

Réactivité des composés soufrés et de la matière organique dans les sédiments

Impacts sur leur gestion à terre

Emmanuel Vernus





1. Les sédiments, leur constitution et leur stabilité bio-physico-chimique
2. Modifications engendrées par le changement de milieu des sédiments gérés à terre
 1. Mise en évidence des phénomènes
 2. Retour d'expérience
3. Recommandations pour caractériser la réactivité des sédiments en vue de leur gestion à terre



Constitution et stabilité des sédiments

➤ Les sédiments, milieu complexe :

▷ Phase solide

- Particules minérales (sables, argiles, carbonates, composés soufrés, oxydes et hydroxydes métalliques, ...)
- Substances organiques (débris végétaux et animaux, microorganismes, apports anthropiques ...)

▷ Phase liquide

- Eau de mer ou eau douce
- Substances solubles (ions, matière organique dissoute d'origine naturelle ou anthropique)

▷ Phase gazeuse (air, COV, CO₂, CH₄, ...)

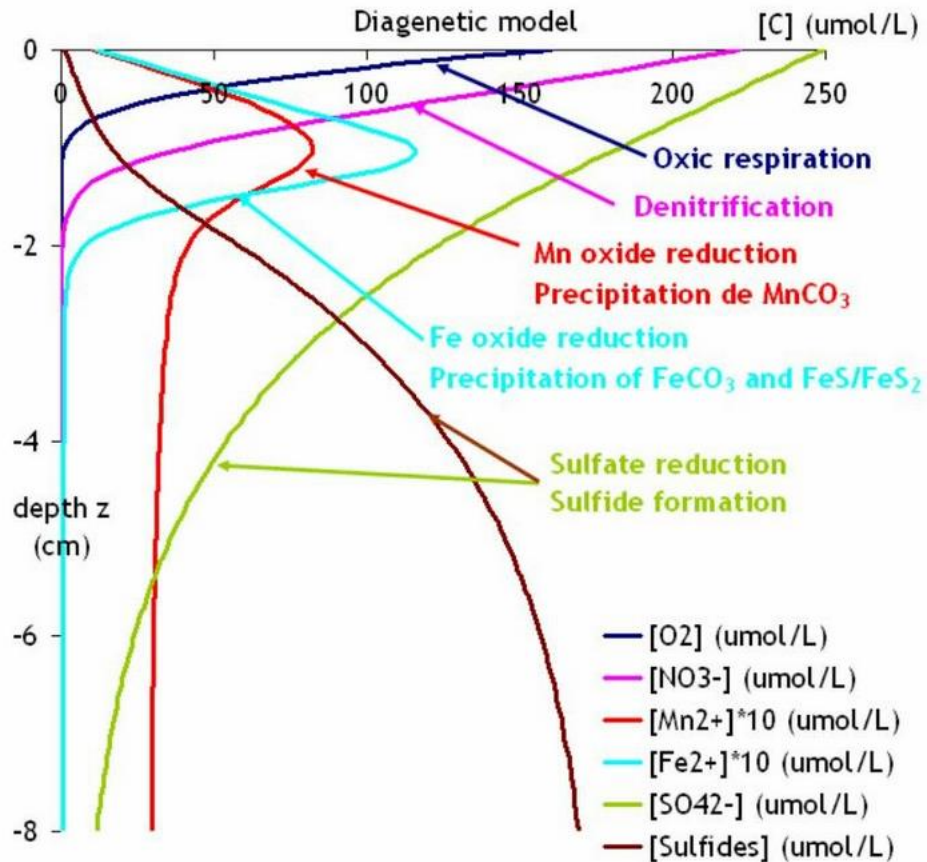
Etat physique dépendant de la granulométrie avec une cohésion apportée par les minéraux argileux et la matière organique résiduelle adsorbée au cours du processus de diagenèse précoce

➤ Les polluants inorganiques des sédiments, des associations multiples :

- ▷ Sels précipités (carbonates, Mn) ou co-précipités (calcite / Pb, Zn, Cd)
- ▷ Minéraux sulfurés (Fe, Zn, Hg, Cd, Pb, ...)
- ▷ Cations métalliques adsorbés sur des particules minérales (argiles, oxy- hydroxydes de fer, ...)
- ▷ Métaux complexés avec des composés organiques (Hg, Cu, Zn, Ni, Pb, ...)
- ▷ ...



Constitution et stabilité des sédiments



Diagenèse précoce :

- Dégradation biologique de matière organique
- Formation de minéraux stables

Dans les conditions physico-chimiques du milieu (Redox)



- Consommation d'oxygène limitant l'intensité des activités aérobies, favorisant les activités anaérobies
- Milieu réducteur favorable à la conversion de sulfates en sulfures



Relative stabilité dans les conditions physico-chimiques du dépôt sédimentaire

Modèle théorique de la diagenèse précoce. Concentration des indicateurs de

Damien A Devault

https://www.researchgate.net/figure/Modele-theorique-de-la-diagenese-precoce-Concentration-des-indicateurs-de_fig2_316696276



Changement de milieu des sédiments

➤ Gestion à terre : modifications majeures du contexte physico-chimique :

▷ Désaturation en eau, exposition à l'oxygène de l'air

- Oxydation biologique et physico-chimique des composés réduits (sulfures, ...)
- Réactivation de la biodégradation aérobie de matières organiques, jusque là incomplète

▷ Conséquences possibles :

- Production de sulfates et libération des cations associés aux sulfures (Fe, Zn, Hg, Cd, Pb, ...)
- Production d'acide associée à l'oxydation des sulfures, neutralisée par la dissolution des carbonates
- Libération des métaux précipités en carbonates (Mn, Pb, Zn, Cd, ...)
- Libération des métaux complexés à la matière organique (Hg, Cu, Zn, Ni, Pb, ...)

***Réactions ayant des cinétiques différentes, parfois lentes,
dépendantes des conditions d'exposition eau/air***



Ces conséquences n'apparaissent pas forcément lors de l'essai de lixiviation sur prélèvement après dépôt à terre



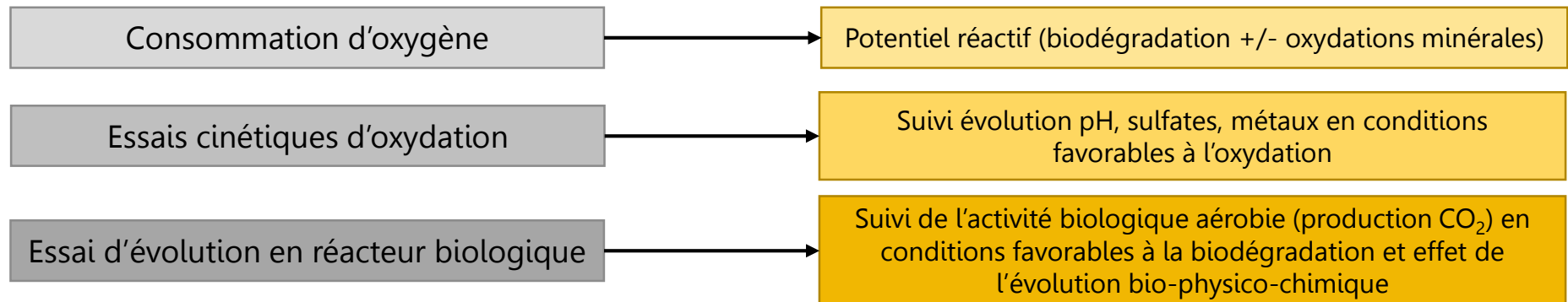
Changement de milieu des sédiments

➤ Mise en évidence des phénomènes :

▷ Caractérisations physico-chimiques :

- **Teneur en soufre à l'état réduit** (NF EN 15875) : méthode indirecte (S total – Sulfates totaux solubles dans l'acide) – Détermination du rapport potentiel acidifiant / neutralisant
- **Teneur en matière organique** : MOT (perte au feu NF EN 15935) 5%MS (marins), 7%MS (fluviaux) à 17,5%MS (urbains) ; COT sur brut (NF ISO 10694)
- **Teneur en éléments traces métalliques**

▷ Caractérisation de la réactivité :





Changement de milieu des sédiments

➤ Caractérisation de la consommation d'oxygène (réactivité biologique) :

- ▷ Mise en conditions « optimales de saturation »
- ▷ Suivi de la dépression engendrée par la consommation d'oxygène avec piégeage du CO_2 (NaOH)
- ▷ Durée standard 28j selon l'évolution de la consommation d'oxygène
- ▷ Peut être complété par une lixiviation finale pour corréler la consommation d'oxygène à l'évolution du relargage en polluants





Changement de milieu des sédiments

➤ Essais cinétiques d'oxydation :

- ▷ Mises en conditions optimales pour l'oxydation (alternance d'immersion et désaturation)
- ▷ Cycles de rinçages successifs, permet le suivi de la cinétique de relargage
- ▷ Durée autour de 6 semaines
- ▷ Comparaison du relargage cumulé à celui mesuré avant essai cinétique





Changement de milieu des sédiments

► Essai d'évolution en réacteur biologique:

- ▷ Volume 2 à 3L, excès d'air, humidité et température constantes, suivi CO_2
- ▷ Durée standard de 28j selon l'évolution de la production de CO_2
- ▷ La quantité de matière employée permet une batterie d'analyse importante pour comparaison avant/après (MOT, COT, teneur en sulfures, fraction lixiviables, ...)

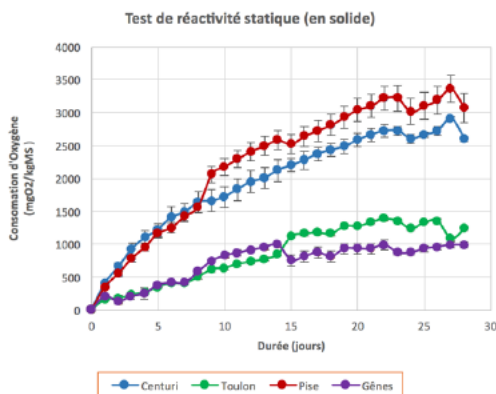




Retour d'expérience

➤ Sédiments marins –Interreg SEDITERRA (Zhan *et al.* 2018):

▷ Consommation d'O₂



Différents niveaux de
consommation d'O₂

Augmentation relargage
en sulfates (x 1,5 à x 3),
zinc (x2), ...

Fraction lixivable EN 12457-2

Pise (limon fin)	Avant essai	Après essai
Sulfates	8 590 mg/kg MS	13 000 mg/kg MS
Zinc	< 50 µg/kg MS	107 µg/kg MS



Zhan Q.*, Gautier M., Bayard R., Chatain V. (2018) Bio-physicochemical reactivity of marine sediments after dredging 19th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 19), Royat (France), December 3-6, 2018.

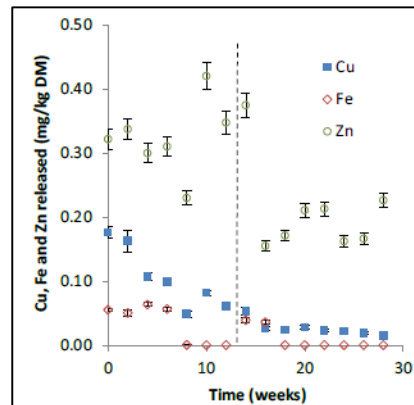
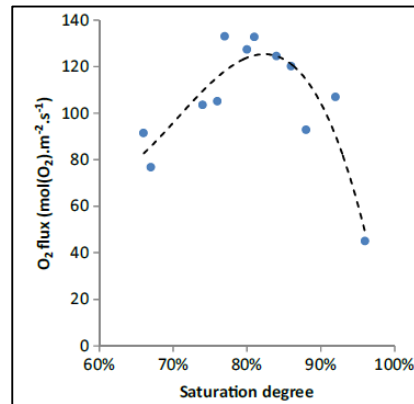
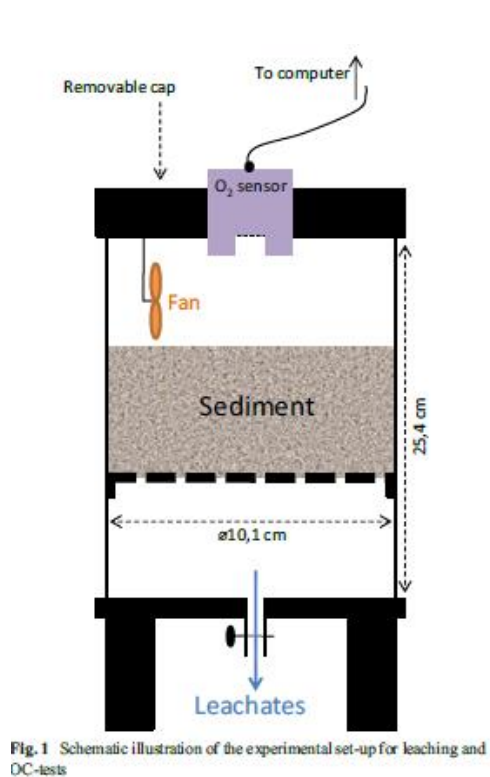
Zhan Q., Burstein L., Gautier M., Bayard R., Chatain V.* (2018) Réactivité biogéochimique de sédiments marins et fluviaux Salon POLLUTEC 2018, Dec 2018, Lyon, France



Retour d'expérience

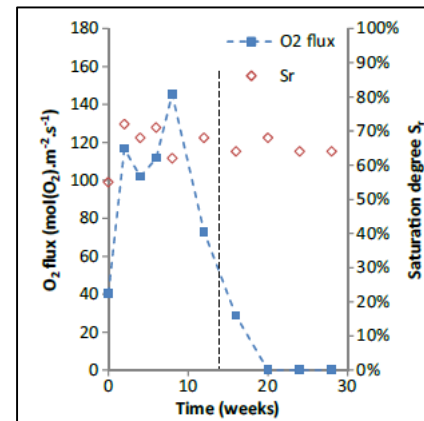
➤ Sédiments marins fortement contaminés (Couvidat *et al.* 2015) :

▷ Dispositif expérimental issu de travaux sur les déchets miniers



Conditions optimales de réactivité :

Entre 60% et 90% de saturation en eau (présence simultanée d'air et d'eau au contact des phases réactives)
Dépendant de la typologie !



Consommation d'oxygène

Importante sur 12 semaines, puis inhibition de l'oxydation

Comportement des ETM

Le Cu et Zn semblent associés aux phases sulfurées, ils sont d'abord mobilisés par oxydation puis par la dissolution de la matière organique



Conclusions - Recommandations

- La gestion à terre de sédiments est susceptible de provoquer des phénomènes de relargage plus ou moins différé du fait de
 - ▷ La présence d'ETM associés à des phases porteuses sensibles à l'oxydation (sulfures et/ou matière organique)
 - ▷ L'exposition des sédiments dans des conditions plus ou moins proches des conditions optimales d'oxydation (60% à 90% de saturation en eau)
- Il est possible d'anticiper ce risque par
 - ▷ Des analyses (ETM, Soufre réduit, Matière organique totale, phases neutralisantes)
 - ▷ Des essais en laboratoire permettant de caractériser la réactivité des sédiments et les conséquences de leur évolution
- Il convient de
 - ▷ Maintenir les sédiments sous eau s'ils doivent être stockés avant caractérisation
 - ▷ Caractériser a minima la teneur en soufre oxydable et la teneur en matière organique, puis si nécessaire, de caractériser leur réactivité en laboratoire et la conséquence sur le relargage des sédiments
 - ▷ Identifier les voies possibles de valorisation en tenant compte des conséquences de l'évolution du relargage des sédiments

Emmanuel VERNUS
Directeur technique
Mobile (+33)6 24 52 25 16
Fixe (+33)4 72 43 71 18
Bâtiment Suzanne Mériaux
12 Avenue des arts
69621 Villeurbanne Cedex

Merci pour votre attention

emmanuel.vernus@provademse.com





PROVADÉMSE

Développement des écotechnologies

