume équivalent de graviers et de tourbe, mais présentant un agencement différent.

- Le modèle tricouche (volume de tourbe de 56% et de graviers de 44%) présente une porosité efficace de 21%. La restitution de quasi totalité de l'eau est atteinte au bout d'une heure.

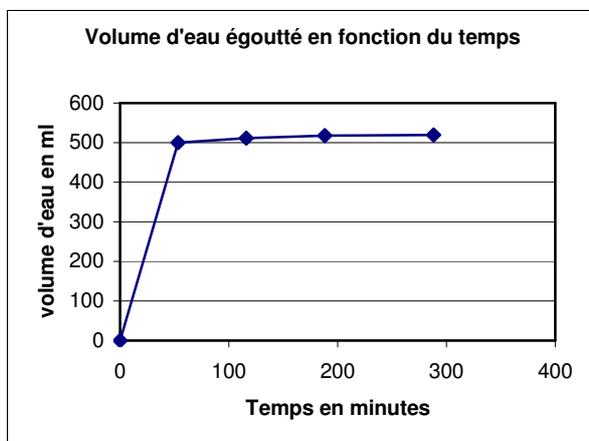


Figure II. 7: Graphe de restitution de l'eau en fonction du temps du modèle tricouche.

- Le modèle de matériaux mélangés présente une porosité efficace de 55%, avec 93% du volume total égoutté en 45 minutes. Lors de l'essai, la colonne de matériaux s'est tassée de 4 cm.

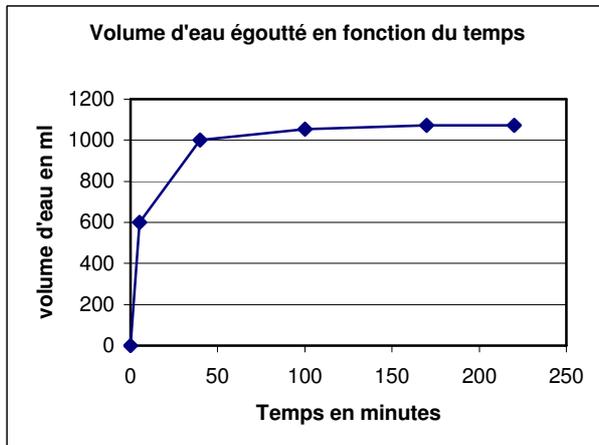


Figure II. 8: Graphe de restitution de l'eau du mélange tourbe-graviers.

- Le modèle bicouche présente une porosité efficace de 33%, avec une restitution de 95% du volume égoutté en 90 minutes.

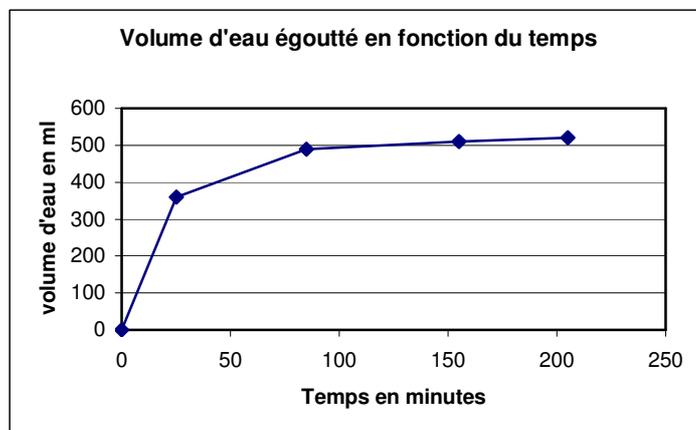


Figure II. 9: Graphe de restitution de l'eau égouttée du modèle bicouche à volume équivalent.

- Le dernier essai a été réalisé sur la colonne présentant, en volume, 80% de tourbe et 20% de graviers, disposés en bicouche.

La porosité efficace de 42% a été obtenue au bout de 4h30 d'égouttage, sans palier marqué, mais avec une diminution dans le taux de restitution. Lors de l'essai, la colonne s'est tassée de 6 cm.

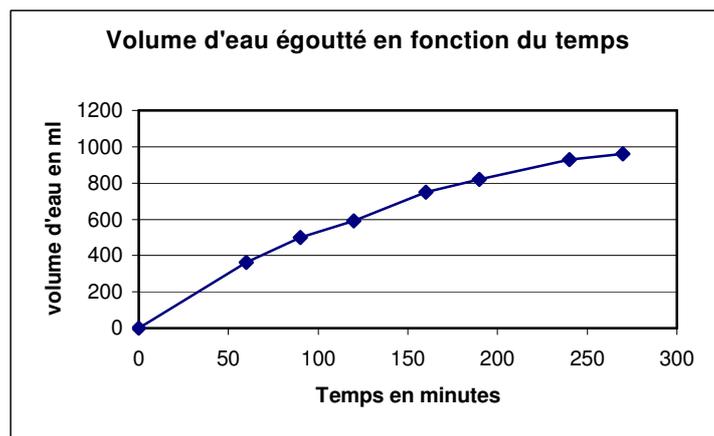


Figure II. 10: Graphe de restitution de l'eau égouttée.

### II.5.3: RECAPITULATIF

Lors de ces expérimentations préliminaires destinées à définir les paramètres hydrodynamiques des différents réacteurs (colonnes), les difficultés sont venues de l'hétérogénéité du matériau tourbeux qui comporte une quantité importante de fibres, matière organique non décomposée. Cette hétérogénéité du matériau a entraîné :

- des variations de pourcentage de fibres d'une colonne à l'autre,
- des difficultés lors de la saturation de la colonne, en piégeant des bulles d'air dans la masse fibreuse, malgré une mise en place des matériaux dans l'eau.
- la création de chemins préférentiels pour la circulation de l'eau
- une resaturation impossible à obtenir en cas de dénoisement même partiel

De plus, du fait de la porosité importante du matériau, la mise en place de la couche supérieure de graviers entraîne un tassement qui peut être important, et qui modifie considérablement les paramètres hydrodynamiques de la colonne, notamment en diminuant la perméabilité.

Tous ces éléments font que les conditions d'expérimentation n'étaient pas identiques d'un essai à l'autre.

Cependant, les résultats obtenus, pour des essais similaires, sans être identiques, étaient dans le même ordre de grandeur. C'est pourquoi, seuls les ordres de grandeur sont fournis.

#### Perméabilité:

- tourbe seule:  $K=10^{-6}$  m/s
- tourbe et graviers à volume égal:  $K=10^{-4}$  m/s  
(en mélange ou en couches)
- tourbe (80% du volume) et graviers (20%):  $K=10^{-5}$  m/s

**Porosité efficace**

- tourbe et graviers à volume égal:
  - en tri couches:  $n_e=21\%$
  - en bicouche:  $n_e=33\%$
  - en mélange:  $n_e=55\%$
  
- tourbe (80%) et graviers (20%):  $n_e=40\%$

**Charges hydrauliques :**

Les charges appliquées se sont révélées trop importantes, ce qui, pour les écoulements ascendants, a engendré un soulèvement de la colonne de matériaux. Les colonnes test qui seront mises en place par la suite devront donc être réalisées avec des charges hydrauliques réduites, de façon à éviter *l'effet Renard*, c'est à dire à ce que le gradient hydraulique soit inférieur au gradient critique pour éviter l'entraînement des particules.

**Tableau récapitulatif :**

Matériau	Conductivité hydraulique (m/s)	Porosité efficace (%)	Sens d'écoulement	Comportement / observations
Graviers	$> 10^{-3}$	20-30	ascendant	Perméamètre classique
Tourbe seule	$10^{-6}$	45-70	* ascendant * descendant	Perméamètre classique : effet renard Perméamètre à charge variable : tassement de la colonne
Sable (0-4) et tourbe	$10^{-6}$		descendant	Tassement de la colonne Pas d'amélioration de la perméabilité
Modèle tricouche gr-tbe-gr volume tbe : 56%	$4.10^{-4}$ à $10^{-4}$	21	descendant	Perméamètre classique. Tassement de la tourbe, Diminution progressive de K, Denoisement partiel de la colonne
Mélange à volume égal de tourbe et graviers	$10^{-3}$	55	ascendant	Perméamètre classique Effet renard et stratification des matériaux
Modèle bicouche volume équivalent et graviers au dessus de la tourbe	$10^{-4}$	33	ascendant	Effet renard avec cassure dans la colonne de tourbe, pour un gradient de charge de 20%
80% de tourbe et couche filtrante de graviers (20%) à la base	$10^{-5}$	42	descendant	Perméamètre à charge variable

Tableau II. 8 : Ordres de grandeur des paramètres hydrodynamiques obtenus

## II.6: CONFIGURATION ET DIMENSIONNEMENT D'UNE TERRE HUMIDE.

La connaissance de l'ordre de grandeur des paramètres hydrodynamiques et de leurs variations en fonction soit de la proportion du mélange, soit de la configuration adoptée permet d'aborder le problème du dimensionnement de la terre humide et de son concept.

En connaissant les paramètres de perméabilité et de porosité efficace, en respectant les paramètres critiques de vitesse et de gradient définis ci-dessous, il est possible de dimensionner un bassin en fixant le gradient de charge hydraulique, le débit souhaité et le temps de transit voulu, et en utilisant la loi de DARCY. Kadlec (1989) précise que cette loi, définie pour un milieu poreux continu, est approximativement valable pour la tourbe, bien que l'homogénéité et la direction préférentielle d'écoulement soient contestables.

### Paramètres critiques, d'après SICHARD

◆ Vitesse critique:  $V_c$ : vitesse au delà de laquelle on a un entraînement de particules.

$$V_c = \sqrt{K/15} \quad (27)$$

avec  $K$ : perméabilité en cm/s

$V_c$ : vitesse critique en cm/s

$n_e$ : porosité efficace, sans dimension

◆ Gradient critique de charge:  $i_c$  sans dimension

$$i_c = (V_c * n_e) / K \quad (28)$$

### Loi de DARCY:

$$Q_{(m^3/s)} = K_{(m/s)} i S_{(m^2)} \quad (29)$$

$$V_e = (K_i)/n_e = d/T \quad (30)$$

$$T = (d \cdot n_e)/(K_i) \quad (31)$$

- Avec:
- Ve: vitesse efficace réelle en m/s
  - Vc : vitesse critique en m/s
  - K : perméabilité en m/s
  - i : gradient de charge à prendre inférieur au gradient critique  $i_c$
  - d : distance à parcourir en m
  - T : temps de transit en s (ou temps de séjour hydraulique)
  - Q : débit voulu en m<sup>3</sup>/s
  - S : section d'alimentation en m<sup>2</sup>

Pour un système à flux latéral comme dans une Terre Humide aérobie, on retrouve le temps de transit (Kadlec,1989) défini comme:

$$T = (L \times l \times p \times n_e)/Q \quad (32)$$

- Avec:
- T: temps de transit en jour
  - L: longueur du système (parallèle à la direction d'écoulement) en m
  - l: largeur du système (perpendiculaire à la direction d'écoulement) en m
  - p: profondeur submergée en m
  - $n_e$ : porosité efficace sans dimension
  - Q: débit moyen en m<sup>3</sup>/jour.

En utilisant les résultats de perméabilité et de porosité des colonnes expérimentales précédentes et en prenant un temps de transit de 10 jours, on peut calculer différents dimensionnements de bassins. En fonction du débit voulu, on calculera ensuite la surface d'alimentation nécessaire.

Mc Intire (1990) dans son étude sur l'utilisation du processus de réduction sulfato-bactérienne dans les Terres Humides construites pour traiter les eaux de drainages miniers acides, préconise un temps de transit de 4 à 15 jours et rapporte qu'un temps de résidence de 2 jours est probablement la cause de perturbations dans la population de bactéries anaérobies.

On retrouve à partir de ces calculs les deux configurations possibles:

- la Terre Humide à flux latéral pour des perméabilités de l'ordre de  $10^{-4}$  m/s. La perméabilité étant relativement élevée, l'eau circule relativement rapidement, il faut donc une grande étendue pour respecter le temps de transit fixé. Ce type de configuration, de grande étendue et de faible profondeur présente une grande surface de contact avec l'air, et favorise les processus aérobies.
- la Terre Humide à flux vertical pour des perméabilités de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  m/s. La distance à parcourir pour respecter le temps de transit imposé est d'autant plus faible que la perméabilité est faible. Ce type de configuration présente une épaisseur plus importante que pour la terre humide à flux latéral, ce qui permet de développer des conditions anoxiques et donc de privilégier les processus anaérobies.

Tous les essais préliminaires ont permis d'orienter la conception du pilote de terrain vers un système qui favorise les processus de traitement anaérobies, donc plutôt une configuration à flux vertical, forçant l'eau à traverser le substrat.

Pour avoir un ordre de perméabilité correct, une configuration avec deux couches de graviers encadrant une couche de tourbe sera d'abord testée en laboratoire, dans des colonnes et dans une maquette.

## **CHAPITRE III: LES ESSAIS DE TRAITEMENT EN COLONNES ET EN MAQUETTE.**

### **III.1: CONCEPTION DES COLONNES.**

Compte tenu des résultats obtenus lors des essais précédents, et de la volonté de privilégier les processus anaérobies dans le traitement des eaux acides de carrière, des colonnes en plexiglas de 100 mm de diamètre intérieur ont été conçues selon une configuration à écoulement vertical.

Pour obtenir une **perméabilité moyenne de l'ordre de  $10^{-5}$  m/s**, deux couches de graviers de calibre 4-10, de 5 cm d'épaisseur encadrant une couche de tourbe de 25 à 30 cm d'épaisseur ont été mises en place.

Les graviers ont alors un rôle de répartiteur de l'eau à la surface de la tourbe ainsi qu'un rôle de filtre, empêchant les fibres de la tourbe de colmater l'exutoire.

Hedin (1989) indique que les conditions anoxiques se développent à quelques centimètres sous l'interface eau-substrat, dans les zones humides naturelles et que des conditions similaires existent dans des Terres Humides construites avec un substrat de type compost (riche en matière organique). L'épaisseur de tourbe mise en place dans les colonnes devrait donc être suffisante pour permettre le développement de conditions anoxiques et de bactéries anaérobies, et ce d'autant qu'en laboratoire, la température est optimale et quasi constante.

Le comportement hydrodynamique des colonnes précédentes présentant des différences selon le sens d'écoulement ascendant ou descendant, ainsi que Hedin (1988) qui suggère que l'activité sulfato-réductrice des bactéries serait stimulée par un écoulement ascendant, nous ont amené à mettre en place deux types de colonnes dont seul le sens d'écoulement diffère: la colonne EA à écoulement ascendant, la colonne ED à écoulement descendant

Les schémas de montage des colonnes à écoulement ascendant et descendant sont représentés sur la figure III.1, page 88.

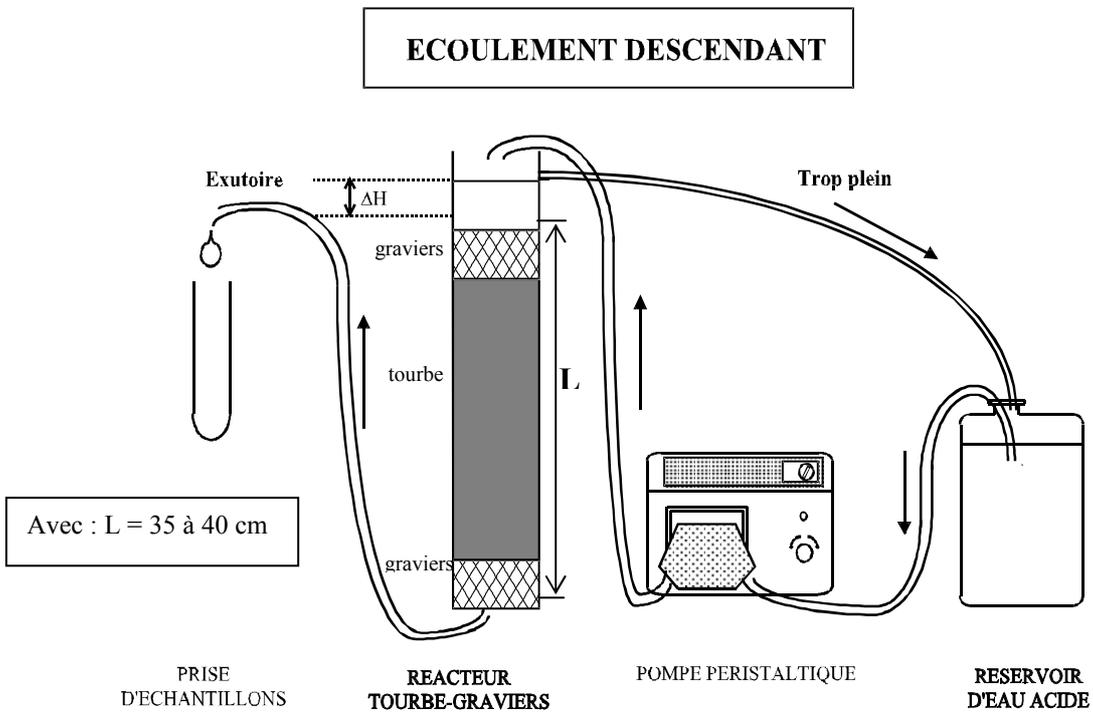
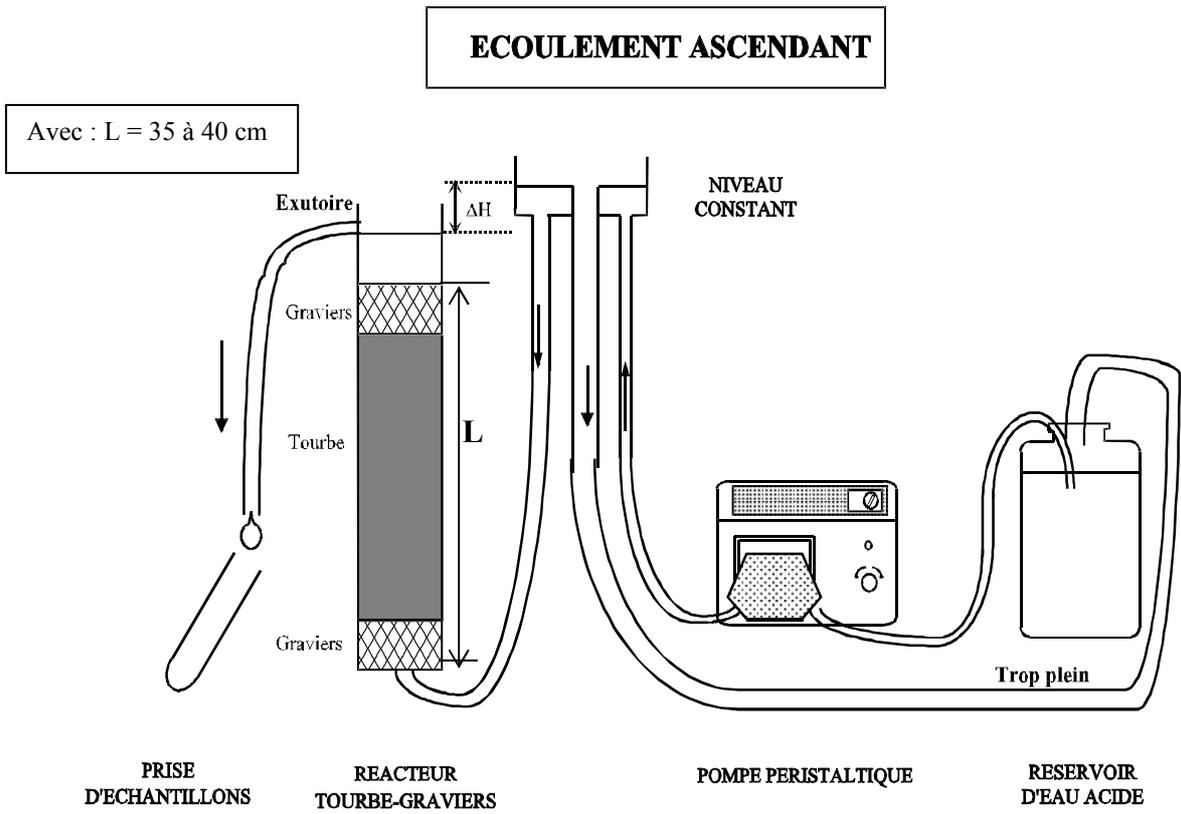


Figure III. 1: Conception des colonnes utilisées.

Sur ces deux types de colonnes, la différence de charge ( $\Delta H$ ) et le débit entrant, sont maintenus constants, mais ajustables si nécessaire. Cela permet de mettre en évidence les évolutions de comportement de la tourbe au cours du temps, et de modifier les paramètres de charge si nécessaire.

Un circuit semi-fermé a été utilisé entre les dispositifs de charge constante et l'alimentation en eau pour limiter la consommation des colonnes. Précisons que cette alimentation se fait avec de l'eau acide prélevée dans la carrière de Gandouin.

Afin d'avoir un temps de transit (temps de passage de l'eau dans la colonne) de l'ordre de dix jours, pour développer les processus de traitement anaérobies, les charges imposées de départ sont extrêmement faibles, de l'ordre du centimètre, ce qui donne des gradients de charge,  $i$ , (pente) compris entre 1 et 2%. Par conséquent, le débit de départ des colonnes est extrêmement faible, de l'ordre de 5 ml/h.

Ce gradient faible imposé évite notamment les cassures et le soulèvement d'une partie des matériaux dans la colonne à écoulement ascendant.

Pour la colonne à écoulement descendant, afin que le risque de dénoisement et d'aération lié à un arrêt accidentel de l'alimentation en eau soit le plus faible possible, on a gardé le niveau d'équilibre,  $\Delta H = 0$ , au dessus de la couche supérieure de graviers, autrement dit, on a mis la position de l'exutoire au dessus de la couche de graviers.

### **III.2: SUIVIS DES COLONNES ET ANALYSES CHIMIQUES.**

Dans un premier temps, deux colonnes ont été mises en place, courant septembre 1998, avec des graviers roulés de granulométrie 4/10, de composition principalement siliceuse, l'une en écoulement ascendant, colonne EA, l'autre en écoulement descendant, colonne ED<sub>1</sub>.

Ces deux colonnes alimentées en continu en eau acide provenant de la carrière de Gandouin, et arrêtées en juillet 1999 bénéficient donc d'une durée d'observation de 10 mois.

Dans un second temps, après trois mois d'observation sur les colonnes précédentes, une troisième colonne, ED<sub>2</sub>, a été mise en place, sur le même modèle, en écoulement descendant.

mais avec des graviers silico-calcaires de granulométrie 4/16 provenant de la carrière de Smarves (86) dont la fiche descriptive est fournie en annexe 2.

Les suivis et analyses réalisés sont identiques pour les trois colonnes.

Les suivis réalisés sur ces colonnes portent sur :

- le débit
- le pH
- la conductivité
- le Carbone Organique Total (COT)
- la concentration en sulfates
- les concentrations en fer, zinc, cuivre, manganèse, nickel.
- Quelques analyses en aluminium ont été effectuées.

Ces analyses ne pouvant être réalisées avec le matériel du laboratoire, du fait de la présence de MO dissoute, seuls quelques échantillons ont été analysés par un laboratoire extérieur, IANESCO- Chimie. Ces quelques analyses ont permis de se rendre compte du comportement de l'aluminium.

Le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et l'oxygène dissous n'ont pas été mesurés. Ces paramètres auraient cependant permis de vérifier l'anaérobiose du système et de connaître de façon plus précise, à l'aide des diagrammes Eh-pH, les espèces chimiques potentiellement présentes. Malgré l'absence de ces paramètres, on peut considérer, en comparant les figures III.2 et III.3, qu'à partir du moment où l'on sent, bien que le nez ne soit pas une méthode analytique reconnue, une odeur de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) caractéristique, on se situe dans un environnement réducteur, qui commence pour les pH acides à 200 mV par rapport à l'électrode de référence hydrogène.

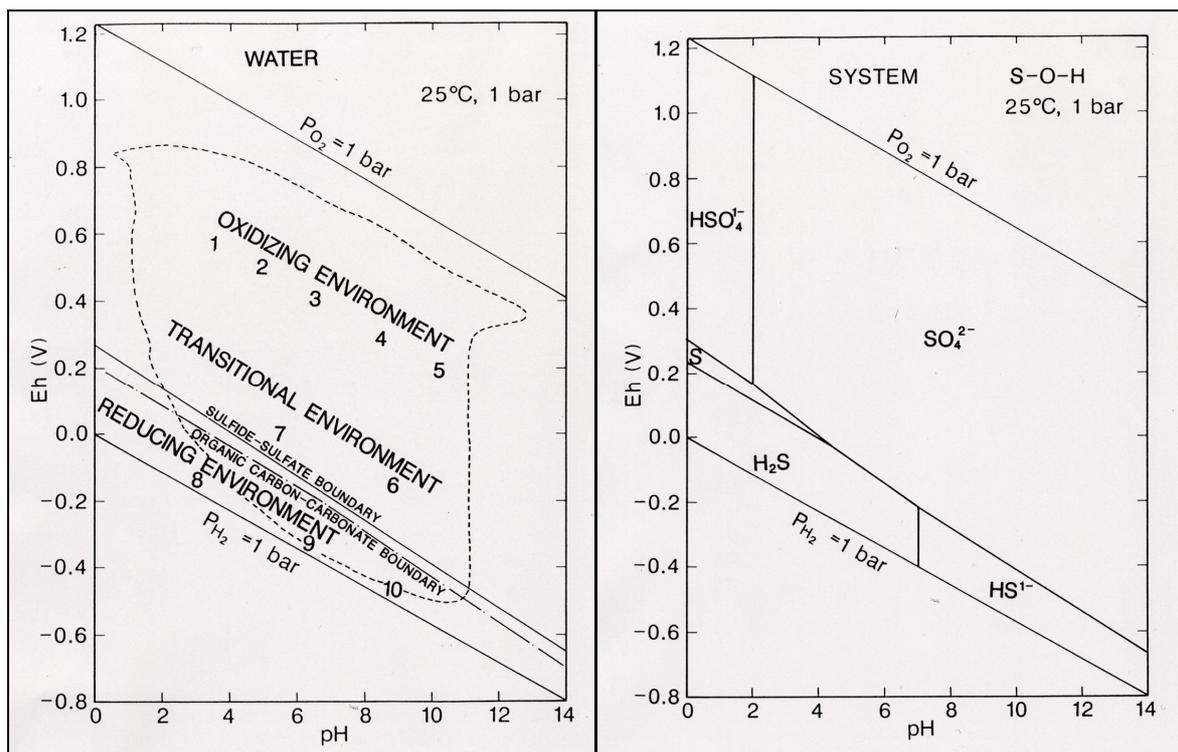


Figure III. 2 : Diagramme Eh-pH général d'après Brookins (1988)

Figure III. 3 : Diagramme Eh-pH d'une partie du système S-O-H d'après Brookins (1988)

A partir du débit mesuré, la perméabilité moyenne de la colonne et le temps de transit ont été calculés avec la loi de DARCY (29 page 84).

La périodicité des suivis est quasi journalière, avec deux à trois prélèvements hebdomadaires pour les analyses chimiques. Précisons que du fait des faibles débits imposés les prélèvements se font régulièrement sur 48 heures. Ces débits faibles ont été imposés par le choix de départ, d'avoir un temps de transit de l'eau dans la colonne de 8 à 10 jours.

Les résultats de ces différentes analyses sont présentés sous forme de chronogrammes, sur lesquels la droite horizontale figure le seuil de concentration maximum préconisé par l'Arrêté Ministériel du 2 février 1998, relatif aux rejets de toute nature des Installations Classées.

Comme cela est indiqué au chapitre I.5.3, la composition chimique de l'eau avant traitement est considérée comme stable durant la période d'étude. Cette valeur initiale est donc représentée une seule fois sur les graphes, par la première valeur sur l'axe des ordonnées.

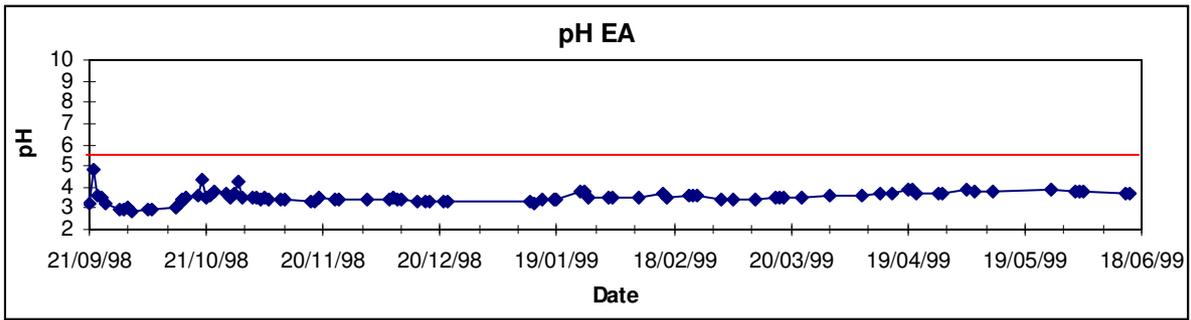


Figure III. 4: Evolution du pH de la colonne EA.

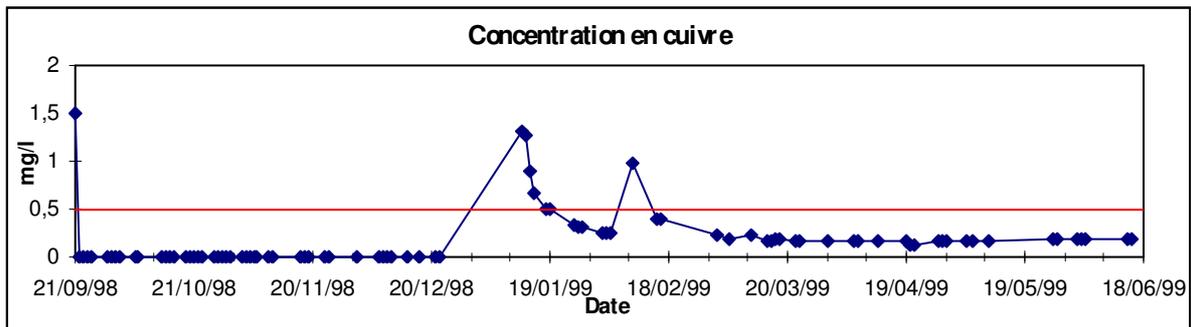


Figure III. 5: Evolution de la concentration en cuivre de la colonne EA.

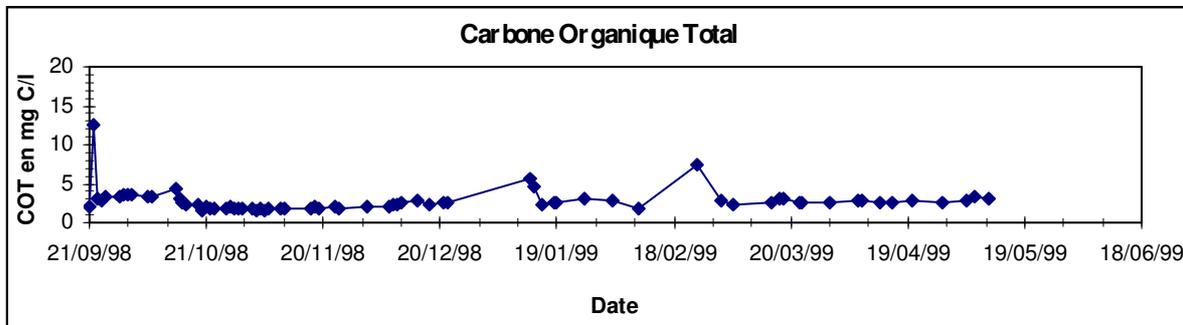


Figure III. 6: Evolution de la concentration en COT de la colonne EA.

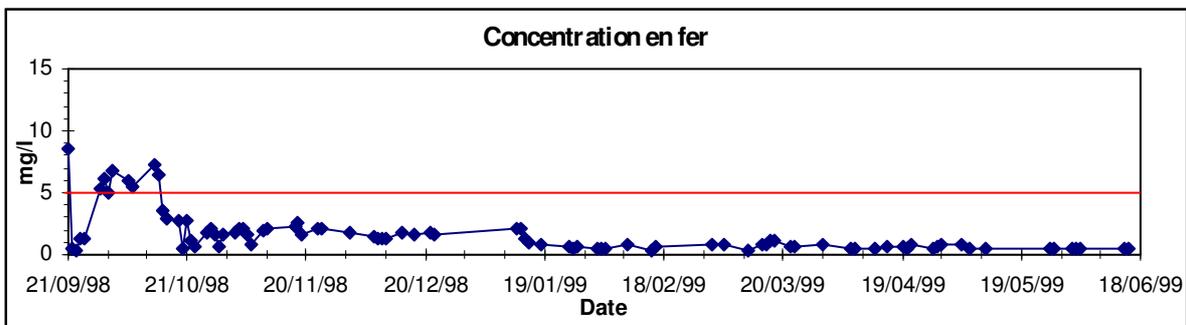


Figure III. 7: Evolution de la concentration en fer de la colonne EA.

### III.3: RESULTATS:

L'efficacité du traitement peut être calculée en pourcentage pour chaque élément métallique, selon l'équation 33.

$$((C_i - C_f) / C_i) * 100 \quad (33)$$

avec :  $C_i$ : concentration initiale en mg/l

$C_f$ : concentration finale en mg/l

#### III.3.1: COLONNE A ECOULEMENT ASCENDANT: COLONNE EA

Hormis les premiers jours pendant lesquels on ressent l'effet tampon dû à la tourbe, le comportement de cette colonne au niveau des paramètres de pH et de conductivité est resté quasiment identique. Cette colonne n'a jamais permis de relever le pH, initialement à 3, de plus d'une demi-unité.

Au niveau des concentrations métalliques, il n'y a pas de diminution notable, seul le cuivre est éliminé en totalité pendant les trois premiers mois, avant une période de relargage puis une nouvelle diminution. Il semble que ce relargage soit en relation avec une légère perte en matière organique figurant sur le graphe du COT (figure III.6).

On observe cependant une très légère baisse des concentrations généralisée à l'ensemble des métaux à partir de la fin février 1999.

Au niveau de la colonne, on peut remarquer des dépôts d'oxydes et d'hydroxydes sur les parois de la colonne et dans le tuyau d'évacuation. On peut aussi noter l'absence significative d'odeur d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) et de diminution des sulfates, deux marqueurs simples utilisés pour indiquer la présence de réduction sulfato-bactérienne.

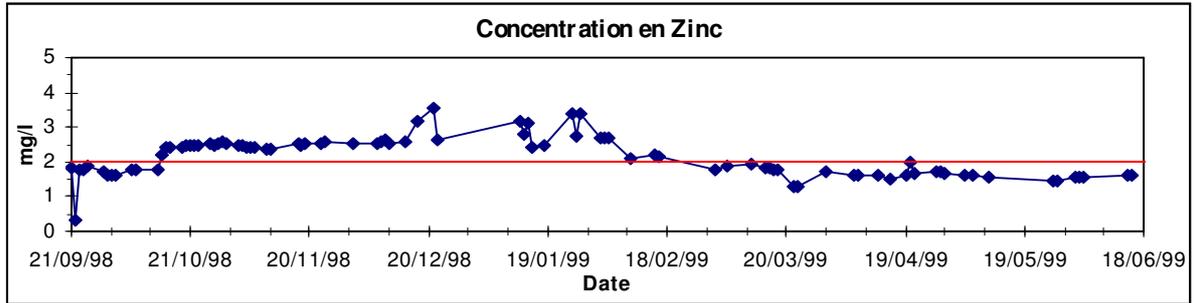


Figure III. 8: Evolution de la concentration en zinc de la colonne EA.

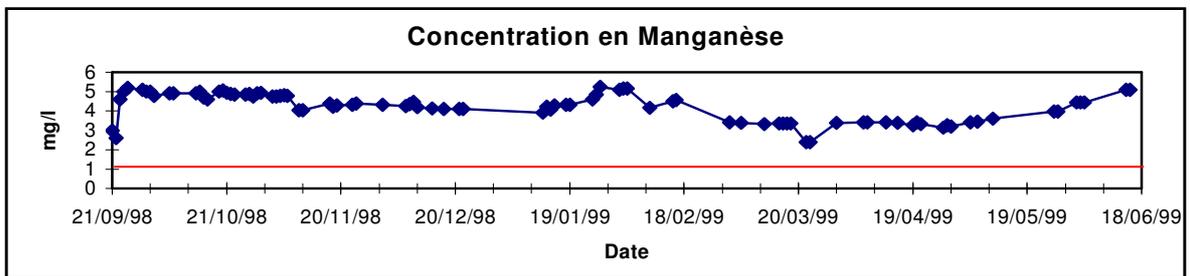


Figure III. 9: Evolution de la concentration en manganèse de la colonne EA.

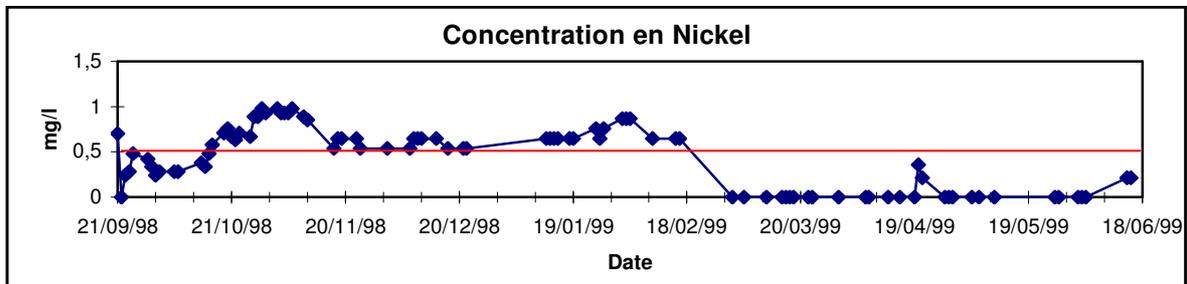


Figure III. 10: Evolution de la concentration en nickel de la colonne EA.

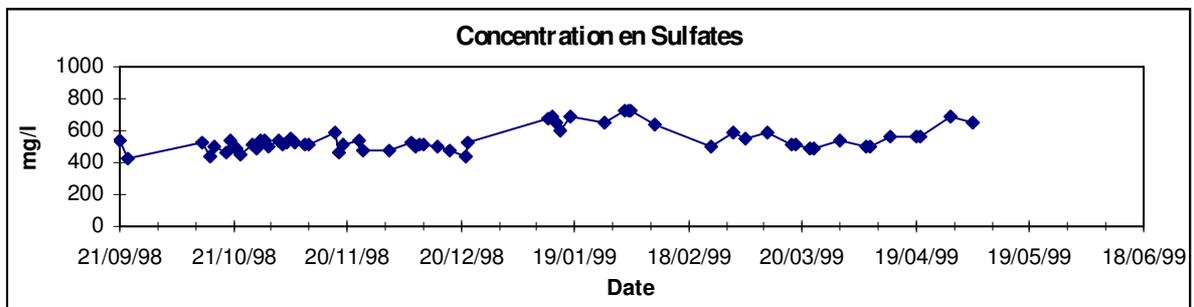


Figure III. 11: Evolution de la concentration en sulfates de la colonne EA.

A partir de mi-février 1999, l'efficacité du traitement global de cette colonne a été de 93% pour le fer, totale pour le nickel (dont la concentration de départ est cependant très faible), et seulement de 19% pour le manganèse et 7,6% pour le zinc.

Au niveau de son comportement hydrodynamique, le débit de cette colonne a progressivement diminué, sans modification des paramètres de charge, lors des 15 premiers jours, d'un débit de 50 ml/h, soit un temps de transit de 1 jour, à un débit de 10 ml/h, soit un temps de transit de 6 jours.

A partir de début novembre 1998, après un mois de stabilisation pour fixer le temps de transit à 6 jours ( $Q = 10$  ml/h), le débit a de nouveau diminué jusqu'à devenir quasiment nul en trois mois (temps de transit de 30 jours). Une légère augmentation du gradient hydraulique de 0,5% a permis de repartir avec un débit de 10 ml/h, qui a également chuté en trois mois.

Cette diminution de débit peut être attribuée à un colmatage progressif de la colonne, dû à l'évolution de la matière organique à l'intérieur de celle-ci.

### III.3.2: COLONNE A ECOULEMENT DESCENDANT ET GRAVIERS SILICEUX: COLONNE ED1.

Le comportement de cette colonne permet de distinguer quatre périodes différentes :

- 1<sup>ère</sup> période : du 22/09 au 14/10/98 (23<sup>ème</sup> jour)
- 2<sup>ème</sup> période : du 15/10 au 19/11/98 (58<sup>ème</sup> jour)
- 3<sup>ème</sup> période : du 20/11 au 14/12/98 (84<sup>ème</sup> jour)
- 4<sup>ème</sup> période : du 15/12 au 09/07/99 (291<sup>ème</sup> jour)

Lors de la **première période**, la colonne alimentée en eau de Gandouin, à **pH=3**, a présenté des résultats encourageants, pendant deux semaines, avec des pH proches de la neutralité (pH =7) ainsi qu'une diminution significative des concentrations métalliques, diminution parfaitement visible sur les graphes, notamment pour le nickel. Les quelques analyses d'aluminium réalisées montrent une mobilisation quasi totale de cet élément, dont la concentration remonte à la fin de cette période.

Durant cette période, on peut noter que le temps de transit est en moyenne de 8 jours. De plus, on note une apparition de dépôts noirs dans le tuyau d'évacuation à partir du 23<sup>ème</sup> jour (13/10/98), avec un dégagement de H<sub>2</sub>S. Un prélèvement bactérien a été réalisé. L'analyse a montré une population de sulfato-réductrices de 10<sup>3</sup> individus par ml d'eau prélevé. Le comptage a été réalisé par un microbiologiste.

Le 16<sup>ème</sup> jour (7/10/98), une brusque diminution du temps de passage de l'eau au travers de la colonne (augmentation de la différence de charge due à une chute accidentelle de l'exutoire) a provoqué un dysfonctionnement, engendrant une chute soudaine et rapide de pH, peu de temps avant une période de dysfonctionnement durable de la colonne (24<sup>ème</sup> jour).

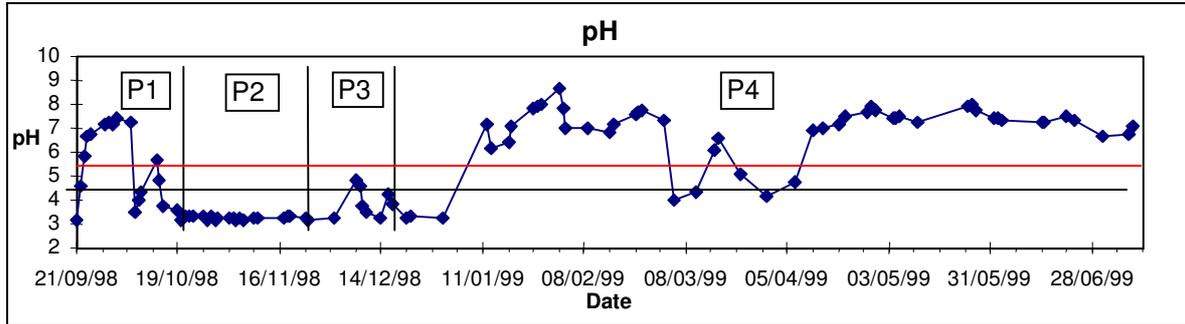


Figure III. 12: Evolution du pH de la colonne ED1.

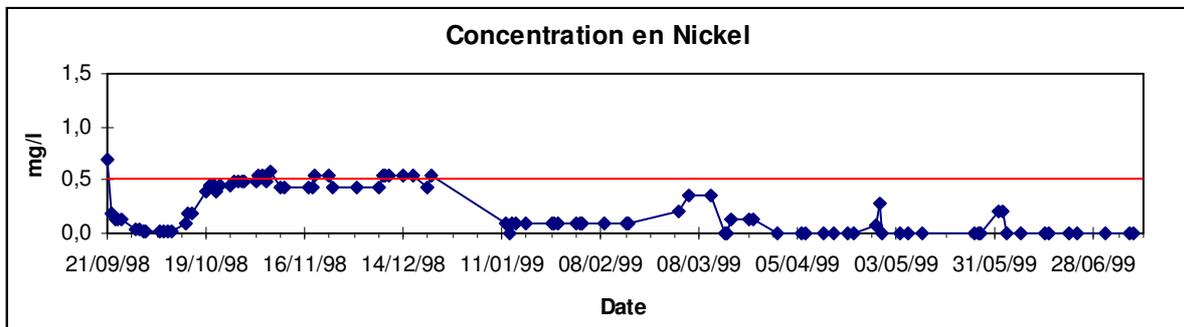


Figure III. 13: Evolution de la concentration en nickel de la colonne ED1.

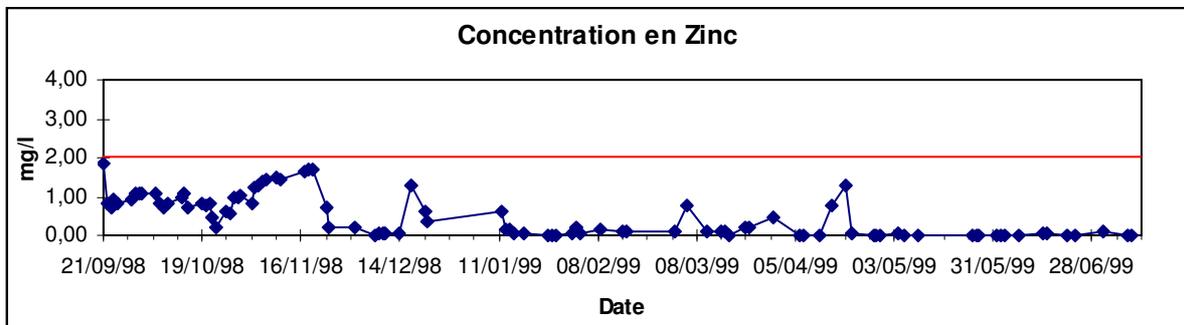


Figure III. 14: Evolution de la concentration en zinc de la colonne ED1.

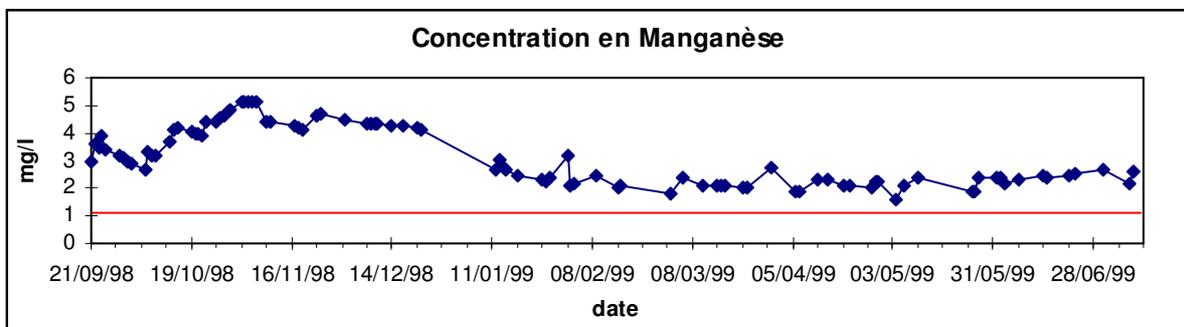


Figure III. 15: Evolution de la concentration en manganèse de la colonne ED1.

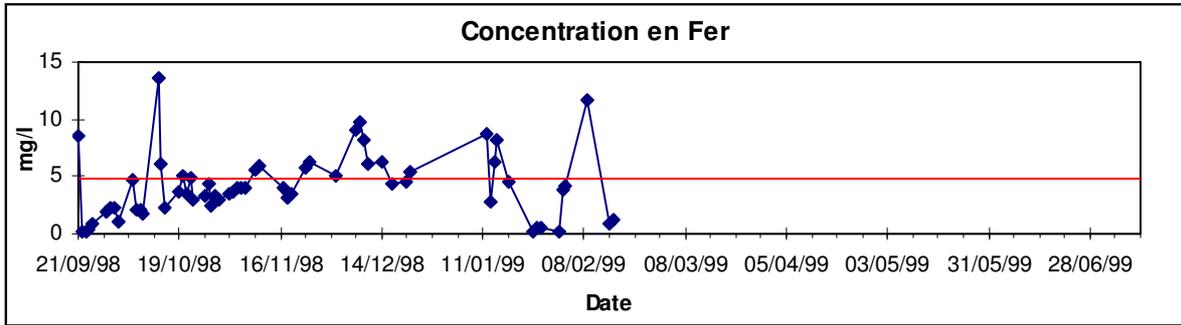


Figure III. 16: Evolution de la concentration en fer de la colonne ED1.

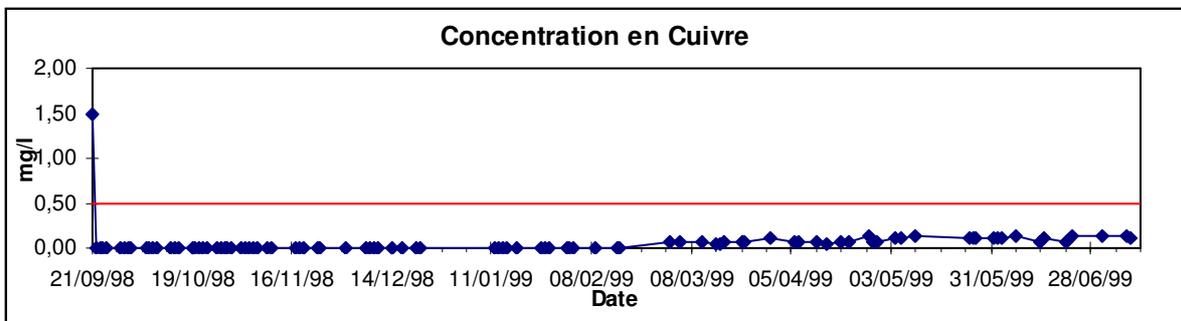


Figure III. 17: Evolution de la concentration en cuivre de la colonne ED1.

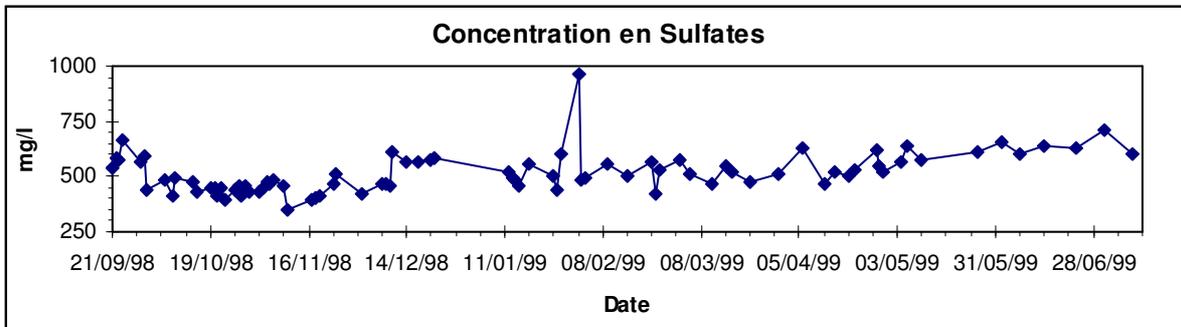


Figure III. 18: Evolution de la concentration en sulfates de la colonne ED1.

Au cours de la **seconde période**, du 15/10/98 au 19/11/98 (58<sup>ème</sup> jour), la colonne n'a plus assuré de traitement.

- le pH est resté acide
- les concentrations métalliques sont remontées aux niveaux de départ
- le débit a augmenté sans qu'il y ait modification des paramètres de charge, et le temps de transit a diminué de 8 à 1,5 jours environ.

Pour expliquer cet arrêt de fonctionnement, plusieurs hypothèses ont été émises :

- un temps de transit trop faible,
- le débit trop important, qui a provoqué une déstabilisation et une diminution de l'activité bactérienne et par conséquent une baisse rapide de pH vers le pH de l'eau d'entrée de colonne.
- une diminution de l'activité bactérienne due à un manque de nutriments directement assimilables, qui a entraîné la chute de pH,

Suite à ce dysfonctionnement, il a été envisagé de mettre en place successivement les opérations suivantes pour relancer le traitement.

1. remonter le temps de transit aux alentours de 8 jours.
2. remonter le pH d'entrée vers 5 pour relancer l'activité bactérienne (un pH plus élevé entraînerait la précipitation de la quasi-totalité des métaux et empêcherait toute observation).
3. rajouter dans l'eau de circulation, de la matière organique de type glucose directement assimilable par les bactéries.

**La 3<sup>ème</sup> période** du 20/11/98 au 14/12/98 (83<sup>ème</sup> jour) correspond à la remontée du Temps de transit aux alentours de 8 jours pendant environ trois semaines.

Cette première mesure s'est révélée inefficace au niveau de la remontée du pH et de la diminution de la majorité des concentrations métalliques. Seule la concentration en zinc semble avoir été influencée par cette remontée du temps de transit.

Un nouveau prélèvement bactérien (77<sup>ème</sup> jour) a été réalisé. L'analyse bactérienne a révélé une très forte diminution de la population des sulfato-réductrices qui est passée de  $10^3$  individus par ml à 10 individus par ml.

Les résultats peu concluants de cette période ont donc entraîné la mise en place de la seconde opération prévue, l'alimentation de la colonne avec l'eau de Gandouin dont le pH a été remonté à 5.

A partir du 15/12/98 (83<sup>ème</sup> jour), début de **la 4<sup>ème</sup> période**, la colonne a été alimentée en eau de Gandouin ajustée à pH 5 (remontée du pH par ajout de soude) puis décantée. Cette décantation s'est avérée nécessaire du fait de la précipitation des hydroxydes de fer et d'aluminium résultant de la remontée du pH.

Après un temps de réponse de la colonne de l'ordre de 8 jours, correspondant au temps de transit, on a pu observer une reprise du traitement avec :

- une remontée du pH à des valeurs comprises entre 6 et 9
- une diminution des concentrations métalliques.

Précisons que pour cette période, les concentrations en fer et aluminium ne sont pas représentatives, du fait de leur élimination préalable.

On peut aussi noter qu'à partir de fin décembre 1999 (100<sup>ème</sup> jour), on a de nouveau apparition de dépôts noirs dans le tuyau d'évacuation, avec un dégagement très léger d'H<sub>2</sub>S.

Cette période, hormis les deux baisses de pH début mars et début avril, a montré de bons résultats. Seule la concentration en manganèse reste au-dessus de la valeur seuil de 1mg/l, malgré un abattement notable représentant une efficacité de traitement de 48 %.

### **III.3.3: COLONNE A ECOULEMENT DESCENDANT ET GRAVIERS SILICO-CALCAIRES: COLONNE ED2.**

Du fait de l'influence du pH de l'eau d'alimentation, observée sur la colonne ED<sub>1</sub>, une deuxième colonne, de montage identique à la précédente, mais avec des graviers silico-calcaires a été mise en place trois mois environ après les deux premières.

**Depuis le départ, mi décembre 1998, jusqu'à son arrêt, mi-janvier 2000, cette colonne a présenté dans l'ensemble de très bons résultats.**

Durant toute la durée du fonctionnement de la colonne, le pH de sortie est compris entre 6,5 et 8,5, pour un pH d'entrée de 3.

Dès le début, on a pu observer, au niveau de la couche supérieure de graviers, un dépôt d'oxydes d'aluminium (blanc) et d'oxydes de fer, dépôt formé du fait de la remontée du pH par les graviers. L'altération des graviers silico-calcaires de la couche inférieure a été quant à elle très réduite.

D'un point de vue hydrodynamique, le débit de la colonne a tendance à diminuer. Cette diminution, sans modification des paramètres de charge, très visible sur le graphe entre juin et août 1999 traduit une diminution de la perméabilité moyenne de la colonne. Une légère augmentation de la charge hydraulique correspondant à une augmentation du gradient de 0,5 à 1% est alors nécessaire pour retrouver une circulation et des débits mesurables.

Lors des cinq premiers mois, jusqu'à fin mai 1999, le débit de la colonne a été maintenu aux alentours de 10 ml/h, pour avoir un temps de transit de l'ordre de 7 à 10 jours.

Le débit a ensuite été progressivement augmenté jusqu'à 100 ml/h,

L'augmentation de ce débit a pour conséquence directe de diminuer le temps de transit de l'eau dans la colonne à moins de 24 heures, ce qui peut *a priori* paraître suffisant pour des réactions chimiques mais qui peut être insuffisant pour des réactions bactériennes.

Au niveau des concentrations métalliques, les résultats sont satisfaisants, les éléments présentent des valeurs de concentration en accord avec les objectifs de qualité précisés dans l'A.M. du 02 février 1998 relatif aux rejets des Installations Classées.

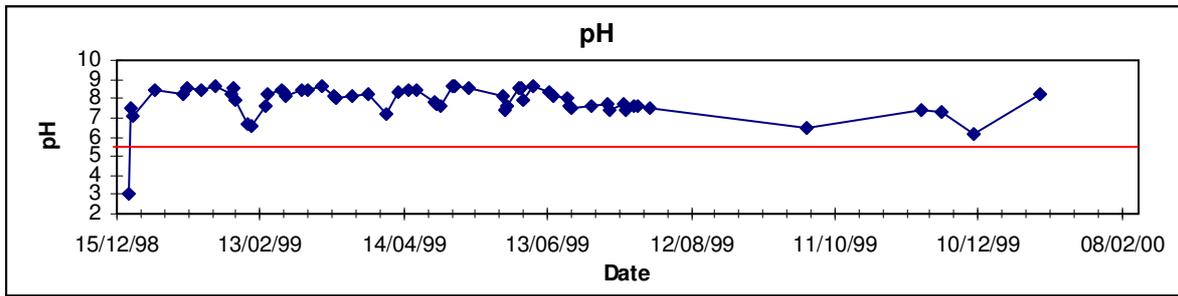


Figure III. 19: Evolution du pH de la colonne ED2.

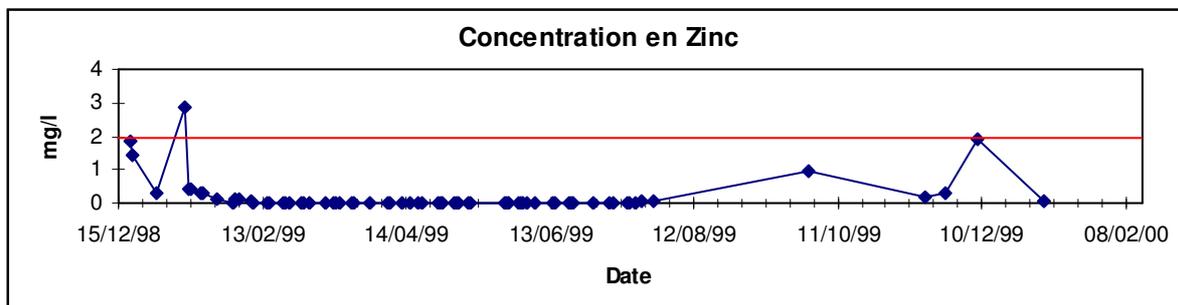


Figure III. 20: Evolution de la concentration en zinc de la colonne ED2.

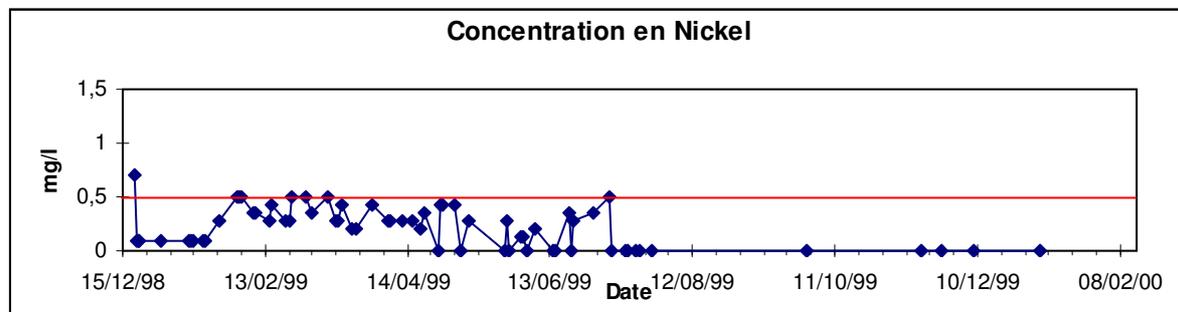


Figure III. 21: Evolution de la concentration en nickel de la colonne ED2

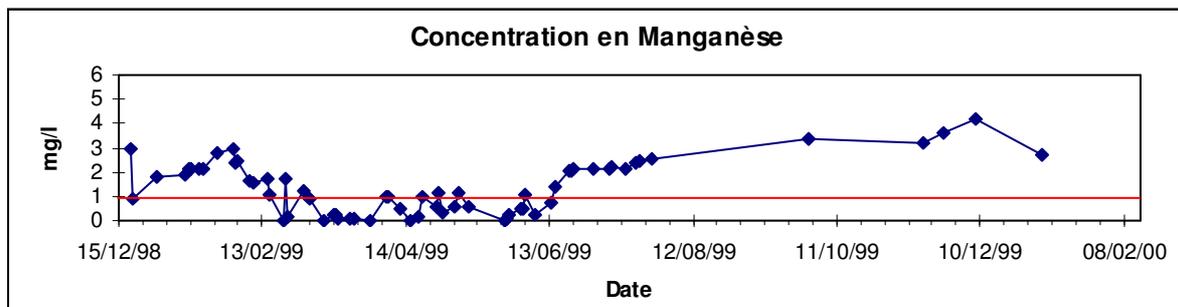


Figure III. 22: Evolution de la concentration en manganèse de la colonne ED2



Le manganèse présente une diminution significative jusqu'à fin juin 1999, en accord avec les objectifs de qualité, alors que le débit est inférieur à 50 ml/h, soit un temps de transit supérieur à 30 heures. A cette période on a pu observer des dépôts noirs dans le tuyau d'évacuation, le débit était inférieur à 50 ml/h (soit un temps de transit supérieur à 30 heures), et le pH était de l'ordre de 8 voire légèrement supérieur.

Pour des débits supérieurs, l'immobilisation de cet élément devient nulle et on observe même un relargage de l'ion dissous. Le pH a alors diminué d'environ une unité.

L'arrêt de l'immobilisation du manganèse peut donc avoir deux origines :

- \* soit le passage à un pH inférieur à 8,
- \* soit un débit trop important qui entraîne un temps de transit insuffisant.

Vis à vis de l'activité bactérienne, les marqueurs simples utilisés que sont la diminution de la concentration en sulfates et le dégagement d' $H_2S$ , ne révèlent pas d'activité particulière.

On peut donc avancer deux hypothèses,

- \* soit l'activité bactérienne est très réduite,
- \* soit on a, quelque part dans la colonne, un relargage de sulfates qui masque la diminution due à l'activité bactérienne.

En cas d'activité bactérienne réduite, la mobilisation des éléments métalliques se ferait soit par adsorption et/ou complexation avec la matière organique, les capacités de mobilisation de la tourbe devant être supérieures à celles observées sur la colonne EA, du fait du pH d'entrée moins acide (Lapakko, 1988), soit par précipitation sous forme d'oxydes.

Pour essayer de lever ces indéterminations, des prélèvements ont été réalisés à différents niveaux des colonnes et analysés. Les résultats sont présentés au chapitre III.3.4.

### III.3.4: EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CIMIQUES ET DES CONCENTRATIONS METALLIQUES A L'INTERIEUR DES COLONNES.

Afin de voir l'évolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations métalliques à l'intérieur des colonnes à écoulement descendant, et d'essayer de définir les zones d'efficacité préférentielle des différents processus d'élimination des métaux, des prélèvements ont été réalisés à 5 niveaux dans les colonnes à écoulement descendant (ED1 et ED2).

- Niveau 1 : l'eau d'alimentation
- Niveau 2 : sortie de la 1<sup>ère</sup> couche de graviers
- Niveau 3 : au centre de la tourbe
- Niveau 4 : en sortie de tourbe
- Niveau 5 : en sortie de colonne

Les deux séries réalisées sur la colonne ED1 ont été prélevées le 6/5/99 et le 9/7/99, et la série sur ED2 a été prélevée le 6/5/99.

On peut remarquer une évolution similaire pour les deux séries de la colonne ED1, et relativement semblable pour les deux colonnes ED1 et ED2.

Au niveau du pH, on remarque le rôle prédominant de la couche supérieure de graviers silico-calcaires pour ED2, alors que sur ED1 la remontée du pH apparaît au niveau de la 2<sup>ème</sup> couche de graviers.

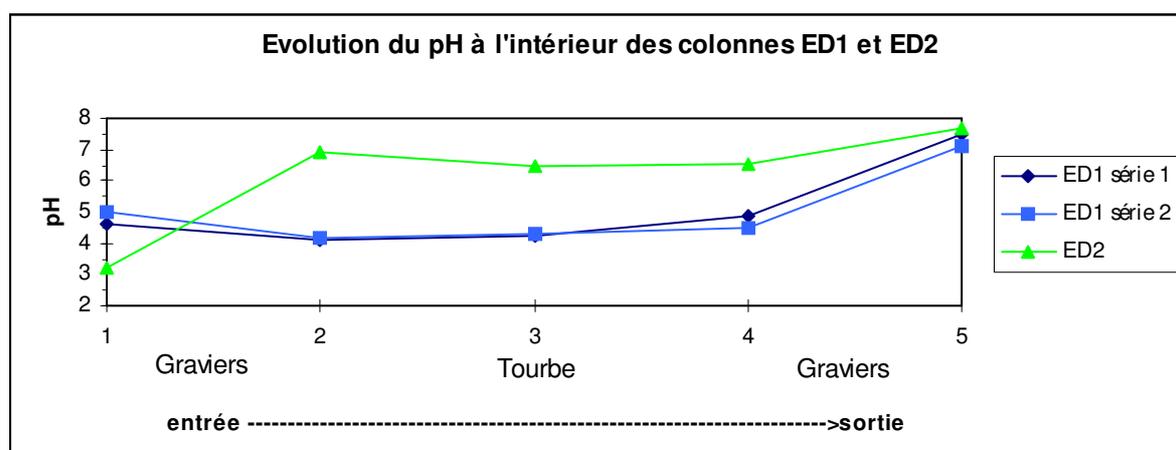


Figure III. 27: Evolution du pH à l'intérieur des colonnes à écoulement descendant.

Les concentrations en sulfates diminuent au droit de la tourbe, ce qui indiquerait une activité bactérienne sulfato-réductrice; activité plus importante pour la série 1 de ED1 que pour ED2.

A l'inverse, les teneurs en sulfates augmentent au niveau des couches de graviers, dans des proportions relativement importantes.

L'évolution des sulfates dans la colonne ED2 ne permet pas de trancher entre les deux hypothèses énoncées précédemment. Il semble cependant qu'il y ait une activité bactérienne au niveau de la tourbe dans ED2 mais celle ci apparaît réduite.

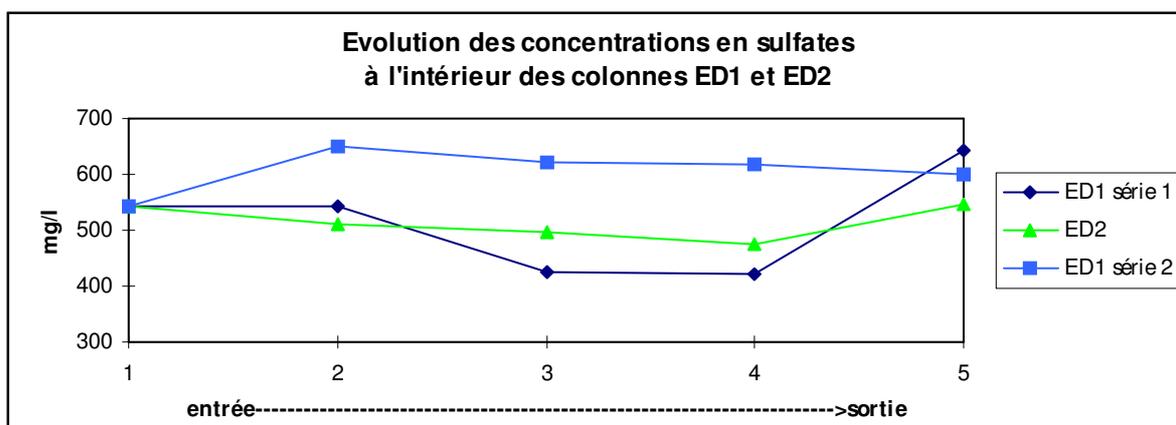


Figure III. 28: Répartition des sulfates dans les colonnes à écoulement descendant.

Au niveau des concentrations métalliques, la première couche de graviers silico-calcaires de la colonne ED2 permet d'éliminer les métaux, exception faite du manganèse dont la teneur diminue cependant fortement. Cette forte élimination se fait sous forme de précipités d'oxydes de manganèse, dus à la forte remontée du pH.

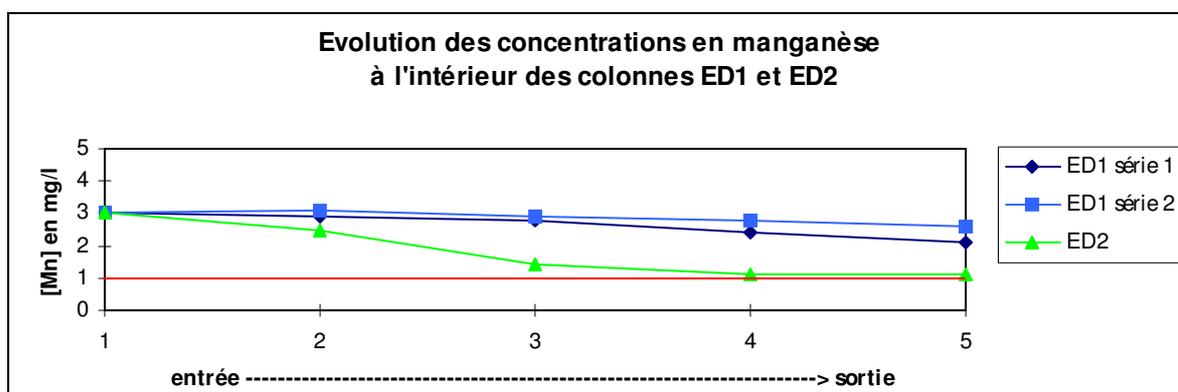


Figure III. 29: Répartition de la concentration en manganèse dans les colonnes à écoulement descendant.

Sur la colonne ED1, l'élimination des métaux apparaît aussi au niveau de la tourbe.

Il semble vraisemblable alors, qu'une partie de cette élimination, notamment pour le nickel et le zinc, se fait par adsorption-complexation et/ou réduction sulfato-bactérienne.

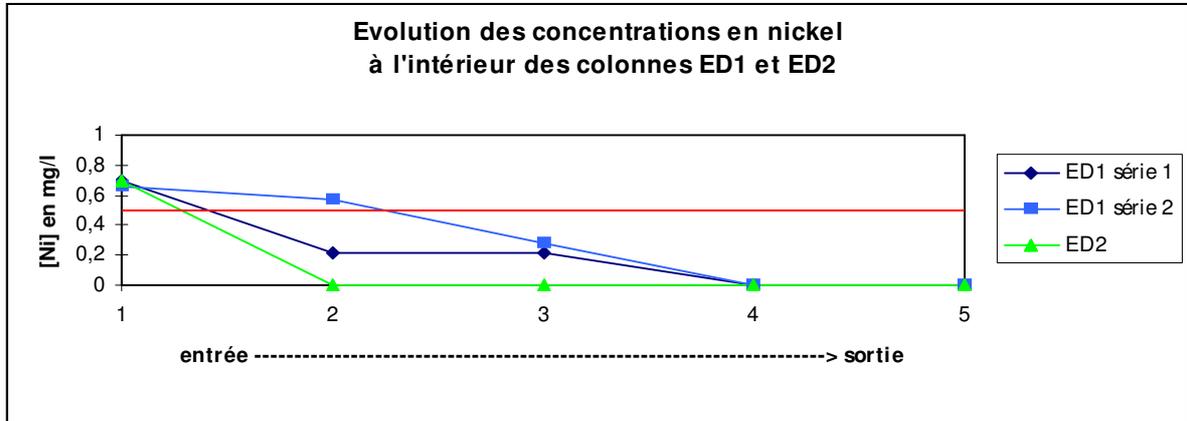


Figure III. 30: Répartition de la concentration en nickel dans les colonnes à écoulement descendant.

On peut noter que les résultats obtenus sont en accord avec les tests préliminaires réalisés au chapitre II.3, qui montrent notamment qu'à pH supérieur à 5, seuls le nickel, le zinc, et le manganèse n'ont pas encore précipité en totalité.

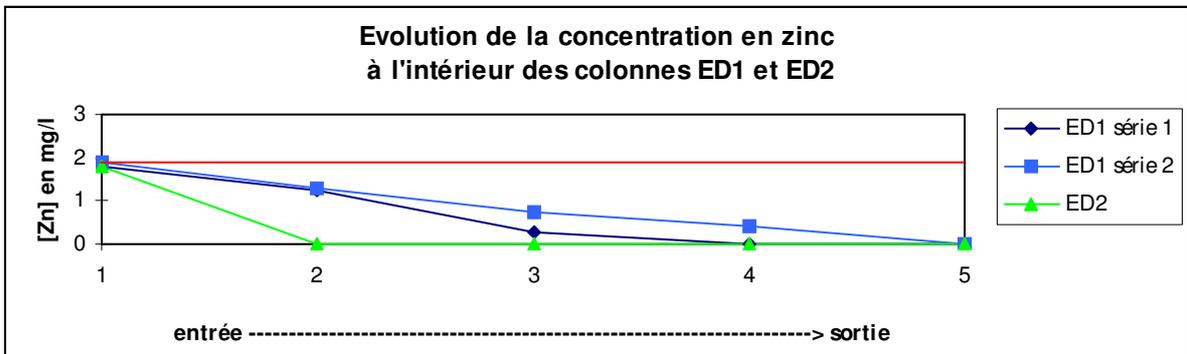


Figure III. 31: Répartition de la concentration en zinc dans les colonnes à écoulement descendant.

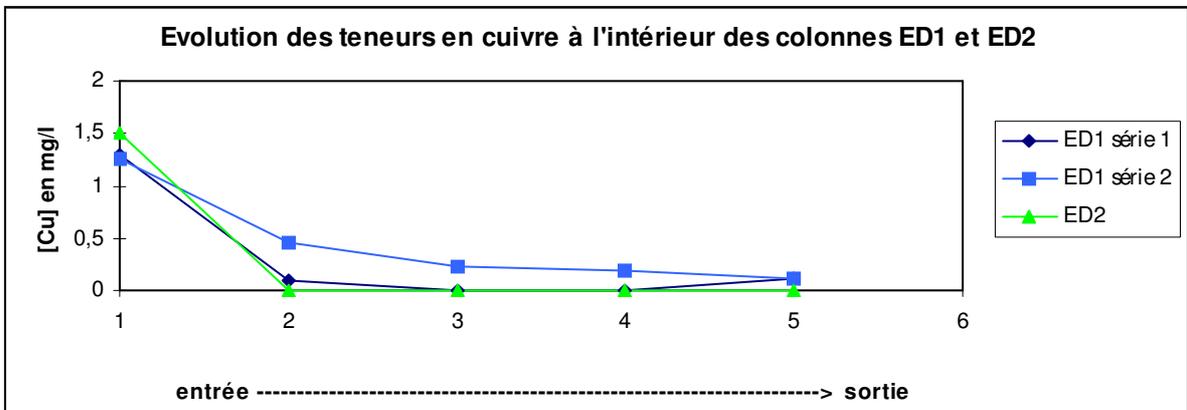


Figure III. 32: Répartition de la concentration en cuivre dans les colonnes à écoulement descendant.

### **III.4: INTERPRETATIONS ET COMMENTAIRES.**

#### **III.4.1: COMPORTEMENT HYDRODYNAMIQUE.**

Sur les colonnes à écoulement ascendant (EA) et écoulement descendant (ED<sub>2</sub>), la diminution progressive du débit, sans modification des paramètres de charge, traduit une diminution de la perméabilité, diminution plus régulière pour la colonne EA que pour la colonne ED<sub>2</sub>. La diminution de la perméabilité globale pour ED<sub>1</sub> est quant à elle beaucoup moins marquée.

Cette diminution peut avoir comme origine une évolution de la matière organique vers un état plus décomposé, donc de perméabilité plus faible.

Pour la colonne ED<sub>2</sub>, la diminution de débit moins régulière, mais aussi plus rapide, laisse penser que d'autres paramètres influencent les caractéristiques du milieu, tels que :

- la formation de films bactériens.
- la formation et l'accumulation d'oxydes et/ou de sulfures.
- le sens d'écoulement descendant qui peut entraîner un effet de tassement.

#### **III.4.2: TRAITEMENT.**

L'objectif de départ qui a induit la configuration utilisée pour les colonnes est de favoriser la réduction des sulfates par les bactéries anaérobies sulfato-réductrices.

En partant du principe, vu précédemment, que la sulfato-réduction bactérienne génère de l'alcalinité (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et permet de remonter le pH, on peut estimer que ce mode de traitement n'est pas ou n'est que très peu développé dans la colonne EA, et ce d'autant que l'on observe ni diminution conséquente de la concentration en sulfates, ni dégagement d'H<sub>2</sub>S.

Cette observation en comparaison avec la colonne à écoulement descendant, qui a développé cette activité bactérienne relativement rapidement va à l'encontre des remarques et recommandations trouvées dans les articles scientifiques (Machemer et al., 1993), (Hedin et al., 1988). Il est probable, mais ce n'est pas écrit, que ces auteurs aient préconisé un

écoulement ascendant pour chasser les bulles d'air présentes dans les matériaux, vers le haut, lors du remplissage de la colonne et accélérer ainsi la formation d'une anaérobiose.

Pour cette étude, justement afin d'éviter de piéger des bulles d'air dans les matériaux, ces derniers ont été mis en place le plus doucement possible, dans une colonne déjà en eau, ce qui permet d'avoir une bien meilleure saturation.

On peut supposer de plus, que cette différence entre les deux colonnes est due à l'arrivée d'eau non désoxygénée à la base de la colonne EA, limitant ou retardant le développement de la zone anoxique, la colonne EA possédant alors deux zones en contact avec l'oxygène, la partie supérieure à l'air libre et la base avec l'arrivée d'eau non désoxygénée. En comparaison, la colonne à écoulement descendant n'a que la lame d'eau supérieure en contact avec l'oxygène.

Malgré le pH acide, l'absence d'odeur d'H<sub>2</sub>S et les très faibles fluctuations de la concentration en sulfates, seul le processus de sulfato-réduction bactérienne peut cependant expliquer la légère diminution des éléments métalliques à partir de mi-février sur la colonne EA. L'absence de remontée du pH est peut être due à la réaction préférentielle des ions sulfures avec les ions ferreux plutôt qu'avec l'ion hydrogène. Seul les ions sulfures présents en excès de ceux utilisés pour la précipitation du fer, permettent de diminuer la concentration en ions hydrogène (Dietz et al., 1988).

Machemer et al., (1993) ont montré, lors d'expérimentations de terrain, que lorsque le débit d'eau acide entrant dans le système est trop important par rapport à l'activité bactérienne, notamment en hiver, le potentiel d'oxydo-réduction reste positif (le Eh indiqué n'est pas repris car il ne mentionne pas l'électrode prise pour référence), et le pH reste négatif. Dans ce cas, la mobilisation des ions métalliques reste faible.

Dans cette colonne à écoulement ascendant, il est vraisemblable qu'il y ait eu une activité bactérienne réduite et insuffisante pour traiter les eaux acides.

L'équation 34 permet de calculer le taux de réduction des sulfates nécessaire (Eger 1995).

$$\text{Taux} = " 1 \text{ mmole } M^{2+} + 1,5 \text{ mmole } M^{3+} + 0,5 (1000 \cdot 10^{-\text{pH}}) \quad (34)$$

Cette formule appliquée à la colonne EA à partir de mi-février 1999, montre que 0,24 mmol/l de sulfates (23 mg/l) sont nécessaires pour permettre la diminution observée des concentrations métalliques de la colonne.

La limitation de cette activité bactérienne peut avoir plusieurs origines.

- Une épaisseur de tourbe pas assez importante pour développer rapidement une zone anoxique
- Un pH trop faible pour permettre un développement bactérien conséquent
- Une matière organique pas suffisamment assimilable par les bactéries.

On se retrouve à peu près dans le même cas de figure que pour expliquer le dysfonctionnement de la colonne ED<sub>1</sub>.

Il est probable que ces différentes causes soient impliquées, chacune pour partie, dans la limitation de l'activité bactérienne, que ce soit pour la colonne EA ou la colonne ED<sub>1</sub>.

Hedin et al (1988,1989) indiquent que 20 cm de tourbe ne sont pas favorables à l'établissement de conditions anoxiques permanentes, nécessaires à l'accumulation de sulfures de fer, mais ils suspectent aussi l'apparition de conditions anoxiques quelques centimètres sous l'interface eau-substrat.

La remontée du pH d'entrée à 5 au niveau de la colonne ED<sub>1</sub> a permis de relancer l'activité bactérienne (bien visible sur les courbes d'évolution des paramètres à l'intérieur des colonnes et par l'odeur facilement reconnaissable d'H<sub>2</sub>S à cette période) démontrant en cela l'importance de ce paramètre. La remontée du pH a induit la précipitation du fer, de l'aluminium et du cuivre pour partie, seuls le zinc, le nickel et le manganèse ont donc été suivis.

Ce résultat est en accord avec Fauque (1995) qui indique que les espèces sulfato-réductrices *Desulfovibrio* et *Desulfotomaculatum* ne réduisent pas les sulfates avec un pH inférieur à 5. Nakamura (1988), lors d'essais de réduction sulfato-bactérienne avec du lactate de sodium (source de carbone directement assimilable par les bactéries) a du rajouter des fines ( $D \leq 0,08$  mm) calcaires pour augmenter le pH autour de 5 et ainsi maintenir l'activité bactérienne.

Cependant la colonne ED<sub>2</sub>, mise en place pour vérifier l'importance du pH d'entrée dans le réacteur, présente des résultats vis-à-vis des processus de sulfato-réduction plutôt faibles. Précisons que les temps de transits varient de 5 à 30 jours pour cette colonne.

La présence de matière organique plus facilement assimilable par les bactéries, aurait sûrement stimulé le processus de sulfato-réduction bactérienne. Batal (1989) fait état de l'augmentation de pH d'une eau de drainage acide, par l'activité sulfato-réductrice, avec apport d'une source de carbone et d'énergie pour les bactéries. Il précise qu'en laboratoire, des sulfates ont été réduits par les bactéries à pH 2,8, en présence de sciure de bois dans le substrat. Ce résultat apparaît surprenant dans la mesure où les BSR ne sont pas actives dans ces conditions.

McIntire (1990) a trouvé qu'il n'y avait pas d'avantages significatifs à utiliser des graviers calcaires pour neutraliser l'acidité dans un système axé sur les processus anaérobies, avec un substrat de type compost et fumier. S'il est vrai que l'activité des BSR génère de l'alcalinité ( $\text{HCO}_3^-$ ), il n'en est pas moins vrai qu'à pH acide, ces mêmes BSR ne sont pas actives.

Vis à vis des autres processus de traitement, la colonne EA permet de mobiliser la totalité du cuivre pendant trois mois ainsi que le fer. Cette mobilisation ne peut être imputable qu'aux processus d'adsorption et/ou complexation avec la matière organique. En effet, en se référant aux courbes de solubilité (page 60), il n'y a pas de mobilisation des ions métalliques dissous à ce pH acide (3). Par rapport au cuivre, la saturation de la matière organique a été atteinte au bout de trois mois, pour le fer la limite n'est pas nette.

La mobilisation préférentielle du cuivre et du fer, par adsorption, par rapport aux autres éléments métalliques est en accord avec les essais préliminaires réalisés ainsi qu'avec les essais réalisés par Lapakko et al., (1988). Après saturation de la matière organique, il est possible que la mobilisation du cuivre se fasse par sulfato-réduction bactérienne.

Les résultats obtenus sur les colonnes montrent que le manganèse reste difficile à éliminer. Il semble d'après les chronogrammes et les courbes d'évolution des paramètres dans les colonnes que la précipitation sous forme d'oxydes, à condition de maintenir un débit faible, soit le seul moyen de mobiliser cet élément.

La comparaison des résultats obtenus sur toutes les colonnes montre que tous les processus de traitement entrent en ligne de compte, dans différentes proportions et coexistent au sein d'une même colonne.

### **III.5: TEST DES GRAVIERS CALCAIRES DE LA CARRIERE DE LIRE**

Afin de préciser le rôle réel des graviers dans le traitement, une colonne test, alimentée avec l'eau de la carrière de Gandouin, a été mise en place, sur le même modèle que ED<sub>2</sub>, avec des graviers calcaires de granulométrie (6-10) de la carrière de Liré, graviers utilisés dans le pilote de Gandouin, et des billes de verre de 2 mm de diamètre en lieu et place de la tourbe.

La fiche technique des ces graviers est fournie en annexe 3

La pesée précise des graviers mis en place, au début et à la fin de l'essai devrait permettre d'estimer la perte en calcaire due à la neutralisation de l'eau acide.

Dans cette colonne test, seul le processus d'élimination des métaux par précipitation d'oxydes et d'hydroxydes sous l'effet de la remontée du pH est présent. On peut d'ailleurs en observer les dépôts au niveau de la couche supérieure de graviers, dépôts semblable à ceux observés sur la colonne ED<sub>2</sub>.

Lors des deux premiers mois, le débit de la colonne a été continu et de l'ordre de 30 à 50 ml/h. Après un épisode accidentel où le débit est brusquement monté à 150 ml/h, le fonctionnement de la colonne s'est fait par période à des débits de l'ordre de 100 ml/h.

Au niveau des graphes, on retrouve les résultats des essais préliminaires avec le zinc et le manganèse qui n'ont pas entièrement précipité à pH 6, et on peut observer une parfaite corrélation entre le pH et les métaux zinc et cuivre. Le fer quant à lui est totalement éliminé.

La diminution du pH de 8 à 6 peut être imputable aux débits plus rapides, mais aussi aux dépôts d'oxydes sur la couche de graviers supérieurs.

Au niveau de la consommation du calcaire concassé, la perte au niveau de la couche sommitale s'élève à 26,0 g, soit 4,4 % de son poids d'origine. Pour la couche basale, la consommation est moindre, elle ne perd que 1,4 % de son poids d'origine (7,3 g de perte).

La quantité totale de calcaire utilisée pour remonter le pH de 3 à 6-8 pour 100 litres d'eau est de 34 grammes, soit 340 g par m<sup>3</sup> d'eau de Gandouin.

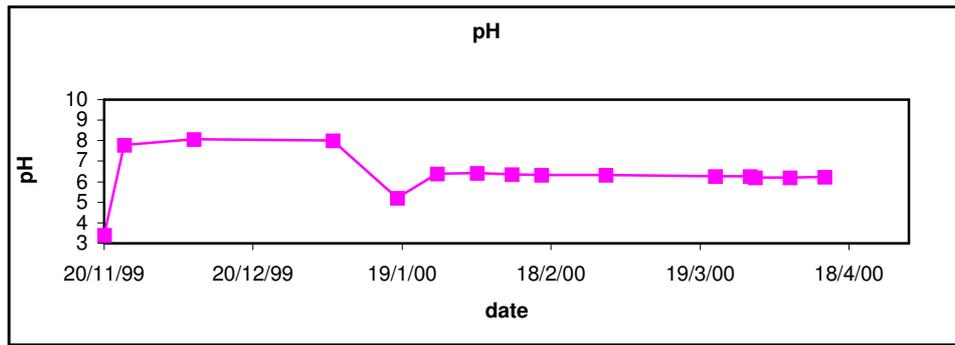


Figure III. 33 : Evolution du pH de la colonne de graviers.

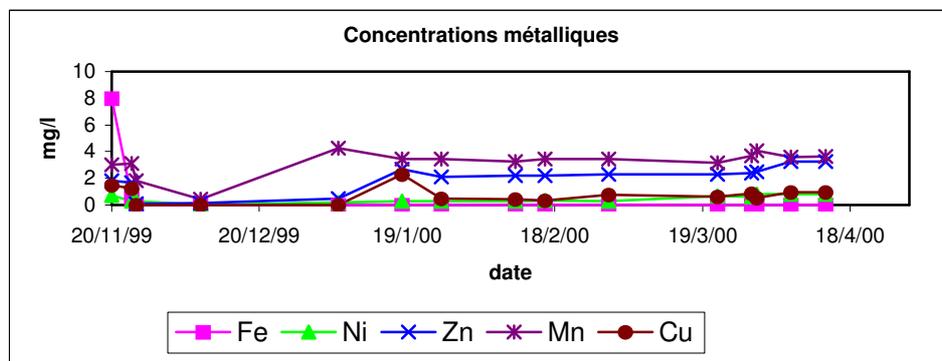
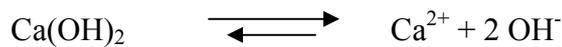


Figure III. 34 : Evolution des concentrations métalliques en sortie de la colonne de graviers.

Lors du titrage de l'eau de Gandouin, en laboratoire, on a utilisé 283 g de chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), soit 3,8 mol par  $\text{m}^3$  d'eau.



Pour la calcite,



Il faudra donc 3,8 moles de calcite par  $\text{m}^3$  d'eau acide, soit 380 g de calcite. D'après l'analyse du calcaire de Liré, celui-ci est pur à 98%, on retombe à peu près sur la quantité de calcaire de Liré perdu lors de l'essai en colonne.

### III.6: ESSAI DE TRAITEMENT SUR MAQUETTE.

Après les colonnes, une maquette modèle réduit du pilote envisagé, va permettre d'apprécier l'écoulement en trois dimensions et de limiter les effets de bords que l'on avait sur les colonnes, malgré un diamètre important (chemin préférentiel de l'eau le long de la paroi en plexiglas).

Cette maquette, d'une superficie de 0,3 m<sup>2</sup> (0,3 m x 1 m) a été mise en place fin avril 1999 et a fonctionné jusqu'à fin juin 2000, soit 14 mois, sur le modèle de la colonne ED2, à savoir, deux couches de graviers silico-calcaires de 10 cm chacune encadrant une épaisseur de tourbe de 35 cm.

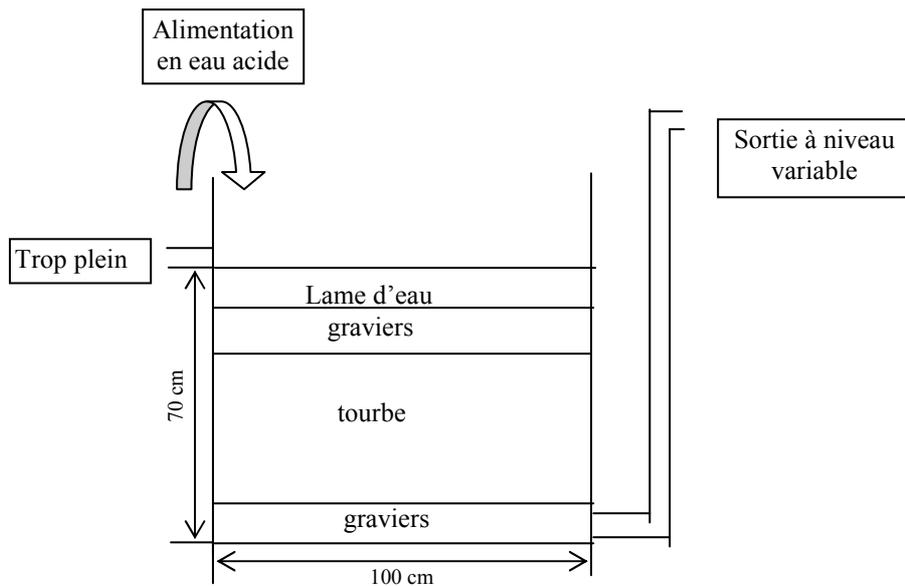


Figure III. 35 : Schéma de la maquette.

### **III.6.1: FONCTIONNEMENT ET RESULTATS DE LA MAQUETTE AU COURS DU TEMPS.**

Dès la mise en place des matériaux, on a pu remarquer la formation, à la surface de la couche supérieure de graviers silico-calcaires, d'un dépôt blanc correspondant à des oxydes d'aluminium.

Au niveau de son comportement hydrodynamique, une diminution de perméabilité (baisse du débit sans modification de la charge) est apparue au bout d'un mois de fonctionnement, comme cela a été observé sur les colonnes.

Le débit appliqué au départ a été extrêmement faible, 30 à 40 ml/h, pendant un mois pour permettre un développement bactérien.

Un mois après la mise en route de la maquette, une première augmentation régulière du débit, dans des proportions cependant relativement faibles, a été entreprise pour déterminer si possible un débit critique.

Cette première augmentation a eu pour effet de diminuer le pH d'une demi unité, on est alors passé de 7,8 à 7,2.

Au niveau des concentrations métalliques, le fer et le nickel apparaissent affectés par cette variation.

Pour le manganèse, en comparaison avec la colonne ED2, qui avait un temps de transit beaucoup plus faible, on peut estimer que l'arrêt de la mobilisation de cet élément est probablement dû à la légère diminution de pH.



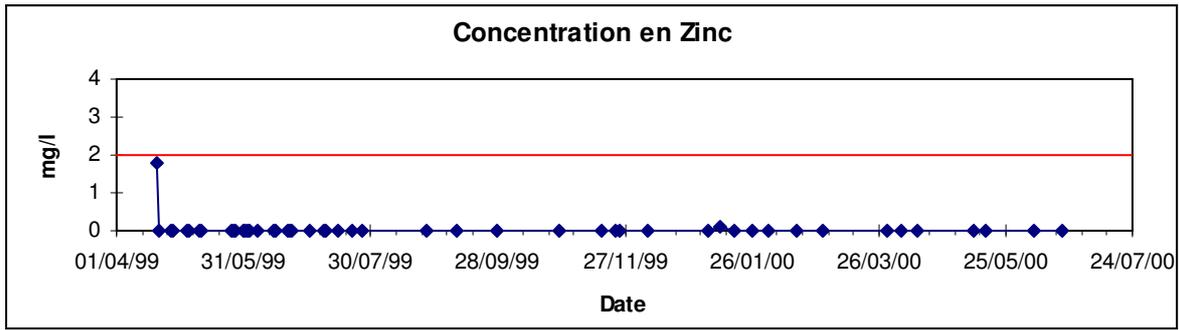


Figure III. 40: Evolution de la concentration en zinc de la maquette.

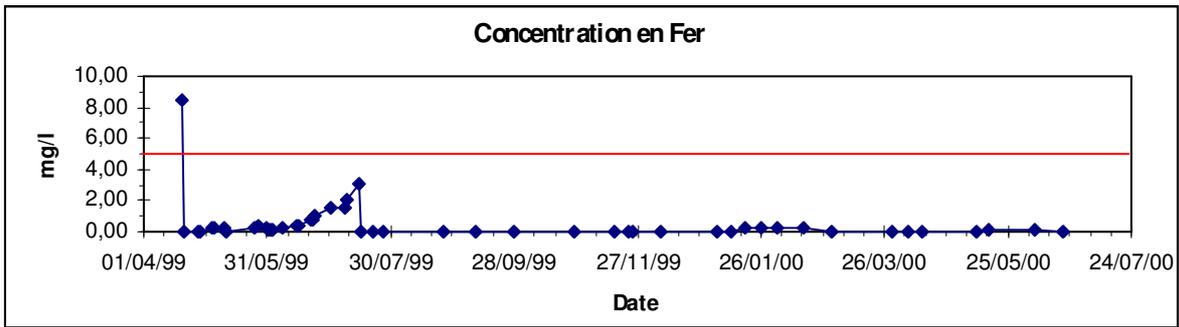


Figure III. 41: Evolution de la concentration en fer de la maquette.

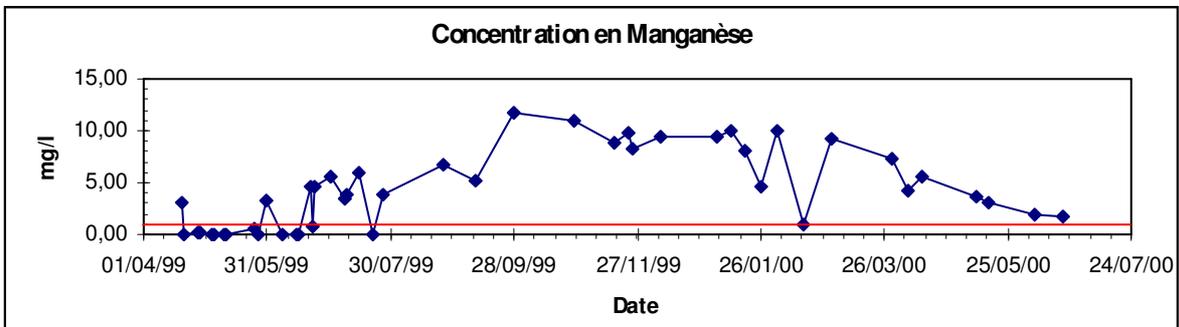


Figure III. 42: Evolution de la concentration en manganèse de la maquette.

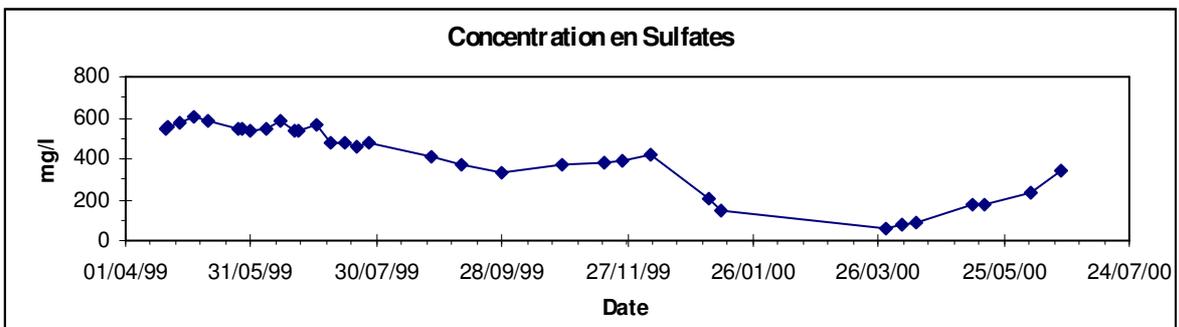


Figure III. 43: Evolution de la concentration en sulfates de la maquette.

A partir de fin août 1999, on a pu détecter de façon tangible une odeur de  $H_2S$ , corrélative avec une diminution de la concentration en sulfates, révélant un développement bactérien important et ce pour des débits de l'ordre de 60 à 100 ml/h. Cette diminution est devenue encore plus flagrante au cours du temps, jusqu'à fin mars 2000, avec une concentration inférieure à 100 mg/l pour une concentration de départ de l'ordre de 500 mg/l. A cette période, la maquette est devenue entièrement noire. Les dépôts noirs observés peuvent être attribués à des sulfures de fer (Tarutis et al., 1995).

Au cours de cette période, la concentration en manganèse augmente largement au dessus de la concentration initiale, révélant un relargage de cet élément, sans qu'il y ait eu de variation de pH.

Pour les autres éléments métalliques, la mobilisation est totale.

Suite à ce développement bactérien, le débit a été augmenté progressivement, jusqu'à 500 ml/h (12 l/j). Corrélativement, on a observé une ré-augmentation de la concentration en sulfates jusqu'à 400 mg/l, une diminution de la concentration en manganèse, aucune variation de pH et toujours une mobilisation totale des autres éléments métalliques.

Pour les concentrations en fer, cette nouvelle augmentation de débit n'a pas l'influence précédente, la mobilisation du fer se faisant sûrement sous forme de sulfures.

Le comportement du manganèse apparaît plus complexe. Le manganèse est une espèce dont le diagramme Eh-pH présente un large domaine de présence pour l'ion  $Mn^{2+}$ . A pH constant et inférieur à 8, une diminution du potentiel d'oxydoréduction peut entraîner une dissolution des espèces du manganèse ( $Mn_2O_3$  et/ou  $Mn_3O_4$ ) comme cela peut être vu sur le diagramme Eh-pH suivant, figure III. 44, et donc une augmentation de la concentration en  $Mn^{2+}$ .

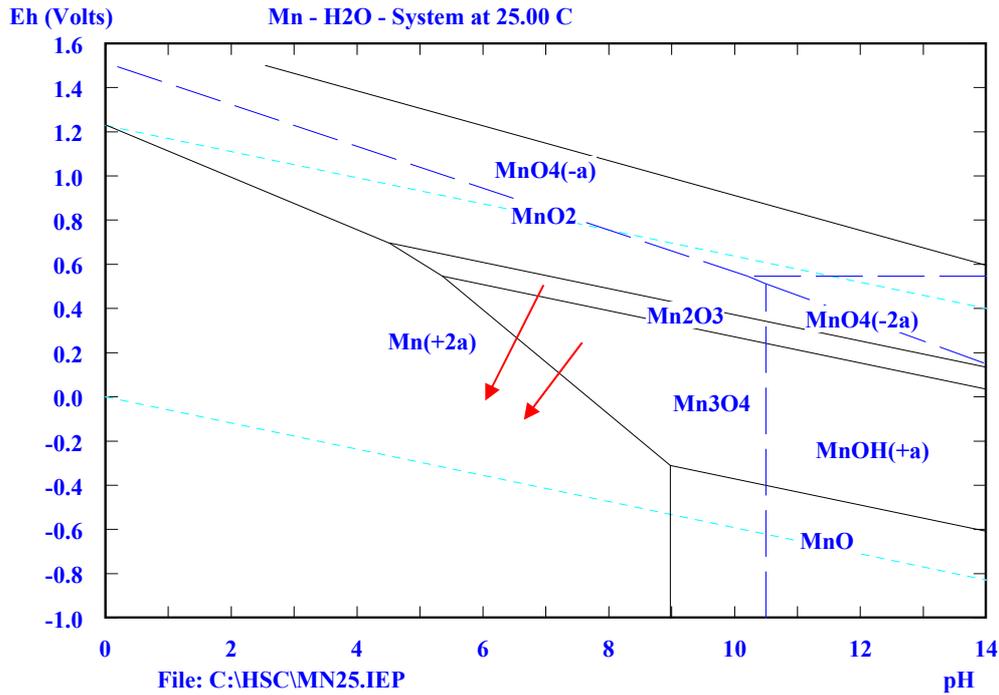


Figure III. 44 : diagramme Eh-pH du manganèse

### III.6.2: LOCALISATION DES REACTIONS DANS LA MAQUETTE.

Les prélèvements réalisés à différents niveaux de la maquette permettent de confirmer certaines observations réalisées. Ces prélèvements ont été effectués le 23/11/99, soit au bout de 7 mois de fonctionnement. A cette époque, on avait une activité bactérienne, attestée par l'odeur de H<sub>2</sub>S.

Leur localisation est représentée sur la figure III.45 ci dessous.

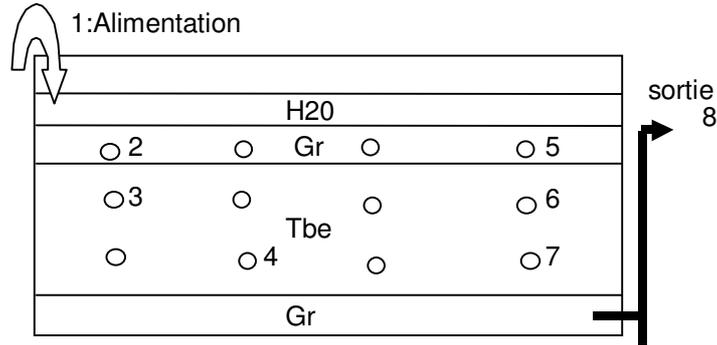


Figure III. 45: Localisation des points de prélèvements dans la maquette.

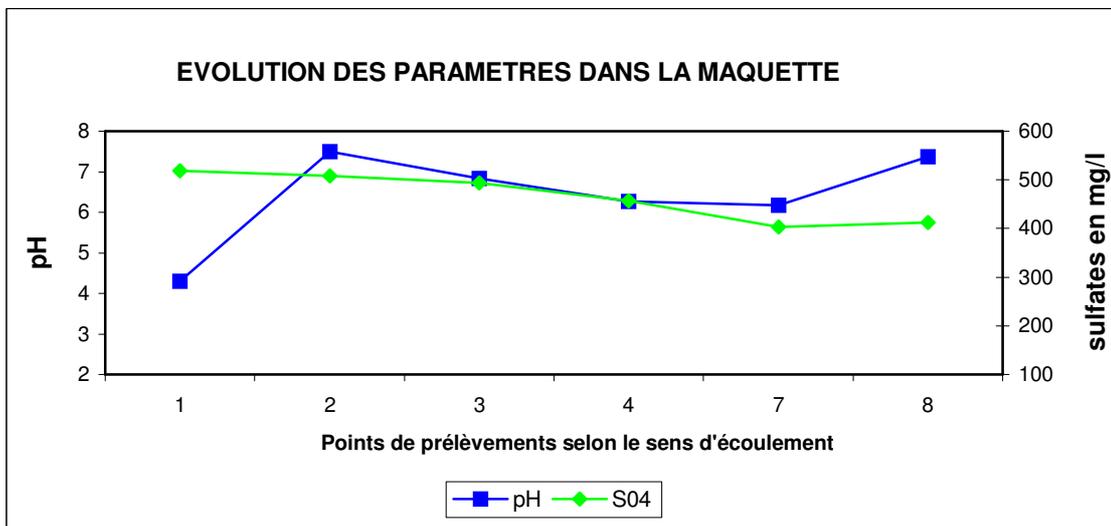


Figure III. 46: pH et concentration en sulfates dans la maquette

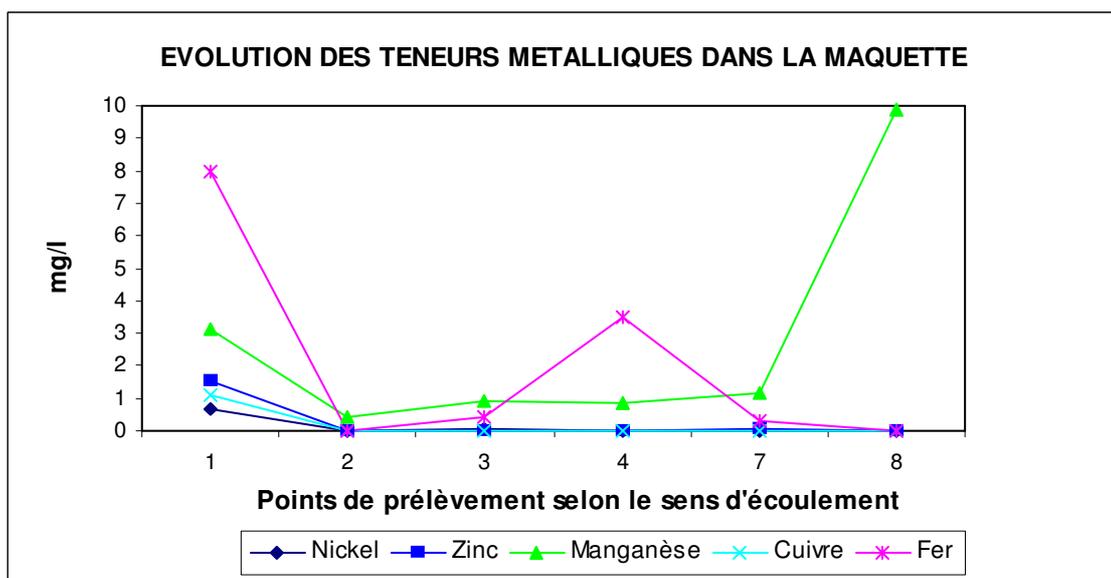


Figure III. 47: Evolution des teneurs métalliques dans la maquette.

Les similitudes avec l'évolution des paramètres dans les colonnes sont:

- La baisse de pH au niveau de la tourbe, plus marquée cependant que pour la colonne ED2.
- La quasi-élimination des métaux au niveau de la première couche de calcaire.

Par contre, on peut observer des différences notables au niveau du comportement des sulfates et du manganèse :

- Pas d'augmentation des concentrations en sulfates au niveau des graviers.
- Relargage du manganèse, faiblement au niveau de la tourbe et de façon très prononcée au niveau de la couche inférieure de graviers.

La diminution des sulfates de l'ordre de 100 mg/l intervient au niveau de la zone inférieure de tourbe, zone où les conditions anaérobies sont probablement les plus fortes et où le développement bactérien doit être le plus important.

L'augmentation de la concentration en fer au niveau de la tourbe suivie par une diminution pourrait être expliquée par un relargage par la tourbe, puis élimination du fer par l'activité sulfato-réductrice des bactéries.

### **III.6.3: INTERPRETATIONS ET COMMENTAIRES.**

La maquette conçue selon le même modèle que la colonne ED2 a développé, contrairement à celle-ci, une importante activité bactérienne.

L'utilisation de tourbe, matière organique moins décomposée qu'un compost, n'est donc pas un facteur limitant à cette activité, comme cela a été évoqué pour ED<sub>2</sub>.

La sulfato-réduction bactérienne requière la présence de sulfates, de composés carbonés de faible poids moléculaire, un pH supérieur à 4 et l'absence d'agents oxydants comme le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ou le manganèse ( $\text{Mn}^{4+}$ ) (Postgate, 1984 dans Kleinmann et al., 1998). L'inhibition des réactions de sulfato-réduction par le fer ferrique est probablement due à l'activité des bactéries réductrices de cet élément qui ont un avantage énergétique sur les sulfato-réductrices. Toutefois, dans les eaux de drainage acide, le fer dissous est préférentiellement sous forme de fer ferreux (Hedin et al., 1989), le traitement des eaux axé sur la sulfato-réduction ne pose donc pas de problème.

Dans le plan d'eau de la carrière de Gandouin, si l'on se reporte au diagramme Eh-pH figure III.48, le fer est bien sous la forme de fer ferreux, le potentiel d'oxydo-réduction ayant été mesuré à + 700 mV par rapport à l'électrode de référence hydrogène, mais il y en a nécessairement une partie importante sous forme de fer III, comme l'atteste les dépôts présents au fond du plan d'eau.

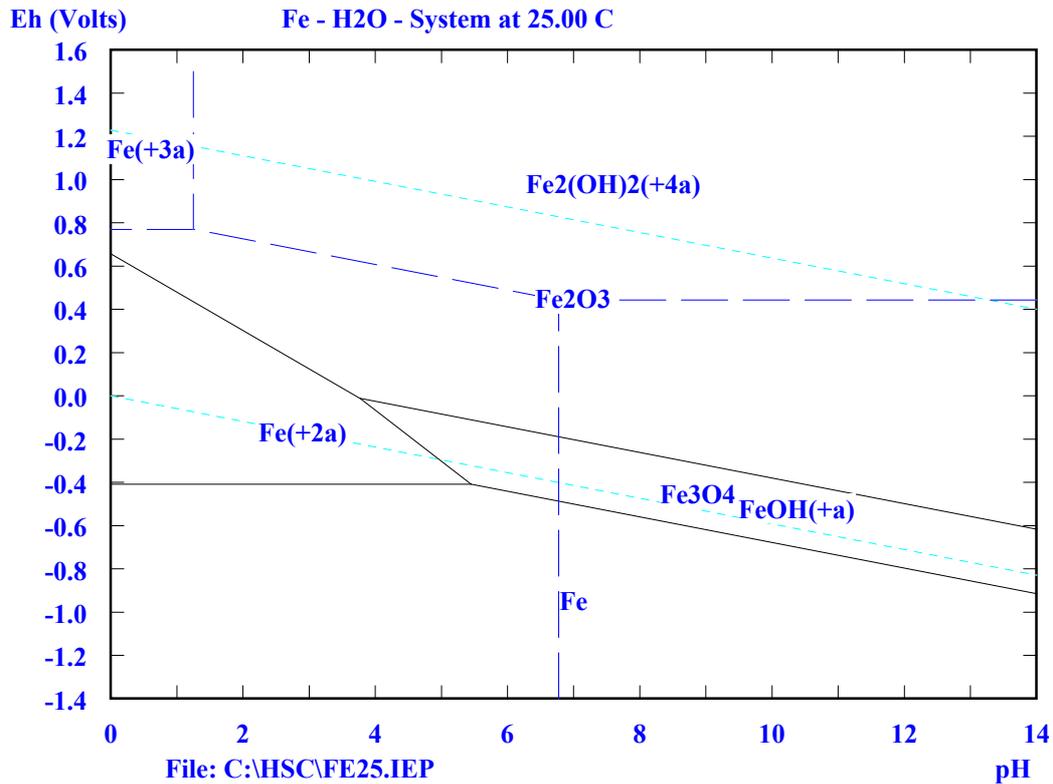


Figure III. 48 : Diagramme Eh-pH du fer.

On peut cependant remarquer que l'on est très proche du potentiel standard du couple rédox  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  (770 mV par rapport à l'électrode hydrogène) et une partie importante du fer doit cependant être et il est possible que la différence de fonctionnement entre la maquette et la colonne ED<sub>2</sub> soit imputable à la valence du fer. L'absence de mesures de potentiel rédox simultanément aux mesures de pH empêche d'aller plus loin dans l'explication de la différence de fonctionnement entre maquette et colonne.

On a vu précédemment que le manganèse sous sa forme  $Mn^{2+}$  présente un large domaine de stabilité Eh-pH. L'oxydation de Mn(II) par O<sub>2</sub> ne se fait qu'à pH relativement élevé. Cette oxydation est catalysée par les bactéries ou/et par les surfaces sur lesquelles Mn(II) va s'adsorber (Sigg et al, 1992). Les essais préliminaires réalisés avec l'eau de

Gandouin, donc en présence de fer, ont montré un début de mobilisation du manganèse à un pH 7, pH plus faible de 1.5 unité que celui qui permet la précipitation des oxydes de manganèse en eau pure. Ces essais vérifient donc qu'en présence de fer, une partie du manganèse est mobilisé par adsorption sur les hydroxydes de fer formés et que la présence de ces hydroxydes catalyse la réaction d'oxydation du manganèse. Le taux d'oxydation du manganèse augmente de façon substantielle en présence d'oxydes de Mn (Nealson, 1988 dans McMillen et al., 1994) et en présence de carbonates et sulfates (Hem, 1963 dans McMillen et al., 1994). En présence de fortes concentrations de fer, Watzlaf (1988) a trouvé une mobilisation du manganèse à un pH d'1,5 unité plus faible qu'avec une faible concentration en fer.

### III.7 :SYNTHESE DES DIFFERENTS COMPORTEMENTS DES IONS METALLIQUES

On peut synthétiser de façon très schématique, dans un tableau, les différents comportements des ions métalliques rencontrés lors de cette étude, et qui peuvent être probable dans un système de traitement de type terre humides, avec présence de zone réductrice.

Principaux mécanismes d'élimination Espèces métalliques	Précipitation	Adsorption Complexation	Sulfato-réduction bactérienne	Observations
<b>Aluminium</b>	pour des pH > 5,5	Possible, affinité faible	<b>non</b>	Elimination essentiellement par précipités d'hydroxydes
<b>Manganèse</b>	pour des pH > 8-9	Possible mais <b>très faible affinité</b>	<b>Quasiment impossible</b> hors laboratoire, le domaine de stabilité est extrêmement réduit	<b>Mn<sup>2+</sup> extrêmement soluble donc très difficile à éliminer.</b>
<b>Fer</b>	à pH > 3,5	Certaine avec une forte affinité pour le fer ferreux	Oui formation de manickawite	Elément le plus facile à mobiliser.
<b>Cuivre</b>	Pour des pH > 6	Certaine avec une forte affinité	Possible	
<b>Nickel</b>	Pour des pH de 7-8	Possible mais faible affinité	possible	Elimination possible à des pH plus bas (6,5) par adsorption sur les hydroxydes déjà formés (fer essentiellement)
<b>Zinc</b>	Pour des pH de 7-8	Possible mais faible affinité	possible	Idem nickel

Tableau III. 1 : Récapitulatif du comportement des ions métalliques.

### III.8: EVOLUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE.

Afin de déterminer une éventuelle évolution de la matière organique, des échantillons de tourbe utilisée dans les différentes expérimentations, de la colonne ED<sub>1</sub> (niveau supérieur et inférieur) et de la maquette ont été prélevés.

Pour la colonne ED<sub>1</sub>, le volume de tourbe mis en place est de 0,002 m<sup>3</sup>, pour un volume d'eau traité de 80 litres en 300 jours de fonctionnement.

Pour la maquette, le volume de tourbe est de 0,105 m<sup>3</sup> pour un volume d'eau traité jusqu'à la date de prélèvement de la tourbe de 1 m<sup>3</sup> (400 jours).

#### III.8.1: CARACTERISTIQUES GLOBALES :

- La colonne ED<sub>1</sub> :

Echantillon	% C	% H	% O	% N	% S	H/C atomique
T= 0	33,0	3,2	60,7	1,8	0,4	1,16
<b>T= 300 j</b>						
<b>Surface</b>	38,6	4,8	53,7	2,0	0,9	1,49
<b>Fond</b>	34,2	4,4	58,8	2,0	0,6	1,54

Tableau III. 2: Analyse élémentaire de la tourbe de la colonne ED1

La composition de la tourbe après utilisation est relativement proche de la constitution initiale. Le rapport H/C, toujours élevé indique une matière aliphatique. L'augmentation de la teneur en soufre, sur l'analyse élémentaire peut-être provenir de la formation des sulfures.

La pyrolyse des deux niveaux de tourbe de ED1 donne des résultats comparables à ceux de la tourbe initiale (esters méthyliques majoritairement pairs). Par contre, des  $\omega$ -méthoxy esters méthyliques en C<sub>16</sub> à C<sub>28</sub> ont été observés en quantité plus importante que dans la tourbe initiale, ce qui pourrait être significatif de phénomènes d'oxydation.

Les composés les plus légers sont majoritairement ligneux (aromatiques portant une ou plusieurs fonctions oxygénées) tels que ceux observés par pyrolyse de la tourbe initiale.

- **La maquette :**

Echantillon	% MO	% C	% H	% O	% N	% S	H/C atom.
T= 0							
<b>Surface</b>	74,7%	35,2	5,0	56,8	1,6	1,4	1,71
<b>Fond</b>	70,6%	31,8	4,8	60,9	1,6	0,9	1,79
T= 400 j	67,2%	31,0	4,5	61,9	1,4	1,3	1,74

**Tableau III. 3: Analyse élémentaire de la tourbe de la maquette.**

Les résultats obtenus après un temps de fonctionnement et une quantité d'eau traitée importante sont peu différents de ceux de la matière organique initiale. On peut cependant noter une légère diminution du pourcentage de matière organique qui pourrait indiquer une faible perte de matière, et un rapport H/C toujours élevé indicatif de l'aliphatité de la matière organique.

### **III.8.2 : REPARTITION ET ANALYSE DE LA MATIERE ORGANIQUE DE LA TOURBE DE ED1 ET DE LA MAQUETTE**

- **Colonne ED1**

Les différentes formes de matière organique des parties supérieure et inférieure de la tourbe ont été extraites et séparées par le protocole habituel. La répartition de la matière organique est reportée figure III.49.

La proportion d'humine est stable d'un échantillon à l'autre. En revanche, la quantité d'acides humiques est nettement inférieure dans le cas de la surface de ED1, les acides fulviques suivant la tendance inverse. La tourbe du fond comporte au contraire une plus grande proportion d'acides humiques. La quantité de lipides est inférieure dans les deux échantillons ED1, par rapport à la tourbe initiale. De toute évidence, ceux-ci ont été mobilisés par lixiviation continue d'eau acide.

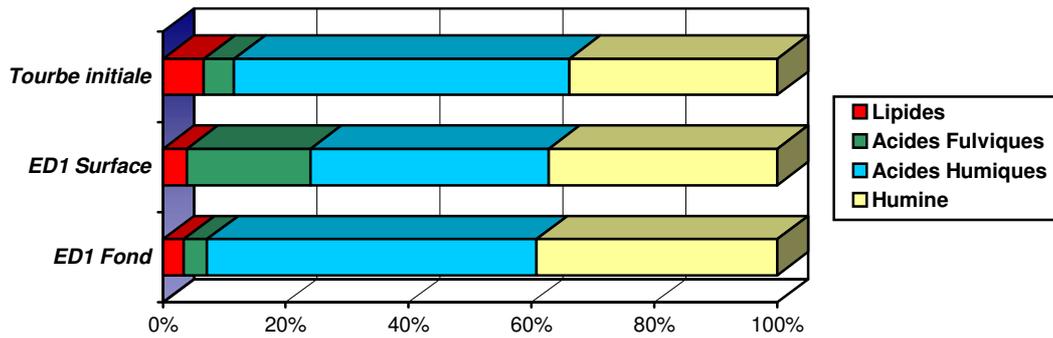


Figure III. 49: répartition de la MO de la tourbe de la colonne ED1

Une évolution est donc notable sur la tourbe de la colonne ED1, les proportions des différentes formes de matière organique subissant des variations importantes, particulièrement les acides humiques et les lipides.

- **Maquette.**

La répartition de la matière organique est reportée figure III.50.

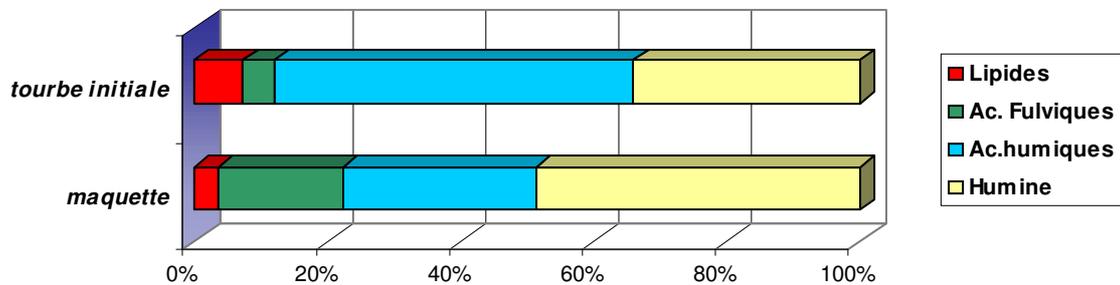
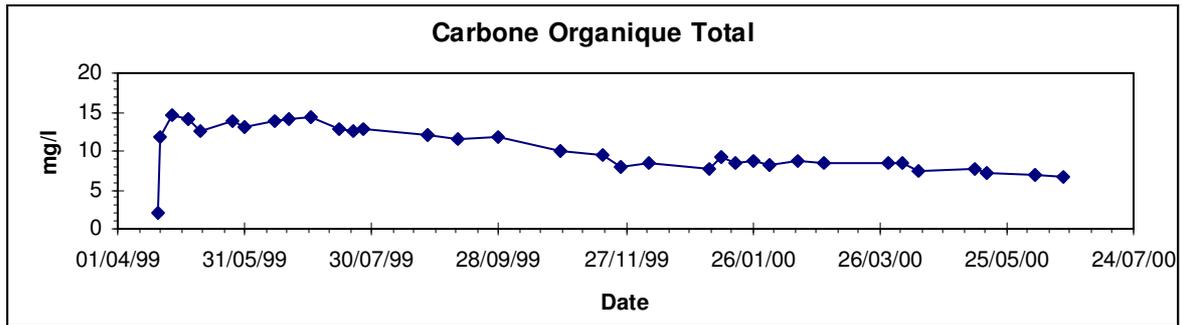


Figure III. 50: Répartition de la MO de la tourbe de la maquette

Au niveau de l'évolution de la matière organique de la maquette, on retrouve comme sur la colonne ED1 d'importantes modification dans la répartition des différentes formes de MO:

- une perte en lipides mobilisés vraisemblablement par lixiviation d'eau acide
- une plus grande proportion d'acides fulviques
- une plus grande proportion d'humine

Ces modifications peuvent provenir, soit d'une perte de M.O., soit d'un transfert d'un compartiment à l'autre, révélant une évolution de la tourbe, ou plus vraisemblablement des deux ensemble.



**Figure III. 51: Evolution de la concentration en COT de la maquette**

Précédemment, on a vu que pour la maquette, on avait une perte de M.O. de l'ordre de 5%. Cette perte de matière peut aussi être estimée à partir de la courbe de COT (figure III.51) et du débit moyen de la maquette (50ml/h), à 4,3 g de carbone perdu en 360 jours.

On a aussi pu observer, lors des prélèvements, une évolution de la texture de la tourbe vers un aspect plus décomposé qui indique vraisemblablement une humification du matériau.

De plus l'humification d'une tourbe eutrophe ou acide (celle-ci se faisant de la même manière mais plus lentement), se matérialise par une néoformation d'acide fulviques et d'acides humiques (Duchaufour, 1977).

## **CHAPITRE IV : LE PILOTE DE TERRAIN**

### **IV.1: PROBLEMATIQUE**

Les études en laboratoire ont eu pour objectif d'étudier la possibilité de traiter les eaux acides de carrière, à partir d'un système global axé sur plusieurs processus, biochimiques et chimiques, de mobilisation des métaux dissous et de mettre en place un modèle de Terre Humide.

Ce modèle installé sur un site de carrière permet de tester le système mis au point préalablement, dans des conditions de fonctionnement proches de la réalité, avec les interférences climatiques ainsi que les problèmes techniques.

L'adaptation du traitement par Terre Humide à la problématique carrière comporte deux aspects importants, qui sont la faisabilité du traitement global et la problématique débit.

Au cours de cette étape, la priorité a été donnée à la validation de la faisabilité du traitement. Dans un deuxième temps, comme cela a été fait sur la maquette, le débit a été augmenté pour atteindre les limites du système.

### **IV.2: CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT**

#### **IV.2.1: CONCEPTION DU PILOTE**

Le pilote de terrain, mis en place sur la carrière de Gandouin se compose de trois bassins successifs. La figure IV.1 représente une coupe cotée du pilote de Gandouin.

**Figure IV. 1: Coupe du pilote de terrain**

- Le premier bassin, **bassin tampon**, sert à alimenter le bassin de traitement en eau acide. Il permet de réguler le débit entrant et de maintenir le niveau d'eau constant dans le bassin de traitement. Le bassin tampon permet aussi de récupérer les eaux de qualité non encore satisfaisante en sortie de bassin de contrôle. Ce bassin est alimenté par pompage à partir du plan d'eau de la carrière.
  
- **Le bassin de traitement** dont la conception est détaillée ci après.
  
- **Le bassin de contrôle** qui récupère les eaux traitées. En fonction de la valeur de pH de l'eau, celle-ci est évacuée vers le milieu extérieur ( $\text{pH} > 6$ ), soit dirigée vers le bassin tampon ( $\text{pH} < 6$ ) afin que l'eau refasse le circuit de traitement. Une sonde de niveau permet de connaître le volume d'eau évacué par jour.

Ces trois bassins sont entourés d'un fossé périphérique permettant de dévier les eaux de ruissellement directement vers le milieu naturel.

#### Conception du bassin de traitement :

La conception de ce bassin découle de toutes les expérimentations réalisées en laboratoire.

Les essais sur colonnes pour déterminer les paramètres hydrodynamiques ont permis de définir deux types de configuration possible, la première à écoulement latéral qui convient aux terres humides favorisant les processus aérobie, la seconde à écoulement vertical ascendant ou descendant qui favorise les processus anaérobies. Ces deux grands types de configuration sont aussi dénommées "à flux de surface" et "à flux de subsurface".

Les essais en réacteurs fermés ont montré que la seule capacité de la matière organique à complexer ou adsorber les métaux était insuffisante. En conséquence, la conception du bassin devait favoriser la réduction des sulfates par les bactéries anaérobies.

Lors des essais sur colonnes, le modèle à écoulement descendant, contrairement à ce qui était attendu, a donné de meilleurs résultats vis à vis de l'activité des bactéries sulfato-réductrices (BSR), que le modèle à écoulement ascendant.

La maquette mise en place avec un écoulement descendant a elle aussi permis un développement important de BSR.

De plus tous les essais ont mis en évidence le rôle primordial du pH que ce soit dans les processus de précipitation d'hydroxydes ou de sulfures, ou au niveau des réactions bactériennes. Un pH d'entrée trop acide est souvent évoqué comme une des causes de non fonctionnement. De plus, les conditions acides réduisent les capacités de mobilisation de la tourbe. Lapakko, (1988) suggère qu' une meilleure efficacité serait obtenue en remontant le pH avant l'entrée dans la Terre Humide.

Toutes ces raisons, ainsi que le bon fonctionnement de la maquette ont fait que pour le pilote de terrain, il a été choisi le même modèle de conception: une configuration à écoulement descendant, avec une couche sommitale de graviers calcaires, une épaisseur de tourbe, et une couche basale de graviers calcaires :

Pour utiliser ce type de configuration à écoulement vertical, on a vu précédemment, lors des essais de perméabilité et de porosité, qu'une perméabilité de l'ordre de  $10^{-5}$  m/s est nécessaire. Cet ordre de perméabilité s'obtient avec un volume de tourbe de l'ordre de 70 à 80% par rapport au volume total de matériaux. D'après les essais de porosité ce système possède une porosité efficace proche de 40%.

En utilisant les formules (30) et (31) page 85, et en se fixant au départ un gradient de charge faible, de l'ordre de 5%, on calcule, pour un temps de transit de dix jours, une distance à parcourir de 1 m environ. L'épaisseur de tourbe à mettre en place est donc de 0,70 à 0,80 m, pour une hauteur totale de un mètre.

- Une couche basale de 0,3 m d'épaisseur de graviers calcaires, de granulométrie (6-10) provenant de la carrière de Liré (Entreprise Charier). Cette couche a pour objectifs de drainer les eaux de la terre humide, en milieu anoxique, et de remonter le pH avant l'exutoire.
- La couche de tourbe de 0,7 à 0,8 m d'épaisseur. Ce matériau a été utilisé , malgré le caractère peu décomposé de la matière organique pour sa grande capacité d'adsorption et de complexation. Ces processus de mobilisation des ions métalliques peuvent permettre , lors de la mise en fonctionnement du bassin, de traiter l'eau le temps nécessaire au développement des BSR. De plus, les résultats de la maquette ont montré une bonne activité bactérienne avec cette tourbe. L'utilisation d'un matériau plus décomposé, comme le compost, risque de

présenter une perméabilité plus faible et une évolution donc une "consommation" du matériau plus rapide.

- La couche supérieure de graviers calcaires de faible épaisseur a pour rôle principal de remonter le pH d'entrée pour favoriser le développement bactérien dans la tourbe et augmenter les capacités de sorption de la tourbe. Cette remontée entraîne de fait, la précipitation sous forme d'oxydes et d'hydroxydes, d'une partie des ions métalliques, dont l'aluminium ( $Al^{3+}$ ) et le fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ).

L'épaisseur du substrat organique mis en place, 0,7 à 0,8 m, est plus importante que celle utilisée dans la plupart des systèmes mis en place, et que celle des essais en laboratoire. Ce choix résulte de la volonté de favoriser l'importance de la zone anaérobie et permettre l'établissement de conditions anoxiques permanentes, mais aussi de limiter un tant soit peu, l'impact des variations climatiques vis à vis des BSR. Cette épaisseur est du même ordre que celle du système hypothétique décrit par Hedin et al., (1989).

#### **IV.2.2: DIMENSIONNEMENT DU BASSIN DE TRAITEMENT.**

Le dimensionnement du bassin de traitement, prend en compte, d'une part les essais de perméabilité et porosité réalisés, d'autre part les données bibliographiques (Wieder 1988).

Une fois la configuration et les épaisseurs de matériaux choisies ( $K= 10^{-5}$  m/s ;  $n_e= 40\%$  ;  $i= 5\%$ ), la superficie nécessaire, pour obtenir un débit de l'ordre de  $10$  m<sup>3</sup>/jour est calculé à partir de la loi de Darcy (29) page 84. Cette superficie calculée est de  $230$  m<sup>2</sup>.

Les critères quantitatifs publiés pour le dimensionnement de terres humides artificielles sont ceux du Bureau des Mines (BOM) et de la Tennessee Valley Authority (TVA) aux Etats Unis.

D'après les observations du BOM, pour des terres humides composées d'un substrat organique conjugué à du calcaire, le dimensionnement empirique est de  $5$  m<sup>2</sup>/l/min pour des débits compris entre  $19$  et  $38$  l/min, pour un pH de  $4$  et des concentrations en fer et manganèse respectivement inférieures à  $50$  mg/l et  $20$  mg/l.

Les recommandations de la Tennessee Valley Authority (TVA), prennent en considération les teneurs en fer et manganèse, à savoir, pour un  $\text{pH} < 5,5$

- 2  $\text{m}^2/\text{mg}/\text{min}$  de fer
- 7  $\text{m}^2/\text{mg}/\text{min}$  de manganèse

Ces valeurs empiriques proviennent des observations faites par la TVA sur leurs différentes terres humides artificielles. Il est précisé que ces terres humides ont été mises en place avec des substrats locaux typiquement pauvres en matière organique.

Ces valeurs de dimensionnement ont été reprises par de nombreux auteurs (Watson et al., 1989), (Howard et al., 1989), notamment dans le cadre de mise en place de Terres Humides aérobies. Les systèmes à flux de subsurface, favorisant le procédé de réduction sulfato bactérienne sont quant à eux moins demandeurs d'espace (Steiner et al., 1989).

Pour le dimensionnement du bassin de traitement du pilote de Gandouin, on a retenu les valeurs de la TVA, qui adaptées aux concentrations métalliques en fer et manganèse du plan d'eau donne une superficie théorique de bassin respectivement de 110 et 140  $\text{m}^2$ , pour un débit de 10  $\text{m}^3/\text{j}$

Le bassin de traitement réellement mis en place au niveau du pilote a été surdimensionné, il a une superficie de 100  $\text{m}^2$  à la base, ce qui fait au niveau de la surface du bassin, compte tenu des pentes (3/2), une superficie d'alimentation de 233  $\text{m}^2$ . Cette surface correspond à la surface calculée précédente, d'après les essais réalisés. Elle est légèrement surdimensionnée par rapport aux données bibliographiques.

### **IV.3: TRAVAUX DE MISE EN PLACE ET APPAREILLAGE**

#### **IV.3.1: TRAVAUX DE MISE EN PACE**

Les travaux de terrain, réalisés par l'entreprise GUIMARD TP, ont débuté fin août 1999. Les bassins ont été creusés, talutés avec une pente de 3/2, puis recouverts d'un géotextile anti-poinçonnement et d'une géomembrane étanche EPDM 12/10.



**Photo IV. 1: 2 sept.99 : Talutage des bassins avec une pente de 3/2**

La coupe du pilote de terrain, figure IV.1 page 130, indique les volumes mis en jeu et les niveaux d'eau minimum et maximum appliqués aux bassins. Une marge de sécurité d'une hauteur de 0,3 m a été respectée pour éviter tout débordement lors de forts épisodes pluvieux.

La mise en place, mi-septembre 1999, des graviers calcaires à la base et de la tourbe, a été faite dans l'eau afin d'avoir la meilleure saturation possible des matériaux.



**Photo IV. 2: 15 sept.99 : Mise en place des graviers calcaires dans le bassin en eau**

Dans un premier temps, le pilote a fonctionné sans la couche supérieure de graviers calcaires, selon le modèle classique de la Terre Humide. La mise en place de cette couche a été décalée dans le temps pour permettre à la tourbe de bien se mettre en place.

Devant le fonctionnement du pilote selon cette configuration, la mise en place des graviers calcaires a été reportée dix mois plus tard.

Malgré ce temps important, la tourbe n'est pas suffisamment porteuse pour mettre les graviers, et la mise en place d'un film séparateur s'est avéré nécessaire

Le choix du film séparateur devait toutefois prendre en compte les possibilités de colmatage.

Le choix du séparateur s'est porté sur de l'enkamat, film plastifié épais et très aéré. La mise en place des graviers supérieurs a été réalisée mi-juillet 2000.

#### **IV.3.2: APPAREILLAGE DU PILOTE**

##### **IV.3.2.1: Système de régulation des niveaux d'eau :**

Le matériel mis en place pour la régulation des bassins comprend :

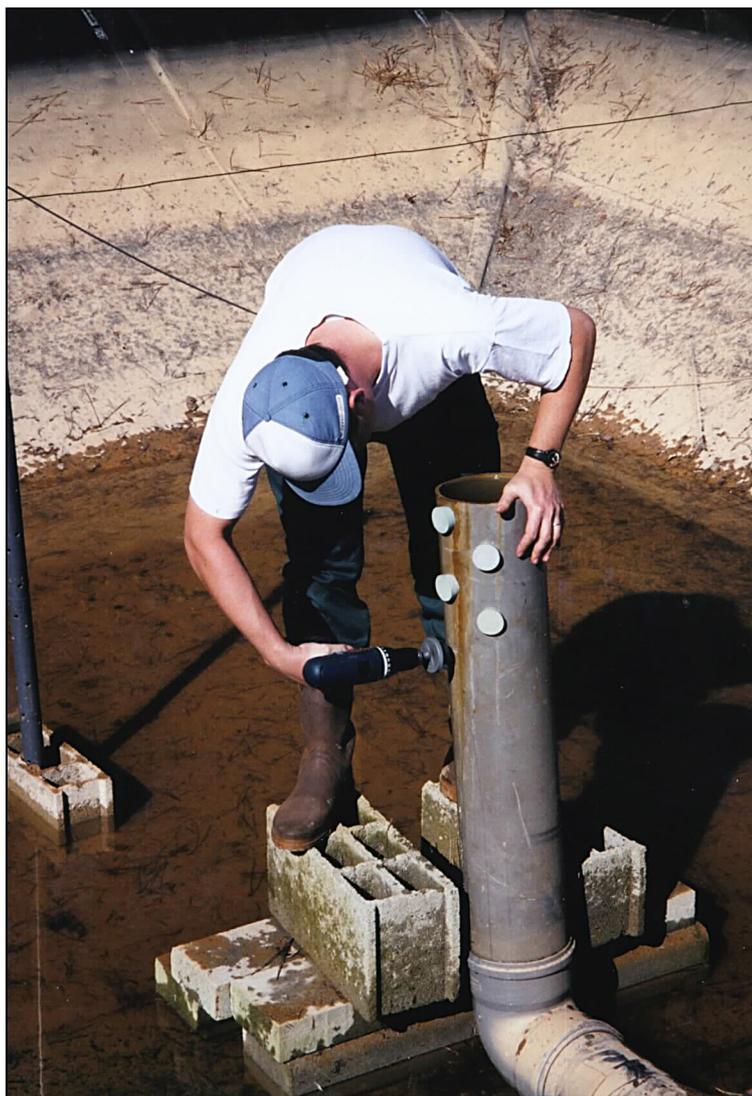
- Une pompe dont les parties métalliques internes sont en acier inoxydable AISI 304 immergée dans le plan d'eau de la carrière (P1): Cette pompe d'un débit de 5 m<sup>3</sup>/h, asservie à deux électrodes de niveaux, permet de remplir le bassin tampon dès que le niveau minimum est atteint. Cette pompe a été remplacée en mai 2000 par une pompe de surface montée sur radeau, puis une nouvelle fois en janvier 2001.
- Une électrovanne couplée à la pompe P1, pour arrêter le remplissage du bassin au niveau de l'électrode haute, car la côte du plan d'eau est plus élevée que celle du bassin tampon.
- Une pompe immergée (P2). Cette pompe alimente en continu, à partir du bassin tampon, le bassin de traitement, et présente un débit de 2-3 m<sup>3</sup>/h.
- Une pompe immergée (P3). Cette pompe située dans le bassin de contrôle, asservie à une sonde de niveau, permet de vider celui-ci, dès que le niveau maximum est atteint (0,8 m). L'arrêt du pompage se fait automatiquement dès que le niveau bas est atteint (0,5m).
- Une électrovanne trois voies, située en aval immédiat de la pompe P3, asservie au déclenchement de la pompe et à la valeur de pH. Pour un pH < 6, celle-ci se positionne automatiquement pour que les eaux de rejet repartent vers le bassin tampon.

Le bassin de traitement a été muni d'une surverse vers le bassin tampon qui permet de maintenir le niveau d'eau du bassin de traitement constant. Le débit d'alimentation du bassin de traitement est régulé de façon à réduire le débit de la surverse afin de limiter les modifications chimiques de l'eau initiale à traiter.

Cette régulation se fait par un by-pass avec retour vers le bassin d'origine pour éviter d'avoir à limiter le débit sur la pompe. De plus, ce retour d'eau dans le bassin tampon crée un courant qui favorise l'homogénéisation de l'eau de ce bassin.

Pour maintenir le tube de support des électrodes, un parpaing en béton a été placé dans le bassin tampon et le bassin de contrôle. Le parpaing du bassin tampon, du fait de l'acidité de l'eau, génère localement une remontée du pH, sensible pour l'électrode. Cette augmentation mesurée à plusieurs reprises, n'excède pas 0,5 unité pH. Les pH d'entrée figurant sur les enregistrements sont donc surestimés d'au plus 0,5 unité pH.

Dans le bassin de contrôle, le tuyau d'exutoire du bassin de traitement a été percé de plusieurs trous, tous les dix centimètres et munis de bouchons qui permettent de faire évoluer la charge du bassin de traitement, faisant varier ainsi le débit de celui-ci ( photo IV.3 prise le 13/09/99). Le premier bouchon applique au bassin de traitement un gradient de 5%.

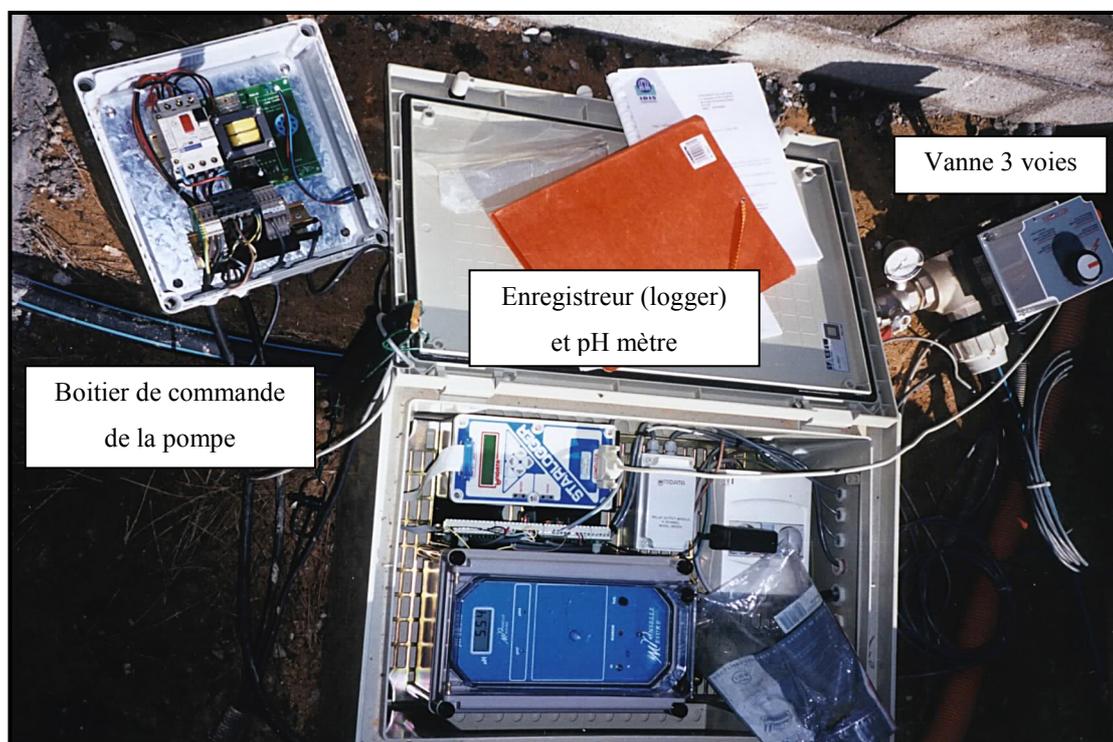


**Photo IV. 3: Sept 1999 : Création d'ouvertures sur le tuyau d'exhaure pour faire varier le débit.**

#### **IV.3.2.2: Matériel de contrôle et acquisition de données:**

Le matériel mis en place pour contrôler la qualité de l'eau et gérer le système comprend:

- Deux pHmètres Ponselle placés respectivement dans le bassin tampon et dans le bassin de contrôle permettant de mesurer le pH avant et après traitement.
- Une sonde de niveau dans le bassin de contrôle qui permet le déclenchement et l'arrêt de la pompe du bassin.
- Un logger, "enregistreur programmeur" de données qui gère le fonctionnement de tout le bassin de contrôle (Pompe P3, électrovanne, pHmètre, sonde de niveau). Le logger enregistre à pas de temps régulier (1 heure), le niveau d'eau du bassin de contrôle, le pH d'entrée et de sortie du bassin de traitement. En fonction des données du pH de sortie et du niveau d'eau, l'électrovanne 3 voies se positionne correctement, soit en direction du bassin tampon si le pH est inférieur 6, soit vers le milieu naturel pour un  $\text{pH} > 6$  et la pompe se met en route. L'arrêt de cette dernière se fait dès que le niveau bas est atteint.



**Photo IV. 4: Ensemble d'acquisition de données.**

## Historique expérimental pour le pilote de terrain

DATE	EVENEMENTS
*30/08/99	<b>Début des travaux de terrassement.</b>
*16-21/09/99	<b>Mise en place des matériaux.</b> (couche basale de graviers et tourbe)
*11/10-15/11/99	Tests et mise au point du système de contrôle.
*15/11/99	<b>Mise en fonctionnement à débit réduit (<math>i = 5\%</math>).</b>
*24/01/00	Prélèvements de tourbe dans le bassin de traitement.
*28/01/00	3 à 4 cm de glace sur le bassin de traitement, <b>Arrêt total</b> pour éviter l'éclatement des tuyaux
*8/02/00	Pompe du bassin tampon en panne : <b>Arrêt du système</b> dysfonctionnement du logger, problème de froid.
*6/03/00	Changement de la pompe du bassin tampon, mise en place du by-pass, augmentation de la charge (20 cm).
*29/04/00	Pompe de carrière en panne, plus d'alimentation en eau : <b>Arrêt du système</b>
*22-25/05/00	Changement de la pompe de carrière et de l'électro-aimant de la vanne.
*31/05/00	Remise en route du système : <b>Augmentation de la charge de 20 cm.</b>
*13/06/00	Prélèvements de tourbe.
*13/07/00	<b>Mise en place de l'enkamat et de la couche supérieure de graviers calcaires.</b>
*23/07/00	Baisse très sensible du débit du fait du tassement de la tourbe engendrée par les graviers.
*25/08/00	Augmentation de la charge (20 cm).
*10/10/00	Augmentation de la charge (20 cm).
*27/11/00	Charge maximale applicable au bassin:

Figure IV. 2: Graphe des évènements marquants du pilote de terrain

## IV.4: RESULTATS.

### IV.4.1: EVOLUTION DU PILOTE.

Sur la figure IV.2 page 141, sont représentés selon un ordre chronologique, les différents évènements qui ont influencé le fonctionnement du pilote.

#### IV.4.1.1: Evolution du bassin de traitement au cours du temps.

Comme on peut le voir sur la photo IV.5 prise le 7 juillet 2000, le bassin de traitement, avant la mise en place des graviers supérieurs, s'est spontanément recouvert d'une végétation pionnière amphibie constituée essentiellement de joncs attirant une faune de marais (libellules, insectes divers...). On peut penser qu'à moyen terme ce bassin aurait pu fonctionner comme un milieu naturel marécageux.

La mise en place de l'enkamat et d'une couche de graviers calcaires (13 juillet 2000), sur cette végétation a bloqué cette évolution et redonné un aspect artificiel au bassin.

Une fois les graviers mis en place, on a pu observer un dépôt d'abord blanc d'oxydes d'aluminium, puis orangé d'oxydes de fer, comme cela s'était produit sur la colonne ED<sub>2</sub> en laboratoire.



Photo IV. 5: Juillet 2000 : Végétation pionnière du bassin de traitement, avant mise en place de la couche supérieure de graviers.

Sur la photo IV.6 prise le 25 août 2000, on peut remarquer une reprise de la végétation, de même type que la précédente, en premier lieu sur les petits monticules dus à la végétation sous-jacente. On peut donc espérer une évolution semblable, voire plus rapide avec une eau à pH proche de la neutralité du fait du calcaire.



**Photo IV. 6: Bassin de traitement fin août 2000, après la mise en place des graviers supérieurs.**

L'évolution de la végétation apparaît importante à suivre, car elle peut-être compromise par la présence de l'aluminium en quantité non négligeable qui précipite sous forme d'hydroxydes sur les graviers

Ce bassin de traitement, qui n'a pas étéensemencé, évolue avec le temps comme un milieu marécageux, avec développement d'une végétation pionnière et d'une faune inféodée à ce type de milieu. Actuellement, une polémique se développe (Brunet, 2000) entre ceux qui considèrent que les terres humides peuvent être considérées comme un habitat précieux pour la faune et la flore, et ceux qui considèrent que les organismes et plantes de ces milieux sont les premiers maillons d'une chaîne trophique, susceptible d'être contaminée par les métaux et donc de présenter à terme, par les phénomènes de bioaccumulation, des conséquences néfastes sur les animaux. Des terres humides, dépourvues de plantes ont été suggérées, transformant le système passif de traitement par terre humide anaérobie en bioréacteur en

milieu naturel. Cette proposition apparaît peu crédible, dans la mesure où en milieu naturel une végétation pionnière s'établira sur le bassin (le site de Gandouin en est un parfait exemple). La seule solution serait d'utiliser un désherbant, qui ne serait probablement pas sans conséquence sur le fonctionnement de la terre humide, ni sur les aspects d'intégration paysagère de la zone de traitement.

Dans l'eau du bassin de contrôle, lors des prélèvements de septembre 2000, on a remarqué la présence de daphnies. Ce petit crustacé est un très bon marqueur d'une eau de bonne qualité. Dernièrement, en avril 2001, des pontes de batraciens et de nombreux têtards ont été observés dans le bassin de contrôle.

#### **IV.4.1.2 : Evolution de la tourbe du bassin de traitement.**

Une analyse élémentaire a été réalisée sur la tourbe du pilote de Gandouin, peu de temps après sa mise en place dans le bassin, puis six mois après.

Les prélèvements à six mois ont été réalisés avant la mise en place de la couche supérieure de graviers calcaires, l'eau du bassin de traitement était alors à pH 4.

<b>Echantillon</b>	<b>Profondeur en cm</b>	<b>% MO</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% O</b>	<b>% N</b>	<b>% S</b>	<b>H/C atom.</b>
<b>T = 0</b>	<b>0-50</b>	<b>74,7%</b>	<b>35,2</b>	<b>5,0</b>	<b>56,8</b>	<b>1,6</b>	<b>1,4</b>	<b>1,71</b>
<b>Milieu bassin</b>	<b>50-100</b>	<b>70,6%</b>	<b>31,8</b>	<b>4,8</b>	<b>60,9</b>	<b>1,6</b>	<b>0,9</b>	<b>1,79</b>
T = 6 mois Milieu bassin	0-50	77,0%	30,9	4,1	62,8	1,7	0,6	1,58
	50-75	61,6%	34,1	4,7	58,8	1,7	0,6	1,65
	75-100	66,2%	30,8	4,9	62,2	1,6	0,6	1,89
T=6 mois Aplomb sortie	0-50	73,6%	35,0	4,5	57,7	2,0	0,8	1,56
	50-75	72,0%	35,6	4,9	56,7	2,0	0,7	1,64
	75-100	67,9%	26,3	3,7	68,0	1,5	0,6	1,71

**Tableau IV. 1: Analyse élémentaire de la tourbe du pilote de terrain.**

Les résultats obtenus sont semblables à ceux observés pour la tourbe de la maquette, à savoir, que très peu de différences au niveau de l'analyse élémentaire entre la tourbe « initiale » et la tourbe à six mois.

On peut toutefois remarquer que quelques modifications apparaissent au droit de la partie inférieure de la tourbe , notamment une légère diminution du pourcentage de Matière Organique (MO) qui pourrait indiquer une faible "perte" en matière organique .

Au niveau du rapport H/C, on peut remarquer une stratification, indiquant une aliphatité plus importante en profondeur, ce qui apparaît a priori contraire à ce à quoi on pourrait s'attendre.

Ceci peut cependant s'expliquer par le fait que la tourbe n'est pas un matériau homogène, et qu'au cours du temps, la partie fibreuse arrive à remonter en surface, Cette partie riche en fraction ligneuse étant plus aromatique qu'aliphatique, cela pourrait expliquer la stratification inverse du rapport H/C. Lors des prélèvements à différentes profondeurs, on a d'ailleurs pu se rendre compte de cette stratification, la matière étant plus décomposée au

fond. Cette décomposition qui se fait préférentiellement en milieu aérobie a sûrement participé à l'établissement des conditions anoxiques.

#### **IV.4.2: FONCTIONNEMENT DU PILOTE.**

Pour analyser le fonctionnement du pilote vis à vis des débits, on peut mettre en évidence cinq périodes.

- Une première période de stabilisation de 3 mois pendant laquelle il n'y a pas eu d'alimentation en eau acide, l'eau présente lors de la mise en place des matériaux ayant été tamponnée par les graviers calcaires.
- Une seconde période qui correspond aux mois les plus froids, du 15/11/99 à février 2000, pendant laquelle le pilote n'a été que peu sollicité pour assurer un traitement minimum, l'activité bactérienne étant réduite par les basses températures. Lors de cette période, le débit moyen, pour une charge hydraulique de 10 cm, était de 2 m<sup>3</sup>/jour.
- La troisième période, de février à fin mai correspond à un laps de temps au cours duquel il y a eu une succession de pannes, mais où le débit était de l'ordre de 10 m<sup>3</sup>/jour, pour une charge hydraulique de 30 cm.
- La quatrième période de juin 2000 à mi juillet correspond à un fonctionnement du pilote à un débit compris entre 7 et 13 m<sup>3</sup>/jour, soit un débit moyen de 8,5 m<sup>3</sup>/j, avec une charge hydraulique de 50 cm. Cette période s'arrête sur la date de mise en place des graviers calcaires en surface, le 13/07/2000.
- La cinquième période débute avec la mise en place des graviers calcaires, graviers qui ont entraîné un tassement de la tourbe et en conséquence une nette diminution de la perméabilité globale donc du débit. La diminution du débit de l'ordre de 5m<sup>3</sup>/jour a été récupérée par l'augmentation régulière de la charge hydraulique appliquée au bassin. Cette augmentation s'est faite par paliers successifs pour ne pas engendrer de modifications importantes et créer de chemins préférentiels dans la tourbe. Le débit moyen pour cette période était de 9 m<sup>3</sup>/jour. En avril 2001, le débit moyen du bassin de traitement est de l'ordre de 8 m<sup>3</sup>/j.

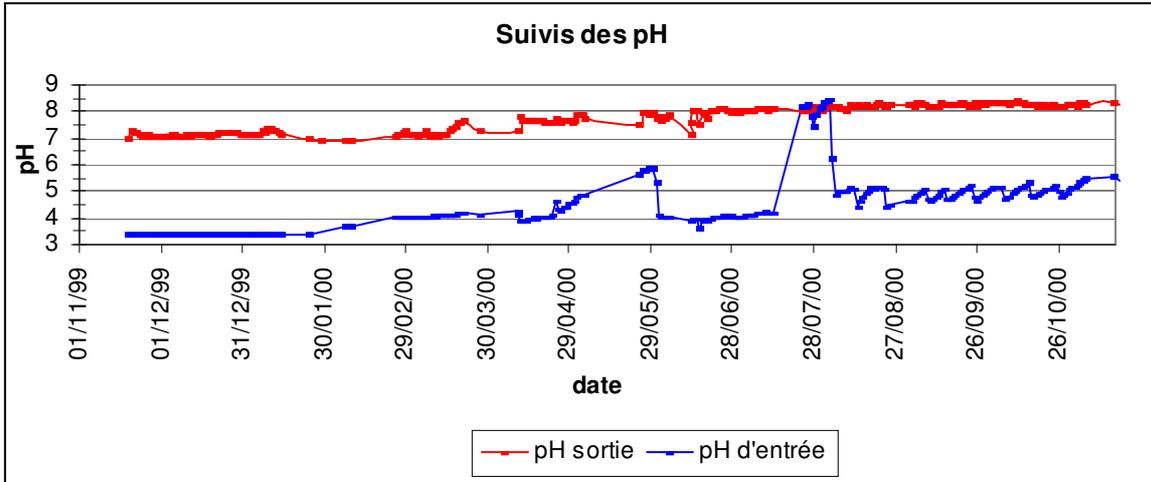


Figure IV. 3: Evolution des pH d'entrée et sortie au cours du temps.

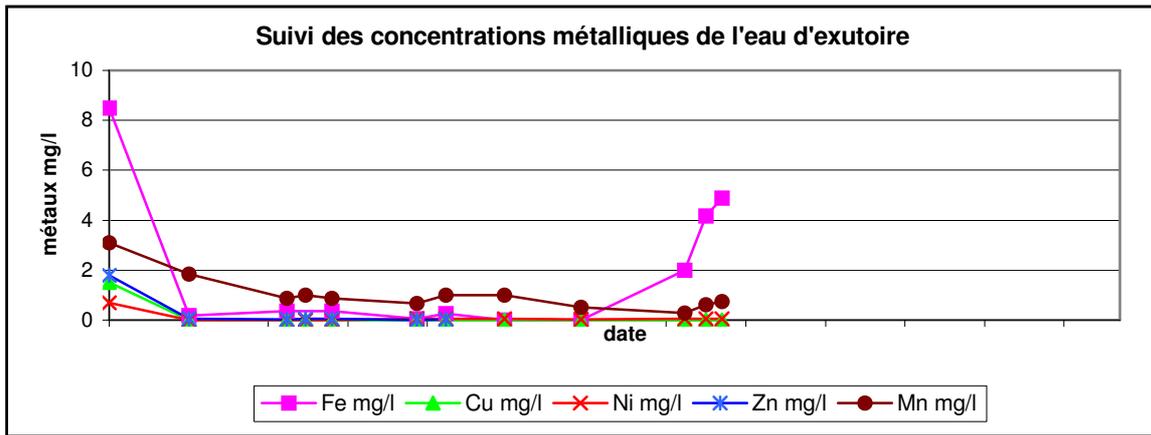


Figure IV. 4: Concentrations métalliques dissoutes de l'eau del'exutoire

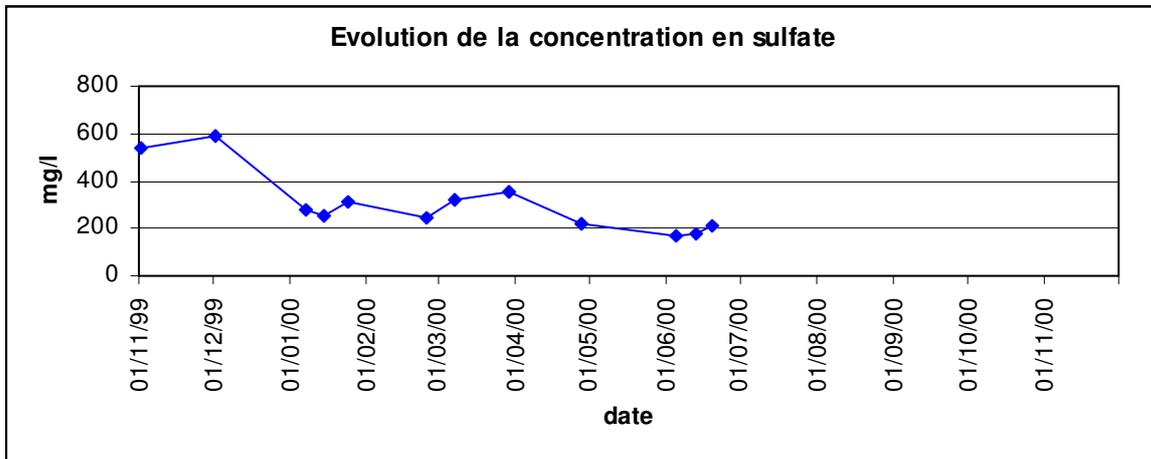


Figure IV. 5: Evolution de la concentration en sulfates de l'eau de l'exutoire du pilote de Gandouin.

Vis à vis de la qualité des eaux, quel que soit la période considérée, le pH de sortie est correct, voire un peu basique, après la mise en place des graviers calcaires en surface. La remontée du pH du bassin tampon (pH d'entrée dans la terre humide) observé sur la courbe est due à la mise en place des graviers calcaires, qui ont fait monter le niveau d'eau du bassin de traitement. Ce bassin s'est remis à son niveau imposé, par la surverse vers le bassin tampon.

Les concentrations en métaux dissous, avant la mise en place des graviers sont conformes aux seuils préconisés par la réglementation française.

L'efficacité du traitement, selon l'équation 33, est comprise entre 75% et 91% pour le manganèse et elle est totale pour le cuivre, le nickel et le zinc.

Seule la concentration en fer commence à augmenter à partir de fin mai 2000. A cette période, le système a été remis en route après un arrêt pour entretien et la charge hydraulique a été augmentée. Cette augmentation de charge est peut-être en partie responsable de l'augmentation de la concentration en fer.

Par rapport à la concentration en sulfates, une diminution de l'ordre de 300 mg/l commence à s'amorcer dès le début de la deuxième période.

Cette diminution a été attribuée à la sulfato-réduction bactérienne, l'adsorption des sulfates par la tourbe étant peu probable dans ces proportions, ce d'autant que la matière organique est globalement chargée négativement.

Malgré les résultats corrects observés, une couche peu épaisse, de 10 cm maximum, de graviers calcaires a été mise en place, dans le but de remonter le pH de l'eau au moins à 5, pour se replacer dans la configuration de la maquette et se rendre compte d'éventuelles modifications, notamment au niveau de l'activité bactérienne.

Les valeurs de pH, obtenues au cours de cette période, en sortie de bassin de contrôle sont toutes comprises entre 6,5 et 7,5. Les dernières analyses réalisées en sortie de bassin de contrôle, en janvier et en mars 2001, sont récapitulées dans le tableau IV.2, les concentrations sont exprimées en mg/l.

Analyse	Al	Fe total	Cu	Ni	Zn	Mn	Sulfates	Sulfures	COT
19/01/01	0,05	0,55	<0,02	<0,005	0,04	0,1	80		
5/03/01	<0,05	1,84	<0,02	<0,005	<0,01	0,095	79	0,2	3,3

**Tableau IV. 2 : Concentrations en ions métalliques des eaux en sortie de traitement.**

Comme on peut s'en rendre compte, les analyses reflètent des eaux dépourvues d'ions métalliques indésirables, montrant que le traitement fonctionne parfaitement bien. L'analyse de sulfures indique la présence de l'activité bactérienne et la formation de sulfures métalliques. La valeur de COT montre, quant à elle, une légère perte en matière organique.

#### **IV.4.3: INDICATEURS DE FONCTIONNEMENT DU BASSIN DE TRAITEMENT.**

On peut d'abord remarquer que globalement, en tant que boîte noire, le système de traitement a parfaitement fonctionné, le pH de sortie n'a jamais été inférieur à 6 et les concentrations en ions métalliques dissous sont quasi nulles.

De plus, le système a fonctionné pour des débits de l'ordre de 10 m<sup>3</sup>/j, débit pour lequel le bassin de traitement a été initialement dimensionné. De plus, le débit critique au-delà duquel la terre humide ne traite plus convenablement les eaux n'a pas été atteint.

#### Avant la mise en place des graviers à la surface de la Terre Humide.

Le pH du bassin de traitement est de l'ordre de 4, et on observe en sortie une eau à pH neutre mais légèrement rouille, indiquant la présence d'hydroxydes de fer. La présence de ce précipité indique d'une part que le fer dissous est pour partie sous forme ferrique et d'autre part que la couche basale de calcaire fonctionne en drain anoxique, permettant la remontée du pH mais pas la précipitation, celle-ci se faisant de façon quasi immédiate au contact de l'oxygène, au niveau du tuyau d'exhaure, dans le bassin de contrôle. Ceci sous-entend que le système de by-pass et la surverse créent une oxygénation qui permet le passage du fer ferreux à l'état ferrique, comme cela s'est produit avec la colonne ED2.

L'élimination des autres ions métalliques peut se faire soit par adsorption, le cuivre et le zinc s'éliminent préférentiellement au fer ferrique (COUILLARD, 1994), soit par précipitation sous forme de sulfures, la diminution de sulfates attestant de cette activité. Cette précipitation devrait se faire, du fait du pH au contact des graviers.

En se référant à l'équation (34) page 109, la diminution de la concentration en ions métalliques dissous observée sur le pilote nécessite une "consommation" de 0,39 mmoles, soit 37 mg de sulfates par litre. La diminution de la concentration en sulfates observée est 10 fois supérieure. En supposant que la majorité de cette diminution provient de la réduction bactérienne, le pilote possède donc un excès de soufre, qui peut soit partir sous forme de gaz

H<sub>2</sub>S, soit être présent dans la tourbe en tant que HS<sup>-</sup> ou S<sup>0</sup>. Ces éléments peuvent peut-être former une réserve utilisable quand l'activité bactérienne déclinera en période hivernale.

Après la mise en place des graviers calcaires, l'eau au niveau du bassin de contrôle est plus limpide, indiquant une nette diminution des hydroxydes de fer, ceux-ci précipitant au contact des graviers.

On s'attend, du fait de la remontée du pH, à une activité bactérienne plus importante mais aussi à une évolution plus rapide de la matière organique.

#### IV.4.4: SYNTHÈSE

Les différents processus, chimiques et biochimiques, aérobie et anaérobie intervenant au sein d'une Terre Humide montrent bien le degré de complexité que peut atteindre le traitement des eaux acides.

L'adaptation du traitement, axé sur le processus de réduction des sulfates par les bactéries anaérobies (BSR), à la problématique carrière comporte deux volets à prendre successivement.

- la faisabilité du traitement, mise en évidence par le bon fonctionnement du pilote de terrain.
- Le fonctionnement du système de traitement à des débits voulus.

Dans cette problématique, la première étape a été franchie, le pilote de traitement mis en place sur le site de Gandouin a permis d'obtenir des eaux d'exhaure à pH correct (7-8), et des concentrations métalliques acceptables par le milieu extérieur ; Concentrations inférieures aux seuils indiqués dans l'AM du 2 février 1998, relatif aux rejets de toute nature des Installations Classées.

La conception de ce pilote découle directement de toutes les expérimentations en laboratoire, et l'on a une bonne concordance entre les résultats attendus, suite aux travaux de laboratoire, et les résultats observés au niveau du pilote de terrain. Il n'en reste pas moins que le manganèse reste l'élément problématique, et que son comportement mérite une attention soutenue.

Des incertitudes résident cependant, notamment au niveau de la place de chaque processus de traitement au sein de la Terre Humide.

Chaque mécanisme d'élimination des métaux dissous a été mis en évidence au niveau des expérimentations en laboratoire et s'est révélé possible ou probable au niveau du pilote.

Cependant, leur combinaison au sein d'un même système est beaucoup plus difficile à appréhender. Même si l'on arrive à reconnaître des marqueurs de processus de traitement, comme une odeur de H<sub>2</sub>S pour la réduction sulfato-bactérienne, on n'a pas pu quantifier la part de traitement imputable à chaque mécanisme.

Il est très possible, que dans un système comme celui installé à Gandouin, il y ait une évolution des mécanismes de traitement les uns par rapport aux autres. Par exemple, la réduction sulfato-bactérienne qui peut être majoritaire lors de températures clémentes peut

devenir annexe en période hivernale, les autres mécanismes pouvant alors prendre le relais dans le traitement global.

Vis à vis de la problématique débit de traitement, les résultats ne sont pas acquis en totalité. Jusqu'à présent, le pilote de Gandouin a fonctionné avec des débits de 7 à 13 m<sup>3</sup>/jour, pour un dimensionnement initial à 10 m<sup>3</sup>/j. En avril 2001, le débit est légèrement inférieur à 10 m<sup>3</sup>/j avec une charge appliquée au bassin de traitement maximale. Vis à vis du problème de débit, on atteint donc une limite pour ce type de configuration.

Il est cependant bien évident, que cet aspect majeur de la problématique carrière, mérite des investigations complémentaires, investigations qui pourront peut-être amener d'autres conceptions de Terre Humide, plus adaptées à des débits plus importants, en améliorant la perméabilité du système et en développant plus la sulfato- réduction bactérienne.

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

L'altération de la qualité physico-chimique des eaux transitant sur certaines carrières de roches massives, et résultant de l'oxydation des minéraux sulfurés présents dans la roche ou dans l'encaissant, intervient au cours de l'exploitation et perdure longtemps après l'arrêt de celle-ci.

Ce phénomène connu sous le nom de drainage minier acide pose un problème environnemental majeur.

L'étude engagée vise à étudier la faisabilité d'un traitement biochimique de ces eaux, traitement communément appelé "Terres Humides" pour apporter une alternative au traitement chimique actuellement employé.

### **LE SYSTEME DE TRAITEMENT PAR TERRE HUMIDE**

#### **LE TRAITEMENT DES EAUX.**

D'après l'analyse bibliographique, les expérimentations réalisées en laboratoire et sur le terrain, le procédé qui nous semble le plus approprié pour traiter les eaux acides, dans un contexte de carrière, avec un système passif de type wetland qui ne nécessite que peu de suivi et de main d'œuvre, repose sur l'utilisation de la sulfato-réduction bactérienne.

Le traitement de type Terre Humide, axé sur les réactions bactériennes, mis en place sur le site pilote et découlant directement des expérimentations en laboratoire a permis de valider la faisabilité du traitement pris dans sa globalité.

Celui-ci a donné de bons résultats, le pH de l'eau en sortie de bassin étant proche de la neutralité et les concentrations métalliques en ions dissous quasi nulles.

Dans le bassin de traitement, les différents procédés de mobilisation des ions métalliques coexistent, mais leurs combinaisons et interactions sont complexes et plus difficiles à appréhender.

Il est possible que dans le système, il y ait une évolution des mécanismes de traitement, les uns par rapport aux autres.

On peut supposer que la sulfato-réduction bactérienne, majoritaire lors des températures clémentes puisse devenir annexe en période hivernale. Dès lors, soit les autres mécanismes prennent le relais, soit la mobilisation des ions métalliques, sous forme de sulfures se poursuit, du fait de la présence d'ions  $\text{HS}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$  présents en excès dans le bassin.

Le manganèse reste cependant l'élément le plus difficile à mobiliser. Son élimination se fait principalement sous forme d'oxydes. Or, ce composé se comporte comme un oxydant vis à vis du fer ferreux, et se retrouve alors de nouveau sous forme d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  dissous.

## LA CONCEPTION DU BASSIN DE TRAITEMENT

Le choix de l'utilisation du processus de réduction bactérienne comme moteur majoritaire permettant la mobilisation des ions métalliques dissous a induit la conception des essais en laboratoire et du pilote de terrain.

Cette conception diffère de celle des Terres Humides habituellement mises en place, par le sens d'écoulement descendant employé et par l'ajout d'une couche superficielle de graviers calcaires.

L'alimentation verticale descendante du bassin de traitement présente plusieurs avantages, à condition que les matériaux soient mis en place dans un bassin en eau, afin d'assurer la meilleure saturation possible :

- \* La possibilité de mettre en place une couche basale de graviers calcaires qui va drainer les eaux, en milieu anoxique, et qui va permettre de remonter le pH, avant l'exutoire, si nécessaire, donc d'assurer une sécurité en palliant aux défaillances des autres procédés de traitement.
- \* D'avoir au niveau de la tourbe, un développement plus rapide de la zone anoxique, puisqu'il n'y a pas d'arrivée d'eau oxygénée à la base de la tourbe.

La couche de graviers calcaires à la surface du bassin a permis de remonter le pH de l'eau entrant dans la zone de traitement, dans le but d'améliorer les capacités d'adsorption de la matière organique, mais aussi de favoriser l'activité bactérienne aérobie et anaérobie. Cette couche permet de plus d'éliminer par précipitation sous forme d'oxydes l'aluminium, et le fer.

Dans cette conception à écoulement vertical, les paramètres de perméabilité et de temps de transit ont une importance majeure, l'un en tant que facteur limitant pour le débit, l'autre en tant que facteur limitant pour le traitement. Ces paramètres étant étroitement liés, il est préférable pour avoir un débit important, de prévoir une grande surface d'alimentation plutôt que de trop réduire le temps de passage de l'eau à travers le système.

L'évolution au cours du temps du substrat organique engendre une diminution progressive de la perméabilité qui est à prendre en considération. Cette diminution, compensée dans un premier temps par l'augmentation de la charge hydraulique appliquée, peut à terme diminuer la longévité du système de façon conséquente. Le suivi du pilote sur une année ne permet cependant pas d'estimer le taux de colmatage du bassin de traitement au cours du temps.

### **LES APPORTS DU TRAITEMENT PAR TERRES HUMIDES.**

La mise en place du pilote sur le site de Gandouin a permis de se rendre compte de plusieurs aspects.

Un des plus importants est que le traitement s'est fait de façon quasi autonome, sans intervention lourde ni ajout de produit.

Par contre, tous les arrêts de fonctionnement du système global ont été provoqués par des problèmes techniques liés à l'alimentation et au système de contrôle. Une conception de l'alimentation en eau et d'une vidange se faisant par gravité peut palier à quasiment tous ces problèmes techniques rencontrés sur le site. Cette conception plus autonome demande par contre une étude et des travaux de terrassement plus poussés, dans le but de limiter au maximum l'emploi de tout type de matériel.

Un autre point non négligeable concerne les atouts environnementaux inhérents à ce type de traitement. En moins d'un an, le bassin s'est recouvert d'une végétation pionnière, principalement constituée de joncs et attirant une faune de milieu humide (insectes, libellules...). La mise en place des graviers superficiels a stoppé la progression végétale, mais celle-ci est en train de recoloniser le milieu. A une époque où l'on déplore la raréfaction et la dégradation des zones humides naturelles, la création d'un milieu tourbeux pouvant abriter une flore et une faune d'intérêt permet de diversifier les biotopes. Cette solution qui apparaît positive pour un problème de départ fortement négatif, n'est peut-être pas sans conséquences biologiques sur la faune et la flore du fait de l'accumulation des métaux. Cependant, la méthode de traitement de ce système passif de terre humide anaérobie est axé sur l'activité des BSR et l'immobilisation des ions métalliques sous formes sulfures en milieu réducteur. Ce

système ne développe pas le principe de phytoremédiation (prélèvements des métaux par les plantes au cours de leur croissance), et les incidences de la bioaccumulation et de la contamination d'une chaîne alimentaire apparaissent faibles, ce d'autant que la taille du système est réduit.

Ce type de traitement, qui n'est qu'expérimental et qui nécessite quelques améliorations représente cependant une véritable alternative au traitement chimique et constitue une opportunité certaine pour les exploitations de roches massives présentant une acidification des eaux.

Le développement de ce type de traitement constitue probablement un enjeu majeur pour les années à venir.

## **PERSPECTIVES**

Les processus de traitement des eaux acides de carrière, présentés dans cette étude, ouvrent de nombreuses perspectives, à plusieurs niveaux.

### **LE TRAITEMENT PAR TERRES HUMIDES**

Ce traitement s'applique aux eaux de drainage, soit en cours d'exploitation, soit après exploitation selon la configuration du site (flanc de relief ou fosse avec exutoire).

Dans cette optique, la problématique du débit est un des points important qui mérite des investigations complémentaires. Ces investigations pourront être menées sur des conceptions de bassin plus adaptées aux débits importants, ou sur les perméabilités et l'évolution de différents substrats.

Au niveau du traitement, plusieurs aspects peuvent être développés pour mieux maîtriser le système.

- La connaissance des différentes formes d'immobilisation des ions métalliques. Ces données peuvent s'acquérir par des expérimentations complémentaires, sur la spéciation du soufre notamment et sur l'étude des potentiels d'oxydo-réduction présents dans les bassins.
- Une étude des réactions bactériennes en milieu aérobie et anaérobie, ainsi que leurs interactions, apporterait des informations importantes pour un traitement qui dépend

en majorité de l'activité des bactéries. Ces informations pourront aussi permettre d'affiner les caractéristiques de mise en œuvre du procédé de « terre humide ».

- Une bonne maîtrise du système passera par une modélisation couplant la qualité chimique des eaux, l'évolution des paramètres hydrodynamiques d'un bassin de traitement, et l'activité bactérienne.

## LES AUTRES VOIES DE RECHERCHE.

Actuellement, différentes études sont en cours pour pouvoir traiter les eaux acides de carrières directement au niveau des plans d'eau.

Cette voie de recherche présente un intérêt majeur, dans la mesure où la plupart des exploitations en fosse, présenteront à terme un lac acide avec exutoire ou susceptible de déborder. L'occurrence de ce risque non négligeable a été estimée, pour le cas très précis de la carrière de Gandouin, à une dizaine d'années (Gaillard, 2000), en sachant que celle-ci est arrêtée depuis 10 ans, et que le volume actuel a été estimé à 500 000m<sup>3</sup> d'eau à pH 3.

Après plusieurs tests de neutralisation des lacs acides par ajout de base ou de phosphate (GEORGE et al,1998), la méthode sur laquelle de nombreux auteurs (Wendt-Potthoff et al., 1998), (Klapper et al.,1998), (Peine et al.,1998) s'accordent, consiste à utiliser les processus de réduction des sulfates mais aussi du fer ferrique (Johnson, 1998) pour générer de l'alcalinité. Pour cela, l'établissement d'une zone anaérobie à la base du lac, en apportant de la matière organique de type déchets compostés, est nécessaire (Kleinmann, 1998).

Le traitement d'eaux, acides ou non, contenant de fortes concentrations en ions métalliques dissous, à partir des procédés de réduction bactérienne est tout à fait d'actualité.

Deux programmes européens, concernant le traitement d'effluents chargés en métaux, par des biotechnologies, sont actuellement en cours :

Le programme METALBIOREDUCTION, dirigé par Ignatiadis I., unité de biotechnologies, service Environnement et procédés du BRGM.

Le programme PIRAMID (Passive In situ Remediation of Acidic Mine / Industrial Drainage. Ce programme est dirigé par Younger P.(Angleterre)

*Dans le programme européen "METALBIOREDUCTION", ... parmi les cibles du projet, l'environnement minier est largement représenté. Le développement de procédés de traitement des drainages acides miniers et des sols contaminés par des activités minières est prévu. Ces DMA seraient traités de façon indirecte par l'H<sub>2</sub>S d'origine biologique, avec pour objectif d'optimiser la vitesse de réduction du sulfate, de neutraliser l'acidité et de précipiter les métaux sous forme de sulfures. Au niveau des sols issus de sites miniers, la bioréduction directe pourrait être appliquée pour extraire certains métaux associés aux oxo-hydroxydes de fer (zinc, cuivre, cadmium).*

Par ailleurs, des études menées au BRGM (Foucher et al., 2000) ont permis d'obtenir une précipitation et une récupération sélective de sulfures métalliques, dans un bioréacteur, en fonction du pH. Cette nouvelle technique est cependant à l'heure actuelle économiquement non viable.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Akagi, J.M.:** Respiratory sulfate reduction. *Sulfate-reducing bacteria: Barton, L.L.*, p.89-111, 1995

**Banton, O., Bangoy, L.M.:** Hydrogéologie, multiscience environnementale des eaux souterraines. *AUPELF-Presses de l'Université du Québec*, 460 p, 1997

**Barton, L.L., Tomei, F. A.:** Characteristics and activities of sulfate reducing bacteria. *Sulfate-reducing bacteria: Barton, L.L.*, p1-22, 1995

**Batal, W., Laudon, L.S., Wildeman, T.R. :** Bacteriological tests from the constructed wetland of the big five tunnel, Idaho springs, Colorado. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.550-557, 1989.

**Battaglia-Brunet F., Foucher S., Ignatiadis I., Morin D. :** Production of H<sub>2</sub>S by sulfate reducing bacteria in a two column gas/liquid reactor for the purification of metal containing effluents. *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress (IMPC2000)*. Rome, Italy July 23-27, 2000 Vol B, p B12b-9 à B12b-17.

**Bourrié, G. :** Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO<sub>2</sub> dans les eaux naturelles. *Sciences du sol*, n°3, p.141-159, 1976.

**BRGM,** Rapport BRE 94C002 R37838, Impact hydrochimique de l'exploitation de gisements de roches massives à concasser en Bretagne. Juillet 1994.

**Brookins, D.G. :** Eh-pH diagrams for geochemistry. *Springer-Verlag*, 176 p, 1988.

**Brunet, J.F.:** Drainages miniers acides – contraintes et remèdes – état des connaissances *BRGM/RP-50504-FR*, novembre 2000, 299 p

**Brodie, G.A.** : Treatment of acid drainage using constructed wetlands experiences of the Tennessee Valley Authority. *National Symposium on Mining, University of Kentucky, Lexington*, 14-18 May, 1990.

**Brodie, G.A., Hammer, D.A., Tomljanovich, D.A.** : An evaluation of substrate types in constructed wetlands acid drainage treatment systems. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation, Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Clément, B.** : Origine et répartition des tourbières de Bretagne. *Penn ar bed n°117, tourbières et bas-marais, Bulletin trimestriel de la société pour l'étude et la protection de la nature en Bretagne* 1984.

**Clément, B.** : Les conditions de vie dans les tourbières. *Penn ar bed n°117, tourbières et bas-marais, Bulletin trimestriel de la société pour l'étude et la protection de la nature en Bretagne* 1984.

**Cooper, P.F., Hobson, J.A.,** : Sewage treatment by reed bed systems: The present situation in the united kingdom. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.153-173, 1989.

**Couillard, D.,** : The use of peat in wastewater treatment. *Water research*, vol.28, n°6, p.1261-1274, 1994.

**Dietz, J.M., Unz, R.F.,** : Effects of a sphagnum peat on the quality of a synthetic acidic mine drainage. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Duchaufour** : Pédogénèse et classification, Tome 1. *MASSON*, 1977.

**Eger, P.** : Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: the importance of aerobic and anaerobic processes. *Water Sciences Technology*, Vol 29, n°4, p.249-256, 1994.

**Eger, P., Lapakko, K.** : Use of wetlands to remove nickel and copper from mine drainage. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.780-787, 1989

**Eger, P., Lapakko, K.** : Nickel and copper removal from mine drainage by a natural wetland. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Faulkner, S.P., Richardson, C.J.** : Physical and chemical characteristics of freshwater wetland soils. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.41-72, 1989.

**Fauque, G.D.**: Ecology of sulfate reducing bacteria. *Sulfate-reducing bacteria: Barton, L.L.*, p.217-235, 1995

**Fennessy, M.S., Mitsch, W.J.** : Treating coal mine drainage with an artificial wetland. *Research Journal WPCF*, vol 61, n°11/12, 1989.

**Gaillard, O.** : Caractérisation in situ des réservoirs en roches massives fracturées : Ecoulement, transport et acidification des eaux. *Thèse de l'Université de Poitiers, Ecole doctorale : Ingénierie chimique, biologique et géologique* . 6 mars 2001.

**George D.G., Davison, W.** : Managing the pH of an acid lake by adding phosphate fertiliser. *Acidic Mining Lakes: Geller W, Klapper H, Salomons W; Springer-Verlag*, p. 365-384, 1998

**Girts, M.A., Kleinmann, R.L.P.** : Constructed wetlands for treatment of acid mine drainage: a preliminary review. *National symposium on mining, Hydrology, Sedimentology, and Reclamation, University of Kentucky, Lexington, Kentucky*, 8-11 December, 1986.

**Guignard, C.** : Evolution de la qualité des eaux acides de carrières de roches massives au contact de terres humides. Etude de la matière organique des tourbières de Brennilis et Nort sur Erdre. *Rapport intermédiaire Université de Poitiers, UMR 6532, n° LHUP 0400*, avril 2000.

**Hammer, D.A., Bastian, R.K.** : Wetlands ecosystems: Natural Water Purifiers?. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.5-19, 1989.

**Harcourt, K., Coppin, N.** : Traitement des eaux acides par le processus de terres humides. *Journée technique SIM*, 4 Avril, 1996.

**Hedin, R.S., Hyman, D.M., Hammack, R.W.** : Implications of sulfate reduction and pyrite formation processes for water quality in a constructed wetland: preliminary observations.

*Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania, 19-21 April, 1988.*

**Hedin, R.S., Hammack, R.W., Hyman, D.M.** : Potential importance of sulfate reduction processes in wetlands constructed to treat mine drainage. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.508-514, 1989.

**Hedin, R.S.** : Environmental engineering forum: Long term effects of wetland treatment of mine drainage. *Journal of Environmental Engineering*, January 1996.

**Henrot, J., Wieder, R.K.** : Processes of iron and manganese retention in laboratory peat microcosms subjected to acid mine drainage. *Journal Environ.Quality*, vol 19, p.312-320, 1990.

**Hiel, M.T., Kerins, F.J.** : The Tracy wetlands: A case study of two passive mine drainage treatment systems in Montana. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania, 19-21 April, 1988.*

**Howard, E.A., Wildeman, T.R., Laudon, L.S., Machemer, S.D.** : Design considerations for the passive treatment of acid mine drainage. *Meeting, Canadian Land Reclamation Association / American Society for Surface Mining and Reclamation: A global perspective, Calgary, Alberta, Canada. August 27-31, 1989.*

**Johnson, D.B.** : Biological abatement of acid mine drainage: the role of acidophilic protzoa and other indigenous microflora. *Acidic Mining Lakes: Geller W, Klapper H, Salomons W; Springer-Verlag*, p. 285-302, 1998.

**Kadlec, R.H.** : Hydrologic factors in wetland water treatment. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.21-40, 1989.

**Karathanasis, A.D., Thompson, Y.L.** : Substrate effects on metal retention and speciation in simulated acid mine wetlands. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*, vol 51, p.421-429, 1993.

**Klapper, H., Friese, K., Scharf, B., Schimmele, M., Schultze, M.**: Ways of controlling acid by ecotechnology. *Acidic Mining Lakes: Geller W, Klapper H, Salomons W; Springer-Verlag*, p. 401-418, 1998.

**Kleinmann, R.L.P., Hedin, R.S., Nairn, R.W.** : Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed Wetlands. *Acidic Mining Lakes: Geller W, Klapper H, Salomons W; Springer-Verlag*, p. 303-320, 1998.

**Kleinmann, R.L.P.** : Approaches for restoration of strongly acidic mining lakes. *Acidic Mining Lakes: Geller W, Klapper H, Salomons W; Springer-Verlag*, p. 427-430, 1998.

**Kolbash, Romanoski**, : Windsor coal compagny wetland: an overview. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.788-793, 1989.

**Lapakko, K., Eger, P.** : Trace removal from stockpile drainage by peat. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Machemer, S.D., Reynolds, J.S., Laudon, L.S., Wildeman, T.R.**: Balance of S in constructed wetland built to treat acid mine drainage, Idaho Springs, Colorado, U.S.A. *Applied Geochemistry* Vol 8, pp 587-603, 1993.

**Mc Intire, P.E., Edenborn, H.M., Hammack, R.W.** : Incorporation of bacterial sulfate reduction into constructed wetlands for the treatment of acid and metal mine drainage. *National symposium on mining, University of Kentucky, Lexington, Kentucky*, May 14-18, 1990.

**Mc Millen, T.L., DeLeo, M.M., Colberg, P.J.S., Swoboda-Colberg, N., Smith, J.L.** : Constructed vertical flow aerated wetlands: manganese removal from acid mine drainage. *Effects of human-induced changes on hydrologic systems: American Water Resources Association*, June 1994.

**Nakamura, K.** : Biological metal removal from mine drainage. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Perry, A.O., Kleinmann, R.L.P.** : Terres humides artificielles établies pour le traitement des eaux acides de drainage des mines aux Etats Unis. *Les techniques, Mines et carrières*, Mars, 1994.

**Proust, J.** : Contribution à l'étude du traitement des eaux acides par les Terres Humides, cas de l'eau acide de la carrière de Gandouin. *DEA de chimie et microbiologie de l'eau, Universités de Nancy, Pau et Poitiers*, 1998.

**Ramade, F.** : Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. *Ediscience*, 1998.

**Rose, A.W., Cravotta, C.A.** : Geochemistry of coal mine drainage. *Coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania: www.infomine.com/technology/enviromine*, 1998.

**Samuel, D.E., Sencindiver, J.C., Rauch, H.W.** : Water and soil parameters affecting growth of cattails; pilot studies in West Virginia mines. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Sencindiver, J.C., Bhumbra, D.K.** : Effects of cattails (Typha) on metal removal from mine drainage. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Sigg, L., Stumm, W., Behra, P.** : Chimie des milieux aquatiques. *Masson*, 1992.

**Singer, P.C. Stumm, W.** : Acidic Mine Drainage: The rate determining step. *Science*, 167, pp 1121-1123, 1970.

**Spratt, A.K., Wieder, R.K.** : Growth responses and iron uptake in Sphagnum plants and their relation to acid mine drainage treatment. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Steiner, G.R., Freeman, R.J.** : Configuration and substrate design considerations for constructed wetlands wastewater treatment. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.363-377, 1989.

**Stillings, L.L., Gryta, J.J., Ronning, T.A.** : Iron and manganèse removal in a typha dominated wetland during ten months following its construction. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Tarutis, W.J., Unz, R.F.** : Iron and manganèse release in coal mine drainage wetland microcosms. *Wat. Sci.Tech*, vol.32, n°3, p.187-192, 1995.

**Turner, D., McCoy, D.** : Anoxic alkaline drain treatment system, a low cost acid mine drainage treatment alternative. *National Symposium on Mining, University of Kentucky, Lexington, May, 14-18, 1990.*

**Vannier, C.** : Impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne. *Les techniques, Mines et carrières*, Décembre, 1996

**Watson, J.T., Reed, S.C., Kadlec, R.H., Knight, R.L., Whitehouse, A.E.** : Performance expectations and loading rates for constructed wetlands. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.319-351, 1989.

**Watzlaf, G.R.** : Chemical stability of manganese and other metals in acid mine drainage sludge. *Proceedings of conference, Mine Drainage and Surface Mine Reclamation Pittsburgh, Pennsylvania*, 19-21 April, 1988.

**Wendt-Potthoff, K., Neu, T.R.** : Microbial processes for potential in situ remediation of acidic lakes. *Acidic Mining Lakes: Geller W, Klapper H, Salomons W; Springer-Verlag*, p. 269-284, 1998.

**Wieder, R.K., Linton, M.N., Heston, K.P.** : Laboratory mesocosm studies of Fe, Al, Mn, Mg dynamics in wetlands exposed to synthetic acid coal mine drainage. *Water, Air and soil pollution*, vol 51, p.181-196, 1990.

**Wieder, R.K.** : Ion input/output budgets for five wetlands constructed for acid coal mine drainage treatment. *Water, Air and soil pollution*, vol 71, p.231-270, 1993.

**Wieder, R.K.**: Diel changes in iron(III)/iron(II) in effluent from constructed acid mine drainage treatment wetlands. *Journal Environ.Qual.* vol 23, p.730-738, 1994.

**Wildeman, T.R., Laudon, L.S.** : Use of wetlands for treatment of environmental problems in mining: non coal mining applications. *Constructed wetlands for wastewater treatment: Hammer, D.*, p.221-231, 1989.

**Wojcik, M.**: Soil Contamination caused by discharge of a mine water. *Am. Soc.Agric.Eng.:* *Proceedings of conference on environmentally sound agriculture, Orlando, April 20-22, 1994*

**SITES INTERNET CONSULTÉS:**

**Enviromine:** <http://www.enviromine.com>

**Mend :** Mine Environment Neutral Drainage : <http://mend2000>

**Metalbio reduction :** Programme européen pour le développement de techniques utilisant l'activité des bactéries sulfate et métal-réductrices pour traiter les eaux souterraines et les sols pollués par des métaux et métalloïdes : <http://metalbio reduction.brgm.fr>

**Piramid :** programme européen de recherche sur les traitements passifs : <http://www.piramid.org>

## ANNEXES

**Annexe 1** : Fiche récapitulative des analyses de tourbe.

**Annexe 2** : Fiche technique des graviers calcaires de la carrière de Smarves (86)

**Annexe 3** : Fiche technique des graviers calcaires de la carrière de Liré (49)

## ANNEXE 1 : FICHE RECAPITULATIVE DES ANALYSES DE TOURBE.

Données fournies par la société des tourbières de France

	Unités	1995	1996	1997	1998
<b>pH H2O</b>		5,1	4,8	5,1	5,1
<b>pH KCl</b>		4,3	4,3	4,5	4,4
<b>Conductivité</b>	mS/cm	0,93	0,95	0,67	0,59
<b>N-NO3</b>	mg/l d'extrait	5,3	6,4	2	1,7
<b>P</b>	mg/l d'extrait	91	93	0	0
<b>SO4</b>	mg/l d'extrait	140	233	300	240
<b>N-NH4</b>	mg/l d'extrait	9,3	1,2	1	2,7
<b>K</b>	mg/l d'extrait	4,6	7,2	7,2	7,8
<b>Mg</b>	mg/l d'extrait	16	27	36	27
<b>Ca</b>	mg/l d'extrait	36	57	70	60
<b>Al morgan</b>	mg/l d'extrait	38	22,6	29	60
<b>Fe</b>	mg/l	1451	2032	2110	2418
<b>Porosité totale</b>	% volume	92,2	91,6	91,8	90,6
<b>M.O.</b>	% sec	67,2	67	69,4	69,4
<b>M.O.</b>	% brut	14,8	14,8	17,2	15,9

## ANNEXE 2 : FICHE TECHNIQUE DES GRAVIERS DE LA CARRIERE DE SMARVES (86)

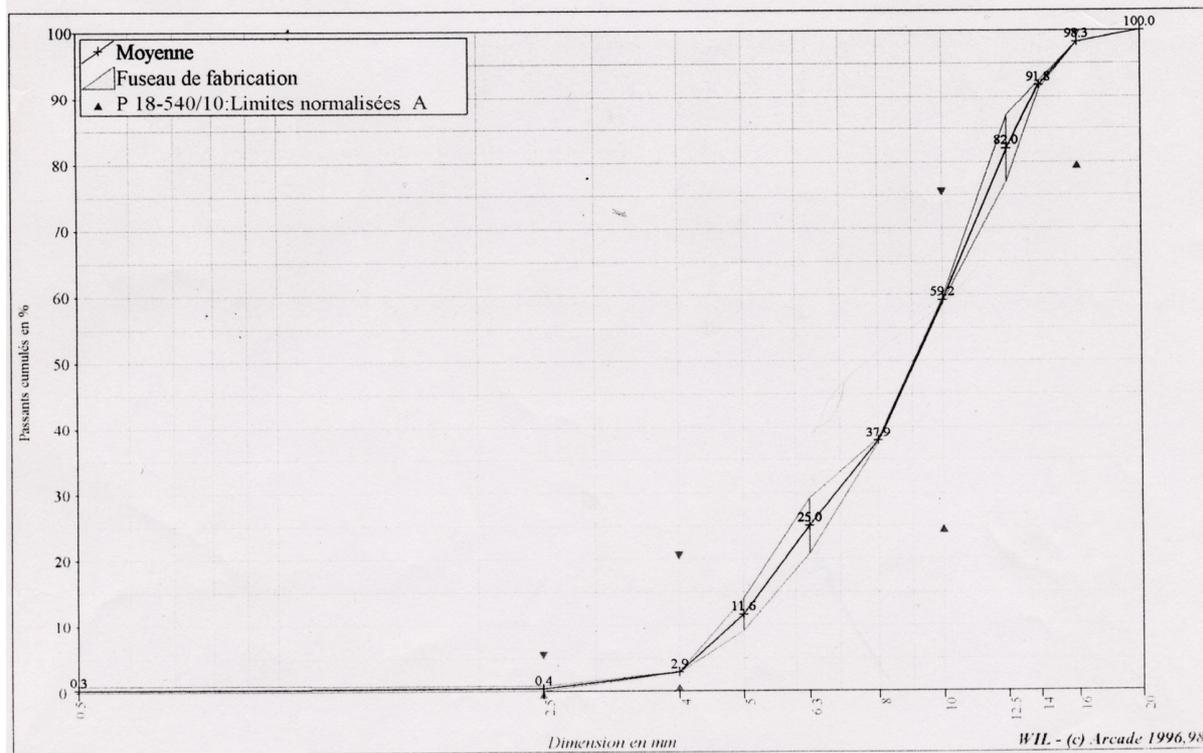
	<b>SMARVES</b> S.A.E. RAGONNEAU	<b>Fiche Technique de Produit</b> 15 derniers résultats du 01/06/1998 au 16/10/1998 <small>imprimé le 20 Octobre 1998</small>
---	------------------------------------	---

Produit : Gravillon 4 / 16 Smarves

S.A.E. RAGONNEAU

Classe granulaire	Partie normative												Classification	
	Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage												Limites normalisées A	
	Norme													
4 / 16	Norme P 18-540 Article 10													
	0.5	2.5	4	5	6.3	8	10	12.5	14	16	20	P	W	
Etendue e			14				35			14				
V.S.S.			5	20			75			99				
V.S.I.			0	1			25			80				
V.S.S.+U			6.00	25.00			87.00			100.00				
V.S.I.-U			0.00	0.00			13.00			75.00				

Partie informative													
Résultats de production du 17/09/1998 au 13/10/1998													
	0.5	2.5	4	5	6.3	8	10	12.5	14	16	20	P	W
Maximum	0.65	0.72	2.94	12.99	27.35	38.08	59.52	84.86	92.12	98.28	100.00		2.2
Xf+1.25 écart-types	0.90	0.80	2.96	14.06	29.17	38.24	59.60	87.07	92.41	98.28	100.00		2.9
Moyenne Xf	0.34	0.40	2.87	11.58	24.98	37.87	59.19	81.99	91.75	98.27	100.00	0.02	1.2
Xf-1.25 écart-types	0.00	0.00	2.77	9.11	20.78	37.51	58.78	76.90	91.10	98.27	100.00		0.0
Minimum	0.02	0.07	2.79	10.18	22.60	37.67	58.86	79.11	91.38	98.27	100.00		0.3
Ecart-type	0.45	0.33	0.08	1.98	3.36	0.29	0.33	4.07	0.52	0.01	0.00		1.32
Nombre de résultats	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2



Normes de référence		P 18-101 & P 18-541														
<b>PETROGRAPHIE - MINERALOGIE *</b>			P 18-557													
<b>Silix ou SiR</b>	<b>Quartz</b>	<b>Grès</b>	<b>Calcaire</b>	<b>Granitoides</b>	<b>R. Volcaniques</b>	<b>Autres</b>	<b>Mineurs</b>	% en nombre								
SiR : Silice réactive Pour les gravillons alluvionnaires, comptage sur lames minces (3 coupures)																
<b>CHIMIE *</b>																
<b>SiO2</b>	<b>Al2O3</b>	<b>Fe2O3</b>	<b>CaO</b>	<b>K2O</b>	<b>MgO</b>	<b>Na2O</b>	<b>P.F.</b>	<b>Total</b>								
26.35	0.57	0.83	34.9	0.24	4.09	0.04	32.38	99.40								
Analyses effectuées par fluorescence X exprimées en % massique																
<b>Méthode d'essai du LCPC n°37</b>																
<b>ALCALINS ACTIFS *</b>																
<b>K2O</b>			<b>Na2O</b>			<b>Na2O Equivalent</b>										
0.0024			0.0004			0.00198										
<b>CARACTERISTIQUES GENERALES *</b>																
<b>Exigences de la norme P 18-541</b>																
	Date de la dernière valeur (ou nombre)	Valeur Moyenne	S Ecart - Type	Vss Vsi Valeurs Spécifiées	U Incertitude	Conformité / exigences	Normes REF.									
Masse Volumique Réelle		2.59						P 18-554								
Absorption d'eau		1.52		5	0.5	oui		P 18-554								
Los Angelès	30/04/96	22.1		40	3	oui		P 18-573								
Sensibilité au Gel				50	5			P 18-593								
Homogénéité				95	5			P 18-571								
Sulfates SO3				0.15	0.05			EN 196-2								
Sulfates - Sulfures / S				0.4	0.05			P 18-582								
Sulfures : répartition, taille mm				2 mm				P 18-582								
Chlorures				0.06				P 18-583								
Eléments coquilliers				10	5			P 18-541								
Impuretés prohibées				0.1	0.02			P 18-541								
Propreté superficielle		1.1		3	0.5	oui		P 18-591								
Aplatissement		13.7	1.5	30	4	oui		P 18-561								
Qualif. / Alkali - réaction								P 18-542								
Si plus de 14 résultats, chaque valeur individuelle doit être inf. (ou sup.) à Vss (ou Vsi) ET la valeur moyenne doit être $\leq Vss - 1.25s$ (ou $\geq Vsi + 1.25s$ ) Si moins de 15 résultats, chaque valeur individuelle doit être $< Vss$ (ou $Vsi$ )																
<b>ECHANTILLONNAGE</b>						Normes d'échantillonnage :										
Echantillons prélevés sur <table style="display: inline-table; vertical-align: middle; margin-left: 20px;"> <tr> <td style="padding: 0 10px;">Front</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="padding: 0 10px;">Tapis</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td style="padding: 0 10px;">Stock</td> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td style="padding: 0 10px;">Autres</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> </table>						Front	<input type="checkbox"/>	Tapis	<input type="checkbox"/>	Stock	<input checked="" type="checkbox"/>	Autres	<input type="checkbox"/>	P 18-551 P 18-552 P 18-553 P 18-560		
Front	<input type="checkbox"/>	Tapis	<input type="checkbox"/>													
Stock	<input checked="" type="checkbox"/>	Autres	<input type="checkbox"/>													
* Données non contractuelles.																

### ANNEXE 3 : FICHE TECHNIQUE DES GRAVIERS CALCAIRES DE LA CARRIERE DE LIRE (49).

Les résultats, fournis par l'exploitant, sont issus d'une analyse réalisée par le LERM pour le compte de la société CHARIER.

Analyses et essais réalisés		Résultats
Soufre total en % de SO <sub>3</sub>		0,03
Sulfates en % de SO <sub>3</sub>		0,03
Chlorures (%)		0,001
matières organiques		néant
impuretés prohibées (%)		< 0,1
Alcalins actifs (%)	Na <sub>2</sub> O	0,001
	K <sub>2</sub> O	0,001
	Na <sub>2</sub> O éq**	0,002
SiO <sub>2</sub> total (%)		0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total (%)		0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total (%)		0,12
CaO total		55,2
MgO total		0,51
CaO soluble (%)		55,2
MgO soluble (%)		0,41
Pertes au feu (%)		43,2
Dolomite %		1,8

Le sable de Liré est essentiellement calcitique. Il ne renferme que de faibles teneurs en silice, en alumine, en magnésium et en fer qui peuvent être attribuées à la présence de faible quantité de dolomite, d'argile, de silice et d'oxydes ou d'hydroxydes de fer. Le calcul effectué à partir des teneurs en CaO et MgO solubles et des résultats de la thermogravimétrie indique que la teneur en dolomite est de 1,8 % et que le sable renferme 97,5 % de calcite.