



N°d'ordre NNT : 2022LYSEI046

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

**Discipline de doctorat** : Environnement

Soutenue publiquement le 30/05/2022, par :  
**Maxime Brandely**

---

**Comportement des éléments traces  
métalliques dans des terres excavées  
entreposées en Installation de Stockage de  
Déchets Inertes : caractérisation du terme  
source et évaluation de la pérennité d'un  
traitement par stabilisation chimique**

---

Devant le jury composé de :

Van Hullebusch, Éric	Professeur - Institut de Physique du Globe de Paris	Rapporteur
Courtin, Alexandra	Professeure - Université Paris-Sud	Rapporteuse
De Windt, Laurent	Directeur de recherche - MINES ParisTech	Examineur
Perrodin, Yves	Directeur de recherche - ENTPE	Examineur
Le Forestier, Lydie	Maitre de conférences - ISTO	Examinatrice
Gourdon, Rémy	Professeur des Universités - INSA-LYON	Directeur de thèse
Coussy, Samuel	Docteur - BRGM	Co-encadrant
Blanc-Biscarat, Denise	Maitre de conférences - INSA-LYON	Co-encadrante

**Membre invité :**

Blanck, Gaëtan	Docteur - Bouygues Travaux Publics	Encadrant industriel
----------------	------------------------------------	----------------------



## Département FEDORA – INSA Lyon – Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<b><u>CHIMIE DE LYON</u></b> <a href="https://www.edchimie-lyon.fr">https://www.edchimie-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	<b>M. Stéphane DANIELE</b> C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne <b>directeur@edchimie-lyon.fr</b>
<b>E.E.A.</b>	<b><u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u></b> <a href="https://edeea.universite-lyon.fr">https://edeea.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	<b>M. Philippe DELACHARTRE</b> INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 <b>philippe.delachartre@insa-lyon.fr</b>
<b>E2M2</b>	<b><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u></b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	<b>Mme Sandrine CHARLES</b> Université Claude Bernard Lyon 1 UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX <b>sandrine.charles@univ-lyon1.fr</b>
<b>EDISS</b>	<b><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u></b> <a href="http://ediss.universite-lyon.fr">http://ediss.universite-lyon.fr</a> Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	<b>Mme Sylvie RICARD-BLUM</b> Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 <b>sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</b>
<b>INFOMATHS</b>	<b><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u></b> <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	<b>M. Hamamache KHEDDOUCI</b> Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 <b>hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr</b>
<b>Matériaux</b>	<b><u>MATÉRIAUX DE LYON</u></b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a> Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	<b>M. Stéphane BENAYOUN</b> Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 <b>stephane.benayoun@ec-lyon.fr</b>
<b>MEGA</b>	<b><u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></b> <a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a> Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	<b>M. Jocelyn BONJOUR</b> INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX <b>jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</b>
<b>ScSo</b>	<b><u>ScSo*</u></b> <a href="https://edsciencessociales.universite-lyon.fr">https://edsciencessociales.universite-lyon.fr</a> Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	<b>M. Christian MONTES</b> Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 <b>christian.montes@univ-lyon2.fr</b>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



*« J'appelle pas ça voler, j'appelle ça  
tomber avec panache ! »*



# Remerciements

---

C'est donc à mon tour d'écrire cette petite parenthèse de « liberté » afin de remercier les personnes ayant participé de (très) près ou de (très) loin à la réalisation de ces travaux.

Je vais commencer par remercier Mme Alexandra Courtin et M. Eric van Hullebusch d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et de se plier au jeu des rapports. Merci également à Mme Lydie Le Forestier, M. Laurent De Windt et M. Yves Perrodin de compléter ce jury en tant qu'examineur.rice.s.

Vient naturellement le tour de l'encadrement scientifique de mes travaux à qui je souhaiterais adresser mes remerciements les plus sincères. Samuel, pour ton soutien dès la longue attente administrative pour démarrer la thèse jusqu'aux ultimes corrections de ce manuscrit, merci ! Malgré mon départ pour Lyon, tu as su rester disponible en toutes circonstances. Faisons simple pour que ce soit clair, sans toi, j'aurais lâché. Merci aussi à l'encadrement lyonnais, Denise et Rémy, d'avoir accepté de prendre part à ce projet et d'y avoir investi du temps et de la matière grise. Enfin, merci au financeur de cette thèse, Bouygues TP, et à l'encadrement industriel repris haut la main par Gaëtan en cours de route.

Entre mon passage à Orléans et la fin de ma thèse à Lyon, les rencontres ont été nombreuses et de qualité supérieure. Merci à l'ensemble de l'équipe 3SP du BRGM d'Orléans pour l'accueil et les (nombreux) moments de convivialité d'une époque qui semble tellement lointaine (entre déménagements de bureau furtifs et virus...). Pour moi qui ne connaissait rien au domaine des sites et sols pollués, c'était un plaisir de voir, en marge de ma thèse, la pluralité des sujets traités par cette équipe. Un grand merci également aux équipes des laboratoires expérimentaux et d'analyses du BRGM sans qui ce manuscrit serait bien plus court (faut-il vraiment les remercier alors ?). En particulier, merci à Dominique et Stéphane au G1 ; Thibault, Elodie et Céline au A3 ; Raphaël au A4 ; Cédric et Nicolas au A2. Enfin, merci aux personnes ayant fait de ce séjour prolongé à Orléans un moment plus agréable que prévu, entre dix fûts et guinguettes : Safae, Charles, Nicolas, Romain, Cécile, Maxime et les autres.

On peut maintenant passer tranquillement à l'aventure lyonnaise où mon travail solitaire de modélisateur et une pandémie mondiale ne m'ont pas empêché de constater combien il fait bon vivre au laboratoire DEEP. Là encore, merci aux équipes pour leur accueil et leur disponibilité à toutes épreuves. Ces deux années au laboratoire auront été entrecoupées de longue période de télétravail mais le peu de temps passé en présentiel m'a permis de voir combien il était agréable de partager les hauts (mais aussi les bas) de la thèse avec des personnes vivant les mêmes états. Merci donc aux doctorants (et assimilés) du labo et en particulier à Kevin, Julie, Helen, Anaëlle, Manon, Amin, Violetta

et Basile. Je vais terminer en parlant du bureau 130. Partis de rien (ou pas grand-chose), nous voilà plus nombreux qu'il n'y a de tables... de chaises... d'écrans... ou de claviers. C'était un grand plaisir de partager cette salle avec vous tous et de constater la prise de pouvoir tardive de l'Amérique du Sud !

Même si le terme d'études ne se prête pas vraiment à la thèse, force est de constater que les miennes s'arrêtent ici. Un rapide (et nostalgique) regard en arrière et je me rends compte à quel point j'ai eu la chance de rencontrer, tout au long de mon parcours, des amis qui, ne leur en déplaisent, ont contribué de façon significative à ce travail. La CPI c'est l'école de la vie, alors merci à tous pour m'avoir accepté dans votre cursus d'apprentissage, David, Robin, Mélanie, Anaïs, Agathe, Soizic, Koko et Charlotte.

Que dire des années qui ont suivi... Il y aurait largement de quoi écrire une thèse sur notre Pokécrew. Voir l'aggrandissement de cette famille signifie énormément pour moi, alors merci à tous pour votre soutien, votre festivité et votre harmonie : Brochot, Varotty, Butta, Marmelou, Mena, Clemousse, Dioul, VCC, Féfou, Marion, Anaïs, Ségo, Pipi, Vincent, Guigui, Estelle, Marti, Mimiche et Lou.

De uma família para outra, tá na hora de agradecer a família Barroso Gago pelo acolhimento no Rio e pela confiança que eles tiveram. Obrigado Marcos, Elianne, Mariana mas sobretudo Jojo e Pepe ; com vocês, descobri a felicidade e o orgulho de ter sobrinhos gentils, inteligentes e lindos.

Puis bon, il y a la famille que l'on ne choisi pas. En d'autres circonstances cette phrase aurait été suivie de pas mal d'ironie et de sarcasmes mais, puisque le rendez-vous est propice au sérieux, je vais dire ce que je pense vraiment. Depuis le plus loin dont je me souviens, il n'y a pas un seul moment où je ne me suis pas senti soutenu. Merci, car aujourd'hui je suis certain que ce soutien se traduit dans ma vie et dans mon travail. Il s'est manifesté de façon différente chez chacun d'entre vous : Florent dans ces jeux de couloirs, François dans ce(s) but(s) contre ton camp à la 93<sup>ème</sup>, Papou et Mamou dans ces mercredis après-midi, Mamou dans toutes ces pêches épluchées, Camille dans cette éducation stricte au milieu des peluches (je sais ce que je te dois), Papa dans tous mes projets, Maman dans tous ton amour. J'ai déjà eu l'occasion de le dire, mais que c'est réconfortant de savoir d'où l'on vient quand on ne sait pas où l'on va.

Pour finir il y a la famille que l'on se fabrique, celle avec qui on voit l'avenir. C'est avec celle-là que je vais terminer. Lulu, j'ai vérifié et je ne peux pas te mettre en co-auteur de la thèse. Pourtant, je ne pourrais jamais insister assez sur le fait que je n'y serais tout simplement pas arrivé sans toi. Je pense qu'un bon moyen de conclure serait de te dire que je trouve assez incroyable et inespéré de pouvoir faire partie de ta vie et de partager, tous les jours, ton réveil, ton petit déjeuner, ta maison, ta joie de vivre, ton humour, ta gentillesse, ta famille, ta Naboo, ton amour. Pour rester dans le thème, ao infinito e além !



# Résumé

---

Des bouleversements en matière de gestion des déchets sont attendus dans le sillage de projets producteurs de volume importants de déblais comme le Grand Paris Express (GPE). Selon le code de l'environnement, les terres excavées acquièrent le statut de déchets dès lors qu'elles quittent leur site d'origine. À ce titre, leur évacuation en Installation de Stockage de Déchets est liée à leur potentiel de relargage vis-à-vis de plusieurs paramètres chimiques. Dans le cadre du GPE, des enrichissements naturels en certains Eléments Traces Métalliques (ETM) comme le Molybdène (Mo) ou le Sélénium (Se) ont été constatés dans différentes formations géologiques. Dans cette thèse, la mise en œuvre d'un traitement par stabilisation chimique pour diminuer les fortes mobilités associées est envisagée afin d'obtenir le reclassement en Installations de Stockage de Déchets Inertes de terres excavées naturelles initialement non inertes. La validation d'une telle solution passe par (i) une caractérisation des terres excavées brutes, (ii) la sélection d'un stabilisant et (iii) l'identification des mécanismes d'immobilisation et l'obtention de garantie sur leur efficacité à long terme.

Différentes terres excavées, brutes et stabilisées par ajout de fer zéro valent ( $\text{Fe}^0$ ), ont été soumises à des lixiviations avec dépendance au pH et à des protocoles de vieillissement accélérés. Les données expérimentales ont été exploitées par modélisation géochimique (PHREEQC) et hydrodispersive respectivement. Ce type de méthodologie, jamais appliquée à des terres naturelles présentant de faibles niveaux de contamination en ETM, a permis de définir la distribution du Mo et du Se au sein des matériaux et d'expliquer les changements de réactivité liés à l'ajout de  $\text{Fe}^0$ . Le modèle géochimique a identifié la complexation à la surface d'(hydr-)oxydes de fer comme mécanisme d'immobilisation prépondérant dans le cas du Mo tandis que des résultats incertains pour le Se suggèrent l'intervention complémentaire d'autres phénomènes. Le vieillissement artificiel des terres a montré une résistance des associations formées après ajout de  $\text{Fe}^0$  pouvant témoigner de la présence d'autres mécanismes de rétention réputés plus stables. L'efficacité sur le long terme de la stabilisation va principalement dépendre de la spéciation initiale des ETM et des conditions de stockage. Notre travail a permis de faire de la stabilisation chimique une solution crédible pour le traitement de terres naturelles en vue du désengorgement des filières d'évacuation. Il paraît toutefois difficile de s'affranchir d'une étude de cas (souvent longue et coûteuse) tant l'efficacité de la stabilisation dépend de nombreux facteurs.

**Mot clés :** terres excavées, molybdène, sélénium, spéciation, stabilisation chimique, mécanismes d'immobilisation, vieillissement accéléré, modélisation géochimique

# Abstract

---

Upheavals are expected regarding wastes managements in the wake of projects generating ever more excavation materials such as the Grand Paris Express (GPE). According to the French environmental code, excavated rocks and soils have to be considered as wastes as soon as they leave their excavation site. As such, their disposal in waste landfills is related to their leaching potential regarding several chemical parameters. In the GPE, enrichments in some Trace Elements (TE) like Molybdenum (Mo) or Selenium (Se) were acknowledged in various geological formation. In this thesis, application of chemical stabilization to reduce the associated high mobility has been foreseen in order to obtain the reclassification in Inert Waste Landfill (IWL) of materials initially not considered as inert. Validation of such a technic needs to go through (i) the characterization of raw excavated rocks and soils, (ii) the selection of a stabilizing agent and (iii) the identification of immobilizing mechanisms and the obtainment of guarantees about their long-term efficiency.

Various excavated earths, raw and stabilized with zero valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) have undergone pH dependence leaching tests and artificial ageing protocols. The experimental data have been simulated by geochemical (PHREEQC) and hydrodispersive modelling respectively. Such a methodology, never applied on excavated rocks and soils presenting only low levels of natural contamination, has allowed defining accurately Mo and Se initial distribution in the solid bulks as well as explaining reactivity changes following  $\text{Fe}^0$  addition. For Mo, complexation at iron (hydr-)oxides surfaces has been identified as the main immobilizing mechanism. In the case of Se, less decided results suggested the occurrence of concomitant phenomena. Artificial ageing experiments have shown a good resilience of associations formed after  $\text{Fe}^0$  addition, which could be witnessing the occurrence of other mechanisms deemed to be more stable. Long-term efficiency of stabilization will mainly depend on initial TE speciation and storage conditions. This work has made chemical stabilization a plausible solution for the treatment of naturally contaminated earths to reduce congestion of disposal chains. Yet, it might be difficult to avoid long and expensive feasibility studies given that stabilization efficiency has been shown to be strongly case dependent.

**Keywords:** excavated rocks and soils, molybdenum, selenium, speciation, chemical stabilization, immobilization mechanisms, artificial ageing, geochemical modelling

# Communications

---

## Articles scientifiques publiés dans une revue à comité de lecture

Brandely, M., Coussy, S., Blanc-Biscarat, D., Gourdon, R., 2022. Assessment of Molybdenum and Antimony speciation in excavated rocks and soils from the Parisian basin using mineralogical and chemical analyses coupled to geochemical modelling. *Applied Geochemistry* 136, 105129. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105129>

## Communication Orale

Maxime Brandely, Samuel Coussy, Denise Blanc-Biscarat, Rémy Gourdon, Tangi Le Borgne. Impact of ageing on the leaching behavior of a calcareous sample excavated from Grand Paris Express construction sites and naturally contaminated in Molybdenum and Selenium. EGU General Assembly 2020, May 2020, Vienne, Austria. (10.5194/egusphere-egu2020-17973)

Maxime Brandely, Samuel Coussy, Denise Blanc-Biscarat, Rémy Gourdon, Tangi Le Borgne. Long-term behavior of trace elements in excavated earths naturally contaminated in Molybdenum and Selenium after stabilization. 20<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET), October 2020, Seoul, Korea



# Liste des abréviations

Français	Signification	Anglais
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie	-
ANDRA	Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs	-
BRGM	Bureau de Recherche Géologique et Minière	-
-	Citrate Buffered Dithionite	CBD
-	Charge Distribution Multi Site Complexation	CD-MUSIC
CEC	Capacité d'Échange Cationique	CEC
COT	Carbone Organique Total	TOC
CP	Ciment Portland	PC
-	Calcium SulfoAluminate	CSA
-	Calcium Silicate Hydrate	CSH
DEEP	Déchet Eau Environnement Pollution	-
DRX	Diffraction des Rayons X	XRD
ETM	Éléments Traces Métalliques	TE
Fe <sup>0</sup>	Fer Zéro Valent	Fe <sup>0</sup>
Fluo-X	Fluorescence des Rayons-X	XRF
GPE	Grand Paris Express	-
-	Generalized Two Layer Model	GTLM
Hfo	(Hydr-)oxides de fer	Hfo
-	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	ICP-MS
-	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	ICP-OES
FI	Force Ionique	IS
ISD	Installation de Stockage de Déchets	WL
ISDD	Installation de Stockage de Déchets Dangereux	HWL
ISDI	Installation de Stockage de Déchets Inertes	IWL
ISDND	Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux	NHWL
LD	Limite de Détection	DL
LEEL	Laboratoire d'Étude des Éléments Légers	-
LQ	Limite de Quantification	QL
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	SEM
MO	Matière Organique	OM
MSE	MicroSonde Electronique	EPMA
OMS	Organisation Mondiale de la Santé	WHO
pH <sub>PCN</sub>	pH de Point de Charge Nulle	pH <sub>PZC</sub>

<b>Français</b>	<b>Signification</b>	<b>Anglais</b>
-	Particle Induced X-ray Emission	PIXE
-	Point Of Compliance	POC
ppm	partie par million	ppm
-	Rutherford Backscattering Spectroscopy	RBS
R <sub>L/S</sub>	Rapport Liquide/Solide	R <sub>L/S</sub>
-	Root Mean Square Error	RMSE
-	Region Of Interest	ROI
-	Standardized Batch Leaching Test	SBLT
SGP	Société du grand Paris	-
-	Specific ion Interaction Theory	SIT
S <sub>n</sub>	Surface Réactive	RSA
-	Surface spécifique	SSA
-	Slurry treatment Plant	STP
-	Tunnel Boring Machine	TBM
-	Total Content Analysis	TCA
-	Transition State Theory	TST
-	Upper Crust Continental	UCC
-	United States Geological Survey	USGS
ZNS	Zone Non Saturée	NSZ
ZS	Zone Saturée	SZ

# Tables des Matières

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>7</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>9</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>10</b>
<b>Communications</b> .....	<b>11</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>13</b>
<b>Tables des Matières</b> .....	<b>15</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>17</b>
<b>Première Partie</b> .....	<b>23</b>
Chapitre 1.    État de l’art .....	25
1.1.    Introduction.....	27
1.2.    Les éléments traces métalliques .....	27
1.3.    Stabilisation chimique des terres excavées.....	44
1.4.    Techniques d’investigation de la spéciation des ETM.....	64
Objectifs de Recherche.....	79
Chapitre 2.    Matériels et Méthodes.....	81
2.1.    Introduction.....	83
2.2.    Terres excavées .....	84
2.3.    Etudes en laboratoire .....	89
2.4.    Modélisation.....	93
À Retenir .....	103
<b>Deuxième Partie</b> .....	<b>105</b>
Préambule .....	107
Chapitre 3.    Assessment of Molybdenum and Antimony speciation in excavated rocks and soils from the Parisian basin using mineralogical and chemical analyses coupled to geochemical modelling .....	109
3.1.    Introduction.....	111
3.2.    Materials and methods .....	114
3.3.    Results and discussion.....	122
3.4.    Conclusion .....	136
Chapitre 4.    Selenium speciation and mobility in excavated rocks and soils from the Parisian basin .....	137
4.1.    Introduction.....	139
4.2.    Material and Methods.....	141
4.3.    Results and discussions.....	148
4.4.    Conclusion .....	160

À retenir .....	161
<b>Troisième Partie .....</b>	<b>163</b>
Préambule .....	165
Chapitre 5. Influence of the composition of rocks and soils excavated from the Parisian basin on the performance of various stabilizing treatments aiming to reduce Selenium, Molybdenum, Sulfates and Fluorides mobility.....	167
5.1. Introduction.....	169
5.2. Material and methods.....	172
5.3. Results .....	176
5.4. Discussion .....	182
5.5. Conclusion .....	187
À retenir .....	189
<b>Quatrième Partie.....</b>	<b>191</b>
Préambule .....	193
Chapitre 6. Identification of Molybdenum and Selenium immobilization mechanisms in naturally contaminated excavated rocks and soils stabilized with zero valent iron .....	195
6.1. Introduction.....	197
6.2. Materials and methods .....	199
6.3. Results and discussions .....	205
6.4. Conclusion .....	219
Chapitre 7. Mitigation of Molybdenum and Selenium leachability from naturally contaminated excavated rocks and soils using Zero Valent Iron: evidences for immobilization mechanisms resilience under strongly altering conditions and modelling of the impact on groundwater quality in a storage scenario .....	221
7.1. Introduction.....	223
7.2. Material and methods.....	226
7.3. Results and Discussion.....	232
7.4. Conclusion .....	245
À retenir .....	247
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>249</b>
Synthèse générale de l'étude .....	249
Perspectives.....	252
<b>Références bibliographique .....</b>	<b>255</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>279</b>



# Introduction générale

Les projets de développement du territoire sont de plus en plus nombreux et de plus en plus ambitieux à travers le monde. Partout, leur impact sur l'environnement est largement scruté, entraînant une évolution constante de la réglementation associée à ces travaux. Parmi les nombreux défis environnementaux engendrés par de tels projets, **la gestion des terres excavées** figure en bonne place. Ces déblais sont mis au jour dans tous types de chantiers (*e.g.* travaux routiers, terrassements, travaux souterrains, *etc.*) et sont simplement définis comme les matériaux du sol extraits de la terre (NF EN ISO 11074, 2015). La nature de ces terres excavées va varier en fonction du type de chantier avec, par exemple, l'extraction majoritaire de matériaux issus de formations géologiques naturelles dans le cas de travaux souterrains ou de remblais hétérogènes apportés au fil des ans dans le cas de travaux de bâtiment en zone urbaine. En France, les terres excavées représentaient, en 2014, plus de 50 % des 228 M de tonnes de déchets du secteur du Bâtiment et des Travaux Publics (BTP) qui, elles-mêmes, représentaient 70 % du volume total de déchets générés sur le plan national (Figure a).

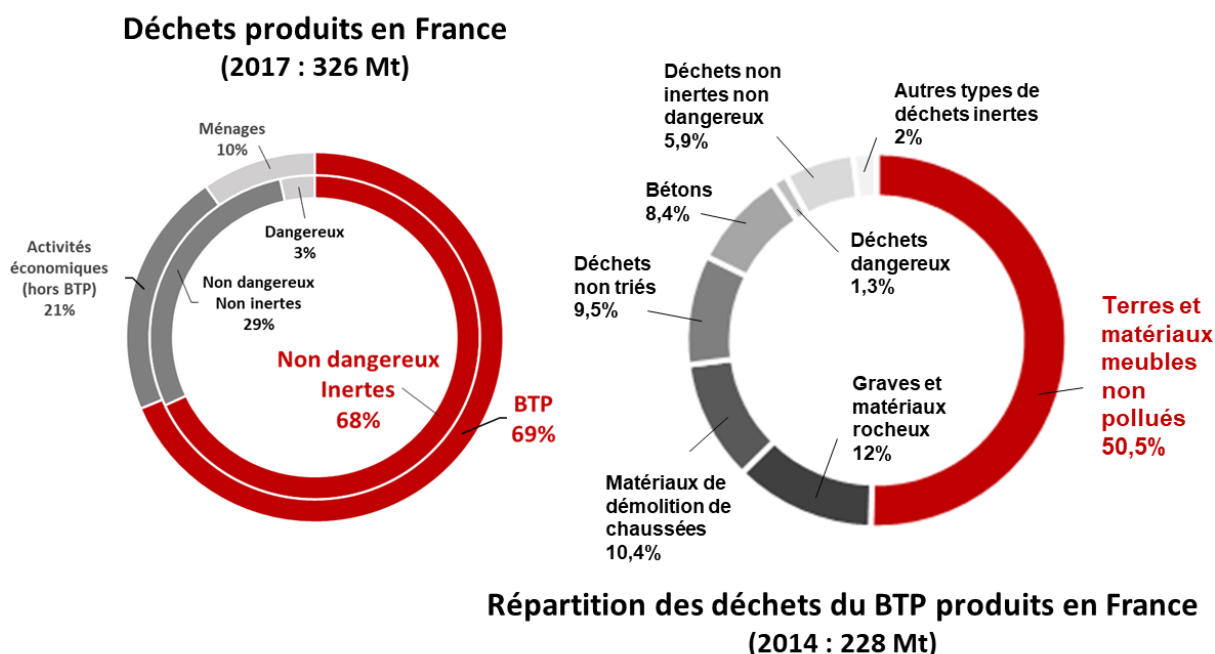


Figure a: Etat des lieux de la part de la production des terres excavées par rapport à la quantité totale de déchets générés en France (source : Service de l'Observation Et des Statistiques - SOES, 2017 ; Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie - ADEME, 2020)

Déjà impressionnants, ces chiffres peuvent être amenés à augmenter significativement sur des périodes réduites dans le sillage de projets de développement du territoire tel que celui du Grand Paris Express (GPE). L'objectif de ce « chantier du siècle » est de décentraliser le réseau de transport publics en région Ile de France en créant 200 km de nouvelles lignes principalement souterraines (autant que le métro actuel) et 68 gares. Lorsque l'on sait que la création d'un kilomètre de tunnel ferroviaire va générer en moyenne 160 000 tonnes de déblais, on comprend vite que les nombreux tunneliers opérant dans le cadre du GPE (jusqu'à 21 en simultané) vont participer à l'excavation d'une quantité exceptionnelle de déblais. Selon les projections de la Société du Grand Paris (SGP), **la masse totale de terres à excaver s'élèverait à environ 45 M de tonnes**, réparties sur les 10 années de travaux (SGP, 2017b). À titre de comparaison, en 2010, la production de déblais inertes du secteur des Travaux Publics était estimée à 15,7 M de tonnes en région Île de France (PREDEC, 2015).

Si les autorités incitent fortement au recyclage de ces matériaux, celui-ci est encore limité par certains facteurs (*e.g.* définition des responsabilités, difficultés logistiques, incertitudes sur la qualité des matériaux recyclés, *etc.*) si bien que la majeure partie est toujours stockée dans des Installations de Stockage de Déchets (ISD ; Hale et al., 2021 ; Llatas C., 2011). Dans ce contexte, c'est alors la nature des terres concernées qui peut poser problème. En effet, **la gestion de ces terres**, qu'elles soient polluées ou non, rentre dans le cadre de la **législation applicables aux déchets** dès lors que les terres quittent le site de leur excavation (OJEC, 2008). À ce titre, leur évacuation vers l'une des différentes classes d'ISD est soumise à une procédure d'acceptation préalable définie par la décision européenne 2003/33/CE (OJEC, 2003) qui requiert la réalisation d'essais de lixiviation normés (NF EN 12457-2, 2002). **Le devenir des terres excavées est donc lié au potentiel de relargage de certains paramètres chimiques plutôt qu'aux teneurs totales correspondantes**. Ces mesures de contrôles ont été instaurées pour limiter le risque de transfert de contaminants depuis le lot de terres excavées vers la zone non saturée, puis vers les nappes phréatiques, pouvant causer une éventuelle dégradation de la qualité des ressources en eau (van der Sloot and Dijkstra, 2004). Ce sont donc bien les actions d'excavation, puis de stockage des terres qui représentent le principal problème étant donné que l'équilibre relatif de différents paramètres chimiques est alors susceptible d'être perturbé par des phénomènes variés (*e.g.* exposition aux précipitations, érosion, changement de température, *etc.*). Pour chaque paramètre chimique contrôlé par la réglementation européenne, **des valeurs seuils de concentrations mesurées dans les éluats de lixiviation** ont donc été fixées dans l'Annexe II de la décision 2003/33/CE (transposée dans la législation française par l'arrêté ministériel du 12 décembre 2014; JORF, 2014). Ces valeurs correspondent aux critères à respecter pour l'acceptation des terres dans chaque classe d'ISD. Celles-ci sont historiquement au nombre de 3, à savoir les Installations de Stockage de Déchets Dangereux (ISDD), Non-Dangereux (ISDND) et Inertes (ISDI). Elles diffèrent les

unes des autres de par les mesures de protection et de suivi associées au stockage des déchets et, par conséquent, de par le coût lié à la prise en charge des déchets dans chacune d'entre elles. Dans le cadre du GPE, il apparaît donc que les volumes importants de terres excavées générés sont susceptibles de représenter des **enjeux environnementaux et économiques importants dès lors que leur caractère inerte n'est pas vérifié.**



*Figure b: Exemple de chantier de creusement de tunnel (Ligne 15 sud, chantier T2A entre les gares de Villejuif Louis-Aragon et Créteil l'Echat). En surface, la majeure partie du terrain est destinée au traitement, au stockage et à l'évacuation (par voie fluviale dans ce cas) des terres excavées. © Bouygues TP*

Les sondages réalisés lors des phases préliminaires au lancement du GPE, ainsi que les premiers retours d'expérience ayant suivi le démarrage des chantiers, ont justement permis de mettre en évidence **une forte mobilité de certains Eléments Traces Métalliques (ETM)** dans différents types de terres, et ce, malgré des teneurs totales relativement faibles (jusqu'à quelques centaines de ppm mais la plupart du temps autour d'une dizaine de ppm). En s'appuyant sur les données fournies par la SGP, la problématique s'est recentrée autour de contaminants précis tels que le **Molybdène (Mo)** ou le **Sélénium (Se)** pour lesquels des dépassements des seuils d'acceptation en ISDI ont été régulièrement observés dans des terres issues de formations géologiques variées. Ces deux éléments sont classés parmi les éléments dits « indispensables » par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 1996a). C'est-à-dire qu'une réduction de leur consommation sous une certaine limite perturbe une fonction physiologique importante ou que l'élément est un constituant d'une structure organique ayant une fonction vitale pour l'organisme. Néanmoins, le Mo comme le Se présentent tous les deux une toxicité en cas de surexposition accrue ou chronique. La frontière entre ces deux effets (vital et toxique) est

particulièrement étroite, expliquant l'enjeu régnant autour de la compréhension de leurs cycles biogéochimiques. Des enrichissements locaux en Mo et en Se font partie des particularités reconnues du bassin parisien pour lesquelles une origine géogénique est largement privilégiée par rapport à un scénario impliquant une origine anthropique (Sterckeman et al., 2006). Néanmoins, la spéciation de ces éléments dans les matériaux concernés est encore peu étudiée, **en partie à cause des faibles teneurs impliquées** qui limitent les informations issues de méthodes d'analyses classiquement utilisées (*e.g.* Diffraction des Rayons X, spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie ou à dispersion de longueur d'onde, *etc.*).

Les volumes importants de terres excavées évacués lors des travaux du GPE et présentant une forte mobilité de certains ETM sont à l'origine de coûts significatifs (*i.e.* jusqu'à plusieurs millions d'euros par chantier). De nombreux acteurs se sont donc rapidement orientés vers le développement de solutions permettant d'éliminer ou de diminuer le potentiel de relargage associé à ces terres. Parmi les nombreuses techniques développées pour le traitement de sols contaminés aux ETM, certains procédés permettent d'éliminer complètement le risque de relargage en passant par l'extraction partielle ou totale du contaminant (*e.g.* lavage, séparation, traitement électrocinétique). Dans le cadre des terres excavées issues des chantiers du GPE, ce type de traitement ne serait pas viable économiquement en raison du caractère diffus de la contamination (Khalid et al., 2017). Par ailleurs, des traitements *in situ* (*i.e.* isolation, vitrification) n'ont pas été considérés de par la nature même de la problématique qui est liée à l'action d'excaver les terres et de les évacuer. Il est donc rapidement apparu que **l'immobilisation des ETM dans la matrice solide via un traitement par stabilisation chimique *ex situ*** pourrait constituer une solution cohérente à condition que celle-ci réponde à des contraintes opératoires strictes et que son efficacité sur le long terme puisse être garantie. Largement utilisée sur des matrices variées (*e.g.* eaux de surfaces, eaux souterraines, sols, *etc.*) pour répondre à des pollutions diverses, la stabilisation chimique peut reposer sur l'usage d'une multitude d'additifs. Cette diversité se traduit dans la littérature par de nombreuses études et revues bibliographiques. Néanmoins, la définition d'une solution de traitement optimale applicable à une contamination spécifique nécessite la réalisation d'études de cas spécifiques compte tenu du caractère très variable des matériaux et du comportement particulier des éléments. En ce qui concerne la  **pérennité du traitement de stabilisation**, celle-ci est identifiée comme le **principal frein à l'application de cette technique à grande échelle** (Coussy et al., 2014 ; Kumpiene et al., 2019). Bien qu'un certain nombre d'étude proposant un suivi sur plusieurs années du comportement de sols stabilisés soit maintenant disponibles, il est souvent opposé, à juste titre, que l'efficacité sur le long terme d'un traitement par stabilisation dépend de nombreux facteurs propres à chaque situation. Parmi ces facteurs, la nature des contaminants, le type de stabilisant, les mécanismes d'immobilisation impliqués, les conditions de

stockage des terres stabilisées ou encore la composition minéralogique et chimique des déblais ne représentent que quelques exemples (Palansooriya et al., 2020). Ils soulignent toutefois **l'importance de conduire des études de cas appliqués à chaque problématique.**

À la lumière du contexte général présenté ci-dessus, l'objectif initial du projet visait la compréhension du comportement au sens large des ETM au sein de terres excavées (brutes et stabilisées) afin de développer une méthode de stabilisation et/ou de solidification applicable aux volumes conséquents de déblais naturellement contaminés issus des chantiers du GPE. Les considérations concernant le procédé industriel d'application du traitement de stabilisation à utiliser ou encore les outils d'aide à la décision pour faciliter l'identification des terres dont la contamination requiert un traitement étaient exclus du champ d'étude de la présente thèse. Celle-ci s'intéresse spécifiquement aux **aspects géochimiques permettant d'expliquer le comportement des ETM (Mo et Se) dans les terres brutes** (*i.e.* terres non stabilisées destinées à l'évacuation) **et stabilisées**. De plus, la notion de **pérennité du traitement de stabilisation** est également au centre de nos travaux avec pour objectif de faire évoluer l'état de la connaissance sur la fiabilité d'une telle solution en vue de son utilisation dans un scénario de stockage en ISDI. Ce travail a été intégré au projet de recherche pluridisciplinaire IMMOTERRE financé par Bouygues Travaux Publics en collaboration avec le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM) et le laboratoire Déchets Eaux Environnement et Pollutions (DEEP) de l'INSA de Lyon.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre parties. Une première partie rassemble un état de l'art et la description des objectifs de recherche et des moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de cette thèse. La seconde partie est composée de deux chapitres traitant de la caractérisation de la spéciation du Mo et du Se dans des terres excavées brutes. La troisième partie est constituée d'un chapitre unique s'intéressant à la sélection d'un agent stabilisant adapté en vue de limiter la mobilité du Mo et du Se. Enfin, la quatrième et ultime partie regroupe deux chapitres chargés d'identifier les mécanismes physico-chimiques d'immobilisation et d'évaluer leur efficacité sur le long terme. Les chapitres des trois dernières parties sont rédigés en anglais sous la forme d'articles scientifiques publiés ou en vue de leur publication future. Chaque partie est introduite par un préambule et terminée par une synthèse rédigée en français pour faire le lien entre les articles scientifiques. Pour des raisons pratiques, l'ensemble des références bibliographiques est rejeté à la fin du document.



# Première Partie

---

Etat de l'art – Matériels et Méthodes





## **CHAPITRE 1**

---

### État de l'art



## 1.1. Introduction

Les terres excavées issues des chantiers du Grand Paris Express (GPE) montrent des enrichissements naturels en ETM (Mo et Se) associés à de fortes mobilités qui compliquent leur évacuation. Pour approfondir la présentation de cette thèse, il est nécessaire de rappeler un certain nombre d'aspects théoriques et de définir certaines notions en rapport avec les éléments traces métalliques, la stabilisation chimique et la modélisation géochimique. C'est pourquoi ce chapitre se décompose en trois parties. La première partie est consacrée à un récapitulatif de l'état des connaissances sur les sources et les occurrences des ETM sur Terre avec une attention particulière apportée au cas du Mo et du Se dans le bassin parisien. Ensuite, la notion de mobilité des ETM est abordée en insistant sur le contexte du stockage des terres excavées naturellement contaminées et en listant les facteurs environnementaux et mécanismes physico-chimiques ayant un effet sur cette mobilité. La seconde partie, elle, présente les techniques de traitement de sols par stabilisation chimique et détaille les stabilisants classiquement utilisés ainsi que les mécanismes physico-chimiques associés. Les études visant spécifiquement la stabilisation de terres contaminées en Mo et en Se étant peu nombreuses, une revue spécifique leur est également consacrée avant que ne soient listées les limites de l'utilisation de la stabilisation chimique. Dans une dernière partie, nous ferons état de quelques-unes des techniques d'investigation régulièrement utilisées pour étudier la spéciation des ETM avant de s'intéresser spécifiquement à la modélisation géochimique utilisée comme outil de caractérisation.

## 1.2. Les éléments traces métalliques

### 1.2.1. Sources et occurrences des ETM dans le sol et le sous-sol

Les ETM sont des composés naturels persistants présents en quantités traces ( $< 1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) dans l'ensemble des compartiments de l'environnement. Ils ne sont ni dégradés, ni éliminés par l'activité biologique, ce qui rend leur temps de résidence dans les différents milieux environnementaux particulièrement long et leur potentielle accumulation dans la chaîne alimentaire préoccupante. Leur répartition sur Terre est le résultat de cycles biogéochimiques complexes propres à chacun d'entre eux. L'Homme a grandement influencé ces cycles, notamment, du fait de son intérêt croissant à exploiter les ETM pour leurs différentes propriétés (chimiques, physiques, mécaniques...). Ce travail de thèse s'intéresse particulièrement à la présence des ETM dans les roches et sols. Dans ce compartiment, les sources d'ETM peuvent être séparées en deux catégories, à savoir les origines géogéniques et anthropiques. Les teneurs en ETM sont donc la somme des intrants issus de ces sources moins les éventuels appauvrissements induits par des phénomènes physico-chimiques (lixiviation, érosion, volatilisation...) (Alloway, 2013).

## 1.2.1.1. Origines géogéniques

Les sources géogéniques (naturelles) dépendent principalement de la composition des roches primaires sous-jacentes (magmatiques ou sédimentaires) qui, par altération vont entraîner la formation de minéraux secondaires plus ou moins enrichis en ETM. Lorsque cette altération touche des roches riches en soufre, il est fréquent que les ETM s'associent aux sulfures ainsi créés par substitution en lien avec leur comportement chalcophile. Par ailleurs, la formation simultanée de phases minérales telles que les (hydr-)oxydes métalliques, les silicates ou encore les carbonates, reconnues comme capables de piéger de grandes quantités de composés inorganiques pourra également retenir de façon significative les ETM (Berkowitz et al., 2014). Enfin, les caractéristiques intrinsèques des roches et sols (pH, redox...) ont un rôle déterminant dans la migration des ETM et donc contrôlent en grande partie leur répartition. D'autres phénomènes naturels tels que les éruptions volcaniques sont également des sources importantes de contaminations naturelles en ETM (Varekamp and Buseck, 1986). Il est intéressant de noter ici que, même si cela est moins intuitif que le cas de pollutions d'origine anthropique, les sources naturelles d'ETM peuvent également entraîner des contaminations à grandes échelles. Ce fut, par exemple, le cas de contaminations à l'As des nappes phréatiques dans de nombreux pays parmi lesquels l'Inde, le Bangladesh, la Chine ou le Mexique (Yu et al., 2007 ; Mahimairaja et al., 2005 ; Armienta et al., 1997), de contaminations d'eaux de surfaces en Californie suite à l'utilisation d'eaux souterraines naturellement enrichies en Se pour l'irrigation (Fordyce 2013) ou encore d'une exposition accrue à certains ETM (As, V, Mn et U) chez des enfants vivants à proximité du mont Etna en Italie (Varrica et al., 2014).

Le Tableau 1-1 présente les teneurs en Mo et Se estimées dans une sélection de matériaux naturels. Comparés à d'autres ETM, le Mo et le Se ont des concentrations moyennes relativement faibles et proches quelles que soient les roches considérées. Néanmoins, cela cache des enrichissements locaux régulièrement constatés qui dépendent principalement des conditions de formations des roches.

Tableau 1-1 : Teneurs en Mo et Se (en mg.kg<sup>-1</sup>) observées dans une sélection de matériaux naturels. <sup>a</sup>Smedley and Kinniburgh (2017) ; <sup>b</sup>Alloway (2013) ; <sup>c</sup>Fordyce (2013)

	Mo <sup>a,b</sup>	Se <sup>c</sup>
<b>Croute continentale supérieure</b>	0,60 - 1,50	0,05 - 0,09
<b>Granite</b>	0,26 - 19,1	0,01 - 0,05
<b>Basalte</b>	0,40 - 7,70	0,05
<b>Roches ultramafiques</b>	0,30 - 0,83	0,05
<b>Grès</b>	0,30	< 0,05
<b>Schistes</b>	1,1 - 34	0,05 - 0,06
<b>Schistes noirs</b>	3,8 - 1240	1 - 675
<b>Calcaire</b>	0,08 - 0,48	0,03 - 0,08
<b>Charbon</b>	0,1 - 10	0,21 - 10,65
<b>Roches phosphatiques</b>	0,5 - 60	1 - 300
<b>Sols</b>	1 - 2	0,4

Les états d'oxydation les plus souvent rencontrés à l'état naturel pour le Mo sont Mo<sub>IV</sub>, Mo<sub>V</sub> et Mo<sub>VI</sub> (Smedley and Kinniburgh, 2017). N'existant pas naturellement à l'état natif, la principale source de Mo sur terre est la molybdenite (MoS<sub>2</sub>), reflétant ainsi le caractère chalcophile de l'élément. Selon les conditions, l'altération de ce minéral primaire conduit à la formation de minéraux secondaires comme la wulfénite (PbMoO<sub>4</sub>), la powellite (CaMoO<sub>4</sub>), l'ilsemannite (Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.nH<sub>2</sub>O) ou encore la ferrimolybdite (Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) (Smedley and Kinniburgh, 2017). Outre l'existence de ces minéraux, le Mo est connu pour être associé à certaines phases minérales soit par incorporation (solution solide), soit *via* des phénomènes de sorption. Parmi elles, les plus significatives sont, sans nul doute, les sulfures (pyrite, chalcopyrite, galène...) (Vorlicek et al., 2004 ; Harkness et al., 2017 ; Smedley and Kinniburgh, 2017). La Matière Organique (MO) semble également être un vecteur d'enrichissement dans des formations géologiques particulières, tant sa présence a été corrélée à des surconcentrations en Mo dans de nombreuses études (Al Kuisi et al., 2015 ; Parnell et al., 2015 ; Kendall et al., 2015 ; Chappaz et al., 2014). Néanmoins les mécanismes d'interactions sont encore largement débattus et des preuves expérimentales par spectroscopies n'ont été obtenues que récemment (Dahl et al., 2013). Enfin, il convient de noter que les (hydr-)oxydes métalliques (Fe, Al et Mn) influencent grandement la répartition du Mo par des mécanismes de sorption/désorption (Smedley and Edmunds, 2002 ; Smedley et al., 2014). En particulier, les sédiments riches en oxydes de Mn comportent souvent des teneurs importantes en Mo (jusqu'à 1548 mg.kg<sup>-1</sup>) (Kuhn et al., 2003). La teneur en Mo dans la croûte continentale est estimée entre 0,6 et 1,5 mg.kg<sup>-1</sup> selon les sources (Taylor, 1964 ; Hans Wedepohl, 1995). Dans les roches, les associations décrites ci-dessus se traduisent par des enrichissements naturels en Mo plutôt concentrés dans les schistes ayant bénéficié de conditions de formations anoxiques (concentrations moyennes entre 1 et 3 mg.kg<sup>-1</sup>). Les schistes noirs riches en matière organique et en sulfures peuvent présenter des valeurs encore supérieures (jusqu'à 1240 mg.kg<sup>-1</sup>). À l'inverse, les calcaires et grès sont en général dépourvu de Mo (< 1 mg.kg<sup>-1</sup>) (Smedley and Kinniburgh, 2017).

Le sélénium existe à l'état naturel sous quatre états d'oxydation : le sélénium élémentaire (Se<sub>0</sub>), le séléniure (Se<sub>-II</sub>), le sélénite (Se<sub>IV</sub>) et le séléniate (Se<sub>VI</sub>) (Barceloux, 1999). La bioaccumulation du Se par les plantes ou les animaux entraînent également la formation d'une importante variété de composés organiques (Sharma et al., 2015). Le sélénium partage de nombreuses caractéristiques avec le soufre et se retrouve ainsi très souvent associé avec des sulfures (pyrite, chalcopyrite, galène...) par substitution. Néanmoins, on trouve dans la nature le sélénium comme constituant majeur d'environ 40 minéraux parmi lesquels une grande majorité de Se<sub>-II</sub> comme la ferrosilite (FeSe<sub>2</sub>), la clausthalite (PbSe) ou encore la berzelianite (Cu<sub>2</sub>Se) (INERIS, 2006). La présence de Se<sub>0</sub> à l'état naturel est rare, puisqu'elle semble dépendre de l'épuisement des sources en cations solubles, sans lesquels la

formation des sélénures cités plus haut est favorisée (Elrashidi et al., 1989). Les minéraux sélénates sont, eux aussi, assez rares et forment des isostructures des sulfates correspondants (*e.g.* kerstenite,  $\text{PbSeO}_4$ ) (INERIS, 2006). Néanmoins, des associations significatives entre le sélénium et des sels solubles tels que l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ou la nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ) ont été observées dans des roches sédimentaires argileuses formées dans un environnement marin (Tabelin et al., 2014). La concentration moyenne en Se dans la croûte continentale est estimée à une valeur proche de  $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Hans Wedepohl, 1995) ou plus généralement entre  $0,05$  et  $0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Taylor and McLennan, 1985). Les roches sédimentaires contiennent, en général, plus de Se que les roches magmatiques, mais les concentrations restent relativement faibles en particulier dans les calcaires et grès ( $< 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) (Fordyce, 2013). Les cas particuliers d'enrichissements se rapprochent de ceux du Mo avec des concentrations importantes relevées dans les schistes noirs riches en Mo fossilisée (jusqu'à  $600 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) ou encore dans les roches phosphatiques (jusqu'à  $300 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) (Fordyce, 2013).

#### 1.2.1.2. Origines anthropiques

Les sources anthropiques d'ETM sont extrêmement variées (agriculture ; activités minières, industrielles et militaires ; urbanisation) et peuvent engendrer des enrichissements locaux ou diffus en fonction, principalement, du mode de transport des ETM à partir de ces sources. Comme évoqué dans l'introduction générale, l'impact anthropique considéré dans le cadre de cette thèse concerne l'excavation puis le stockage de lots de terres naturellement enrichies en ETM. L'apport en contaminants dans les terres ne provient donc pas directement de l'activité humaine. Le risque de contamination dépend de l'évolution physique et chimique du lot de terre en réponse à ses conditions de stockage avec un risque accentué si celles-ci perturbent l'équilibre thermodynamique des ETM dans la matrice solide. Cette problématique est bien connue dans le domaine de la dépollution des sols, puisqu'elle se rapproche d'un des principaux impacts de l'activité minière, à savoir le stockage des déchets miniers riches en ETM (stériles et rejets de concentrateurs). Plusieurs études ont d'ailleurs reporté des teneurs importantes en Mo et en Se dans des résidus miniers (Sanchez España et al., 2008 ; Essilfie-Dughan et al., 2011). Néanmoins, les faibles teneurs en ETM observées et les compositions radicalement différentes des terres naturellement contaminées du GPE ne permettent pas vraiment de pousser plus loin la comparaison.

D'autres sources anthropiques peuvent être considérées comme des sources « directes » lorsque l'activité humaine (principalement l'activité industrielle) entraîne une contamination immédiate d'un des compartiments environnementaux. N'étant pas incluses dans le cadre de cette thèse, ces sources ne seront pas évoquées dans ce manuscrit.

## 1.2.1.3. Le cas du bassin parisien

Il existe plusieurs études sur lesquelles s'appuyer pour faire un état des lieux de la présence du Mo et du Se dans les formations géologiques du bassin parisien. Depuis le début des années 1990, les concentrations en Se dans les eaux de captage du sud et de l'est du bassin parisien ont régulièrement été présentées comme préoccupantes (*i.e.* supérieures au seuil d'utilisation pour la consommation humaine) (Figure 1-1). Celles-ci ont donc fait l'objet d'investigations pour déterminer leur origine à partir des années 1990 (Vernoux et al., 1998 ; Robaux, 2004 ; Chabart et al., 2006) et jusqu'en 2011 avec la parution d'un rapport édité par le BRGM (Gourcy et al., 2011). Les conclusions de ces études tendent à pointer une origine naturelle pour ces surconcentrations qui seraient particulièrement corrélées à la présence de formations géologiques du Paléocène (Thanétien), de l'Eocène (Yprésien, Lutétien, Priabonien) et de l'Oligocène (Rupélien). En particulier, des analyses réalisées sur des roches prélevées dans les argiles plastiques et les sables noirs et ligniteux de l'Yprésien ont montré de fortes concentrations en Se ( $> 10 \text{ mg.kg}^{-1}$  et jusqu'à  $695 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). D'autres formations géologiques, telles que les marnes infragypseuses du Priabonien, présentent des concentrations moindres ( $1 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) mais tout de même supérieures aux valeurs attendues dans les formations carbonatées ou de grès (cf. Tableau 1-1). Pour l'ensemble de ces enrichissements, le Se est estimé être associé en particulier à la pyrite et/ou à la MO. Les concentrations élevées dans les eaux de captage seraient alors dues au dénoyage occasionnel (lié à l'exploitation) des formations riches en Se, créant ainsi des conditions favorables à l'oxydation des sulfures et au relargage du Se sous sa forme la plus mobile. À noter également qu'un inventaire réalisé dans la région Nord-Pas-de-Calais sur plus de 270 échantillons de surface et 480 provenant d'horizons profonds (22 formations géologiques différentes) a permis de mettre en évidence des enrichissements en Se (Sterckeman et al., 2006). Les résultats ont confirmé que, mis à part pour certains horizons de surface, les enrichissements en Se ne sont pas d'origines anthropiques. Par ailleurs, la teneur moyenne en Se mesurée dans les horizons profonds ( $0,14 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) est supérieure (d'environ un facteur 2) à la valeur attendue dans la croûte continentale supérieure (Hans Wedepohl 1995). Cette observation cache cependant de grandes disparités en fonction des formations géologiques considérées.

L'inventaire de Sterckeman et al. (2006) suggère que les enrichissements en Mo sont moins fréquents et moins significatifs que dans le cas du Se, comme en témoigne une teneur moyenne dans les horizons profonds ( $0,47 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) inférieure à la valeur attendue dans la croûte continentale supérieure (Hans Wedepohl 1995). Néanmoins, là encore, des disparités entre formations géologiques sont notées et certaines d'entre elles présentent des surconcentrations importantes. On citera, en particulier, des formations calcaires et dolomitiques du Carbonifère (Viséen et Tournaisien), des calcaires du Jurassique moyen (Bathonien) et supérieur (Oxfordien et Kimméridgien), ou encore des craies du

Crétacé supérieur. Plus récemment, des études ont remis la lumière sur ces enrichissements naturels en s'intéressant plus particulièrement à des formations calcaires concernées par les excavations du GPE (Diaz Caselles et al., 2021 ; Cabrerizo et al., 2020). L'étude de Cabrerizo et al. (2020) présente les résultats d'une analyse XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) sur un échantillon de boue de tunneliers naturellement contaminé en Mo ( $3,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) et composé quasiment exclusivement de calcite. Le Mo non acido-soluble (*i.e.* non échangeable et non liée aux carbonates) a été observé en majorité ( $\approx 70\%$ ) sous l'état d'oxydation  $\text{Mo}_{\text{IV}}$  pouvant être associé à la présence de molybdenite. Il convient cependant de rappeler que la formation de solutions solides avec des sulfures de fer (minéraux régulièrement observés dans le bassin parisien) est susceptible de jouer un rôle important dans la spéciation du Mo (Vorlicek et al., 2004 ; Harkness et al., 2017 ; Smedley and Kinniburgh, 2017).

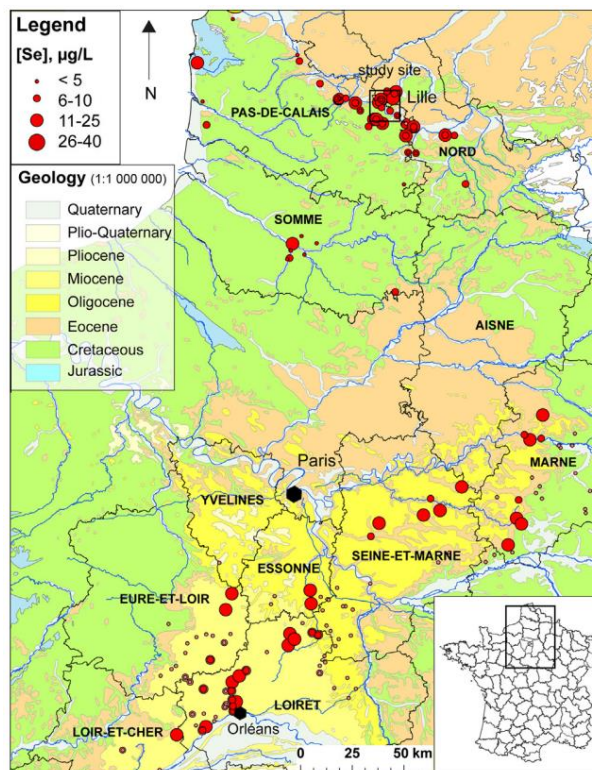


Figure 1-1 : Concentrations en Se dans les eaux souterraines dans les parties Sud et Est du bassin parisien (Cary et al., 2014)

## 1.2.2. Mobilité des ETM dans les terres excavées

### 1.2.2.1. Impact de la réglementation sur la gestion des terres excavées

Comme évoqué dans l'introduction générale, les terres excavées issues des chantiers d'aménagement du territoire sont encore largement orientées vers des installations de stockage de déchets. Dès lors qu'elles sortent du site de leur excavation, celles-ci sont considérées comme des déchets en vertu du code de l'environnement (article L. 541-1), et le producteur de ces terres en est responsable jusqu'à



élimination ou valorisation finale. Les terres doivent ainsi être dirigées vers les bonnes filières d'évacuation en fonction des résultats de caractérisation effectuée lors du plan d'excavation (arrêté ministériel du 12 décembre 2014 ; JORF, 2014). Cette caractérisation se base principalement sur des tests de lixiviation normés (NF EN 12457-2, 2002), dont l'objectif est de déterminer le comportement du matériau au contact de l'eau en mesurant, entre autres, la quantité d'ETM récupérés dans les éluâts. En effet, le contact avec l'eau (*e.g. via* les précipitations météoriques) représente le principal facteur influençant le relargage des ETM initialement contenus dans la matrice solide. L'essai normalisé utilise un rapport Liquide/Solide ( $R_{L/S}$ ) de 10 censé correspondre à la quantité d'eau en contact avec un massif de déchets sur une période de 100 ans. Cette durée peut cependant varier selon les hypothèses retenues en terme de géométrie du massif, de volume de précipitation ou encore de vitesse d'infiltration (Kosson et al., 1996). Néanmoins, il s'agit ici d'un essai en batch fermé (simple contact solide/liquide avec agitation dans un récipient fermé vis-à-vis de l'atmosphère) et d'autres phénomènes sont à considérer pour décrire le relargage des ETM à partir d'un lot de terres excavées en conditions de stockage (cf. Figure 1-2). On notera principalement les notions d'infiltration et de transport depuis la zone de stockage vers les zones non saturée et saturée qui seront dépendantes des caractéristiques physico-chimiques et environnementale de la zone concernée (perméabilité, infiltration, composition minéralogique...). Par ailleurs, certains mécanismes d'altération peuvent directement toucher les terres excavées stockées à l'air libre sans pour autant être appréhendés par le test de lixiviation standardisé (oxydation de certaines phases minérales, érosion...).

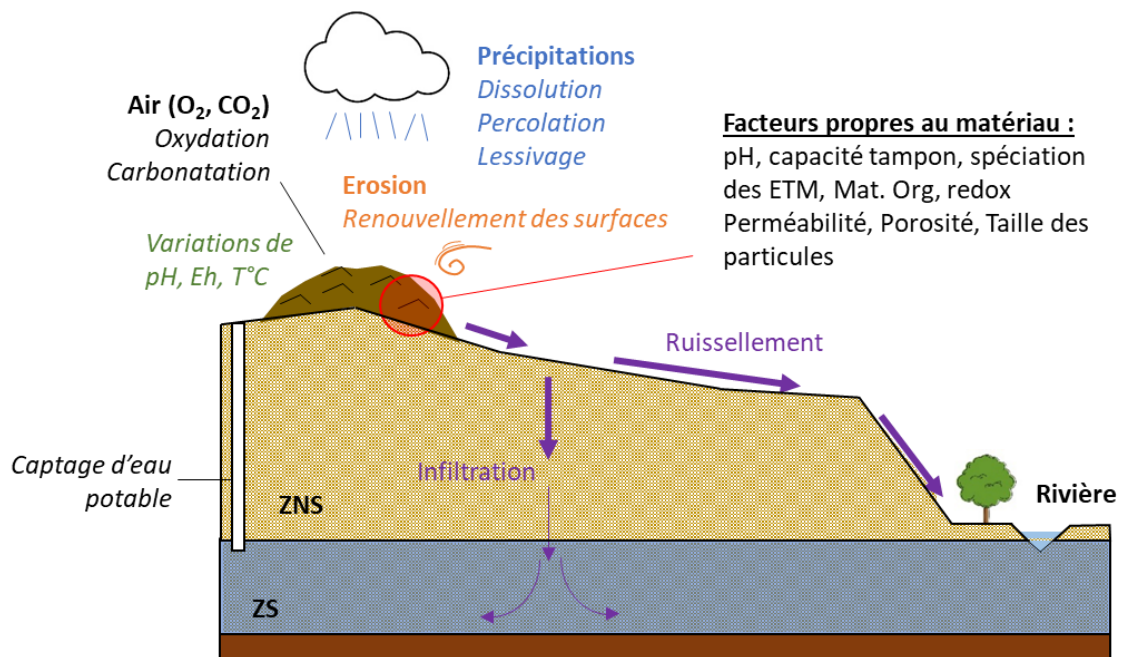


Figure 1-2 : Représentation schématique des principaux facteurs externes et propres au matériau influençant le relargage des ETM à partir de terres excavées stockées sans barrières (artificielles ou géologiques). Les flèches représentent les flux potentiels d'ETM vers les différentes cibles environnementales. ZNS = Zone Non Saturée ; ZS = Zone Saturée

La législation française régissant le stockage des terres excavées a beaucoup évolué ces dernières années et le cadre réglementaire s'orientant autour des 3 (voire 4) classes d'Installations de Stockage de Déchets (Inertes, Inertes +, Non Dangereux et Dangereux) n'est plus aussi figé qu'il a pu l'être lors de sa définition par la décision 2003/33/CE du conseil européen (OJEC, 2003). Des classes alternatives ont vu le jour pour répondre à des contaminations spécifiques comme la présence d'hydrocarbures (cas des ISDND « Bio ») ou gérer les volumes importants de terres excavées générés par certains chantiers, dont le GPE (cas des ISD Terres Naturelles, dites TN+). Ces dernières ont été ouvertes pour désengorger les ISDND suite aux cas fréquents de dépassement des critères d'acceptation en ISDI (notamment en Mo ou Se) rencontrés dans le cadre des chantiers du GPE. Elles ne concernent que les terres naturellement contaminées pour lesquelles les valeurs seuils à respecter sont définies au cas par cas par arrêté préfectoral et dépendent du fond géochimique observé au niveau du site receveur. Le Tableau 1-2 donne, pour indication, les valeurs seuils à respecter en fonction des différentes classes d'Installation de Stockage de Déchets, ainsi que les prix d'évacuation moyen constaté (hors transport) pour une tonne de déchet (source : Bouygues Travaux Publics). Ces chiffres mettent en évidence l'importance des enjeux économiques. Ainsi, selon la nature des terres excavées, les coûts d'évacuation peuvent être multipliés par 15 entre une terre caractérisée comme inerte et une autre caractérisée comme non inerte, non dangereuse. Si l'on omet le cas particulier des installations TN+ dont l'apparition n'est que très récente, la mise en place d'une solution technique ayant pour objectif final le reclassement de terres vers des installations moins contraignantes pourrait représenter une économie de plusieurs millions d'euros par chantier.

#### 1.2.2.2. Facteurs affectant la mobilité des ETM

La réglementation est donc basée sur le potentiel de relargage des terres et non sur les teneurs totales qu'elles renferment. La rétention ou la mobilisation des ETM dans la matrice solide intervient au travers de différents phénomènes physico-chimiques (sorption, précipitation, complexation...) que nous allons définir dans les paragraphes suivants. La prépondérance d'un mécanisme par rapport à un autre dépend à la fois des propriétés des sols considérés (composition minéralogique et chimique, spéciation des ETM, pH, Eh...) et des facteurs environnementaux (conditions oxydo-réductrices, érosion, précipitation, température, pression...). Les mécanismes évoqués ci-après sont résumés graphiquement en Figure 1-3.

Tableau 1-2 : Valeurs seuils pour l'acceptation de terres excavées dans les différentes classes d'Installation de Stockage de Déchets selon la décision 2003/33/CE du conseil européen. Le cas des TN+ ne concerne que les terres naturellement contaminées et les valeurs seuils sont définies par arrêté préfectoral et peuvent varier selon le site receveur (l'exemple du tableau est tiré de l'arrêté n°IC-18-080 pris par la préfecture du Val d'Oise).

Type d'installation	Installation de Stockage de Déchets Inertes	Installation de Stockage de Déchets Inertes +	Installation de Stockage de Terres Naturelles	Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux	Installation de Stockage de Déchets Dangereux
<i>Abréviation</i>	<i>ISDI</i>	<i>ISDI+</i>	<i>TN+</i>	<i>ISDND</i>	<i>ISDD</i>
Coût indicatif d'évacuation (hors transport)	6 €/t	16 €/t	32 €/t	92 €/t	110 €/t
<b>Valeurs limites des concentrations dans les éluats de lixiviation (L/S = 10) exprimées en mg.kg de MS<sup>-1</sup></b>					
As	0,5	1,5	1,5	2	25
Ba	20	60	60	100	300
Cd	0,04	0,12	0,5	1	5
Cr	0,5	1,5	3,84	10	70
Cu	2	6	6	50	100
Hg	0,01	0,03	0,2	0,2	2
<b>Mo</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>	<b>2,5</b>	<b>10</b>	<b>30</b>
Ni	0,4	1,2	1,2	10	40
Pb	0,5	1,5	1,5	10	50
Sb	0,06	0,18	0,6	0,7	5
<b>Se</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>3,7</b>	<b>0,5</b>	<b>7</b>
Zn	4	12	12	50	200
Cl <sup>-</sup>	800	2400	2400	15000	25000
F <sup>-</sup>	10	30	48	150	500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	3000	18600	20000	50000
Indice Phénol	1	3	3	-	-
COT	500	1000	500	800	1000
Fraction soluble	4000	12000	27600	60000	100000

### Précipitation/dissolution

Les phénomènes de précipitation et dissolution sont des moteurs importants du mécanisme d'altération des roches et résultent de l'interaction entre les différentes phases en présence (solides, liquides et gaz). Ils sont contrôlés par de nombreux facteurs tels que les propriétés des phases minérales, la composition chimique de l'eau d'infiltration, la composition de la phase gazeuse et les éventuelles variations des conditions du milieu (température, pression, activité microbologique...) (Berkowitz et al., 2014). En règle générale, la solubilité des différents minéraux contrôle la concentration à l'équilibre en éléments majeurs dans la phase liquide. Dans le cas des ETM, la précipitation d'une phase minérale spécifique (e.g. powellite, CaMoO<sub>4</sub>; sélénite de calcium, CaSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ; séléniate de calcium, CaSeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) dépend d'une combinaison de conditions favorables plus rarement rencontrées. En particulier, la précipitation de telles phases nécessite que la solution du sol soit sursaturée vis-à-vis du minéral en question (Young, 2013) et elle est donc souvent limitée par les faibles teneurs en ETM rencontrées. Ainsi, la formation de phases distinctes porteuses d'ETM contrôle leur spéciation uniquement en présence de contaminations élevées comme, par exemple,

dans des déchets alcalins issus du traitement d'effluents de production de métaux non-ferreux pour l'As et le Se (Cornelis et al., 2008b) ou dans des formations calcaires avec des concentrations en Mo pouvant dépasser les 800 mg.kg<sup>-1</sup> (Pichler and Mozaffari, 2015). De par leurs faibles concentrations en ETM et leurs pH neutres à alcalins (valeurs généralement comprises entre 7 et 9), les terres excavées du GPE ne semblent pas réunir les conditions nécessaires pour que la présence de ces minéraux secondaires contrôle la mobilisation ou l'immobilisation des ETM.

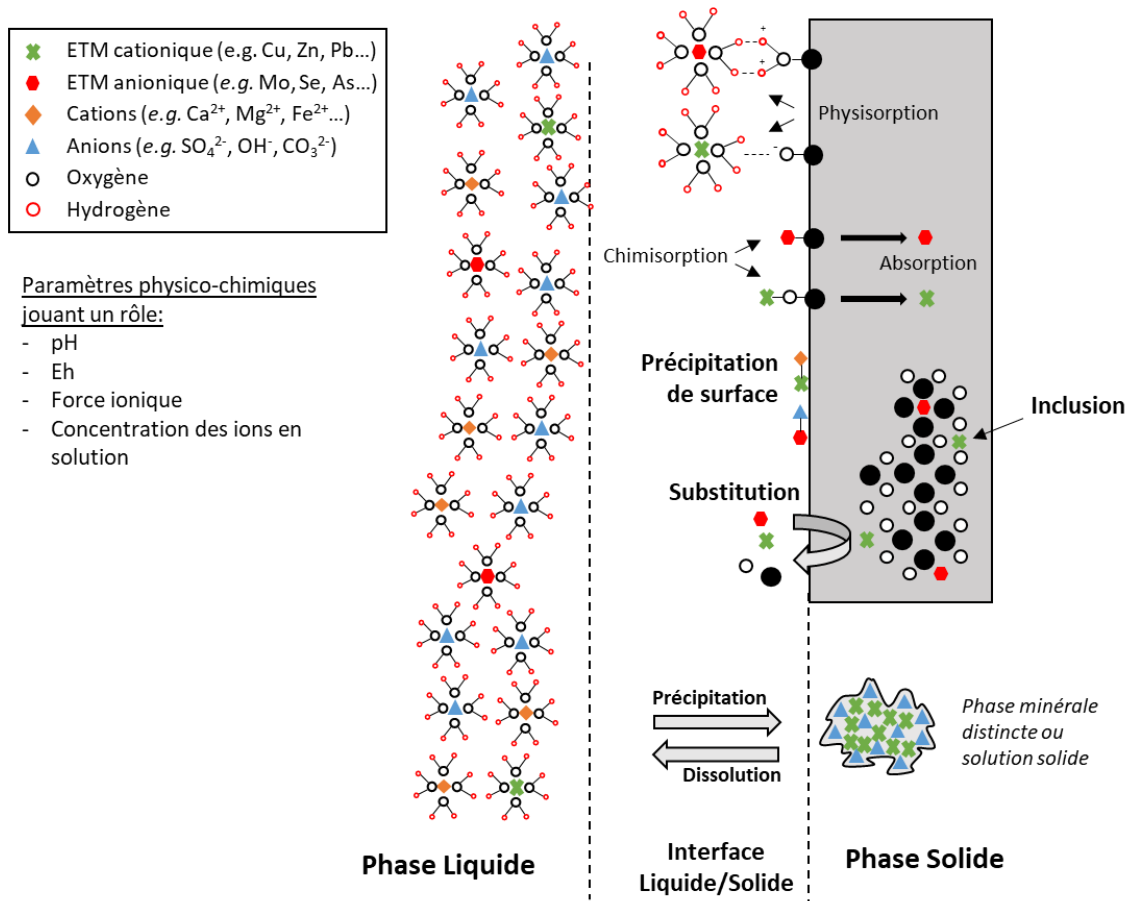


Figure 1-3 : Récapitulatif des mécanismes physico-chimique (abiotiques) jouant un rôle sur la mobilité des Eléments Traces Métalliques (ETM) à l'interface liquide/solide (d'après Manceau et al., 2002 ; Stumm and Morgan, 2012). Cas général où la solution composée d'un électrolyte et d'ETM cationiques et anioniques est en contact avec une phase minérale présentant des sites de surfaces (e.g. silicate, (hydr-)oxydes métalliques...)

Il est à noter, toutefois, que les ETM peuvent être piégés dans la matrice solide *via* d'autres processus. On citera ici les substitutions isomorphiques pouvant intervenir durant la formation des minéraux, l'inclusion dans les minéraux pendant les cycles de précipitation/dissolution induits par des variations des conditions (pH, Eh...) ou la formation de solutions solides entre deux minéraux structurellement compatibles. L'ensemble de ces cas particuliers, qui dérivent du cas de la précipitation d'une phase pure distincte dans la matrice solide, est régulièrement retrouvé dans la nature et rend difficile l'identification de la frontière entre précipitation et sorption (décrit plus bas) (Young, 2013). Enfin, la

cinétique de ces phénomènes dépend elle-même de différents facteurs (température, pression, pH, variation de la structure cristallographique du minéral, vitesse des eaux d'infiltration, surface réactive, présence de CO<sub>2</sub>...) (Palandri and Karakha, 2004 ; Stumm et al., 1985). Dans de nombreux cas, les réactions de dissolution et de précipitation doivent donc être considérées en prenant en compte les aspects cinétiques qui impliquent une évolution des concentrations en éléments majeurs et traces s'inscrivant dans un temps plus ou moins long.

### *Adsorption/Désorption*

Les phénomènes de sorption/désorption sont souvent prépondérants dans le contrôle de la mobilité des ETM par rapport à la dissolution ou la précipitation en raison de la sous-saturation récurrentes des ETM vis-à-vis des minéraux porteurs théoriques (Young, 2013). Dans cette thèse, nous utilisons le terme de sorption pour faire référence à l'ensemble des réactions aboutissant à l'accumulation de matière à l'interface liquide/solide, que celles-ci soient localisées à la surface (adsorption bidimensionnelle) ou plus profondément ancrées dans la phase solide (absorption tridimensionnelle) (Stumm and Morgan, 2012). L'adsorption d'espèces chargées (organiques et inorganiques) peut advenir à la surface de différents composants des sols (matière organique, (hydr-)oxydes métalliques, argiles, carbonates...). Comme représentée en

Figure 1-4, elle est souvent séparée en deux catégories, à savoir, l'adsorption spécifique (parfois appelée chimisorption) qui intervient à travers la création de complexes de sphères internes impliquant des liaisons covalentes, et l'adsorption non spécifique (parfois appelée physisorption) *via* la formation de complexes de sphères externes impliquant des interactions électrostatiques (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996). L'importance relative de ces phénomènes dans la mobilisation globale des ETM dépend fortement des caractéristiques (chimiques, minéralogiques, physiques...) des surfaces considérées et des conditions du milieu, en particulier le pH et le redox.

L'effet du pH sur la charge de surface de différentes phases minérales est représentée en Figure 1-5. Celui-ci se traduit par une évolution de la charge de surface globale du sol qui tend vers une accumulation de charges positives avec l'acidification du milieu et, *a contrario*, une accumulation de charges négatives lorsque l'alcalinité augmente. Le pH de point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) correspond au pH pour lequel la charge de surface est égale à zéro. Ainsi, l'adsorption des espèces chargées positivement sera favorisée pour des valeurs de pH supérieures au pH<sub>PZC</sub>. À l'inverse, en dessous du pH<sub>PZC</sub>, ce sont les espèces chargées négativement qui seront plus susceptibles d'être adsorbées. Cette valeur dépend fortement du type de phase minérale considérée ainsi que des conditions environnementales.

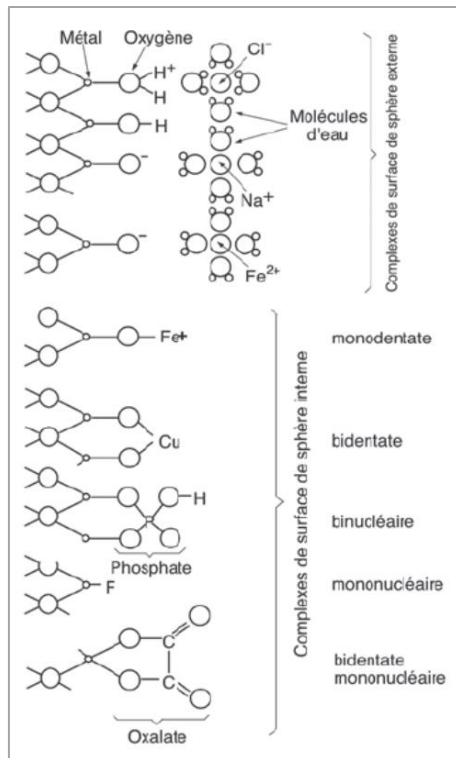


Figure 1-4 : Représentation schématique de la nature des liaisons des cations et des anions sur une surface d'oxydes ou d'aluminosilicates en solution (Sigg et al., 2014). Différence est faite entre complexation de sphère interne (liaisons covalentes) et complexation de sphère externe (interactions électrostatiques)

Des variations de pH seront également susceptibles d'augmenter ou réduire la quantité totale de sites de surfaces disponibles. Par exemple, les (hydr-)oxydes d'Al (comme la gibbsite) sont reconnus pour interagir avec les espèces en solution, mais ils présentent une plus grande solubilité et un domaine de stabilité plus limité vis-à-vis des changements de pH par rapport aux (hydr-)oxydes de Fe (Karamalidis and Dzombak, 2011). Ainsi, une augmentation ou une diminution du pH favorisera la dissolution de ces oxydes et donc le relargage des ETM associés.

Le potentiel redox, lui, a un impact sur les mécanismes de d'adsorption au travers de deux aspects principaux. En premier lieu, la spéciation en phase aqueuse des ETM varie en fonction des conditions redox du milieu et certains d'entre eux présentent des affinités différenciées vis-à-vis des phénomènes de sorption en fonction de leur état d'oxydation. C'est notamment le cas du Se, qui est mieux retenu par les différents composants du sol sous sa forme sélénite ( $\text{Se}_{\text{IV}}$ ) que sous sa forme séléniée ( $\text{Se}_{\text{VI}}$ ) (Goldberg and Glaubig, 1988 ; Loffredo et al., 2011). D'autre part, certaines phases minérales présentant des sites de surfaces sont plus ou moins stables en fonction des conditions oxydo-réductrices du milieu. Des conditions oxydantes sont nécessaires à la stabilité des (hydr-)oxydes métalliques qui, à l'inverse auront tendance à se dissoudre en milieu anoxique. La matière organique, elle, est connue pour se décomposer davantage en milieu oxydé (Bourg, 1988).

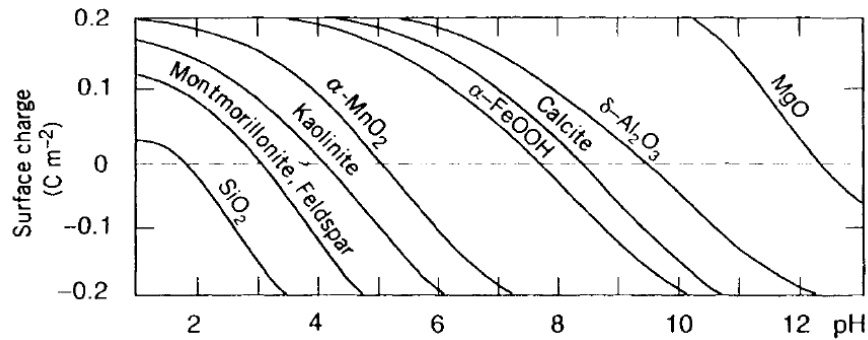


Figure 1-5 : Effet du pH sur la charge de surface de phases minérales naturelles susceptibles d'être le siège de réactions d'adsorption (Stumm and Morgan, 2012).

En fonction de la composition de la phase aqueuse, de la quantité de sites de surfaces disponibles ou encore d'éventuelles affinités spécifiques entre l'élément adsorbé et les surfaces adsorbantes, des phénomènes de compétition ionique peuvent largement influencer sur la répartition des espèces entre les phases solide et liquide. Ainsi, dans le cas d'un déplacement de l'équilibre thermodynamique du système (lié par exemple à une évolution de la composition de la phase aqueuse, du pH, du redox...), on peut s'attendre à observer un relargage plus ou moins important (désorption) du contaminant initialement adsorbé. La désorption, qu'elle soit induite par un phénomène de compétition ou non, peut être totale ou partielle selon que l'on ait affaire à une rétention réversible ou irréversible. Le cas de désorption partielle est souvent associé aux phénomènes d'hystérésis qui traduisent le fait qu'une partie des molécules adsorbées n'est pas relarguée en solution et témoignent d'une forte affinité entre surface(s) et espèce(s) adsorbée(s) (Figure 1-6). A ce titre, plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer les observations expérimentales faisant état d'hystérésis. On peut notamment citer le rôle joué par la complexation de sphère interne qui, *via* la création de liaisons covalentes, induit des mécanismes de rétention relativement stables (Stipp et al., 2002). D'autres explications invoquent le fait que la précipitation de surface puisse être favorisée par la proximité des ETM avec les phases minérales induite, au préalable, par le phénomène d'adsorption. (Berkowitz et al., 2014). Tout ceci est également dépendant des phases minérales en présence, des mécanismes d'adsorption mis en jeu et, dans certains cas, la présence d'une phase en minorité dans l'assemblage (*e.g.* matière organique) peut être responsable de l'irréversibilité de la désorption (Wang and Liu, 2005 ; Wang et al., 2000).

Enfin, comme dans le cas des réactions de dissolution et de précipitation, la vitesse des réactions de sorption et de désorption influence les évolutions des concentrations en ETM en solution et à la surface des minéraux. Les facteurs affectant leur cinétique sont proches de ceux ayant un impact sur la cinétique des réactions de dissolution et de précipitation (Berkowitz et al., 2014). Enfin, la nature du mécanisme de sorption (*e.g.* complexation de sphère interne ou externe, diffusion dans la structure cristalline...) joue aussi un rôle sur les vitesses de réaction.

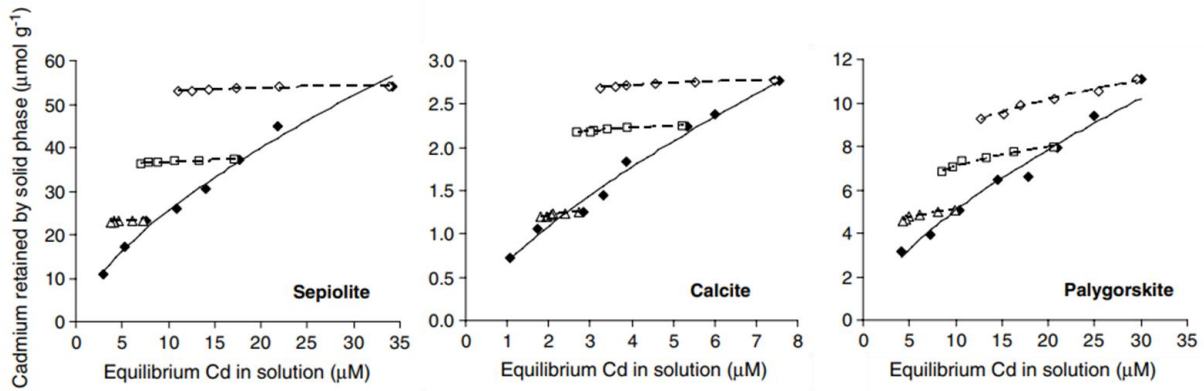


Figure 1-6 : Isothermes de sorption (marques pleines) et de désorption (marques vides) pour différentes concentrations de Cd en contact (24 h en batch) avec des suspensions de sépiolite, calcite et palygorskite (Shirvani et al., 2006). Le phénomène d'hystérésis est constaté graphiquement par le fait que l'isotherme de désorption diffère de l'isotherme de sorption.

### Oxydo-réduction

Les conditions oxydo/réductrices du sol, représentées par le potentiel redox (Eh), fluctuent en fonction de différents paramètres tels que le pH ou la température, le degré de diffusion de l'oxygène dans le sol (impacté par les précipitations), la disponibilité des accepteurs d'électrons alternatifs (nitrates, Mn, Fe, sulfates...) ou encore l'activité microbienne (Young, 2013). Les réactions d'oxydo/réduction jouent un rôle dans la mobilité des ETM selon deux mécanismes principaux qui concernent la stabilité des phases minérales porteuses d'une part, et, d'autre part, la spéciation des ETM en solution et à la surface. Premièrement, la faible présence de di-oxygène, voire son absence, peut entraîner une réduction progressive des (hydr-)oxydes de Fe et de Mn. La dissolution de ces phases porteuses entraîne la libération des ETM précédemment retenus à leur surface. Ceux-ci seront donc, soit relargués, soit adsorbés de nouveau sur d'autres composants (argiles, carbonates...) ou sur les surfaces réactives des (hydr-)oxydes métalliques éventuellement formés (*e.g.* restructuration ou précipitation de formes amorphes) suite à la dégradation des (hydr-)oxydes métalliques initiaux. D'autres phases minérales sont connues pour être sensibles aux équilibres oxydo/réducteurs. C'est notamment le cas des sulfures parmi lesquels la pyrite qui, comme souligné précédemment, est connue pour retenir une quantité importante d'ETM cationiques ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ...) par substitution des atomes de Fe ou anioniques par substitution du soufre ou au travers d'inclusions (*e.g.* arsénopyrite,  $FeAsS$  ou ferrosérite,  $FeSe_2$ ). En conditions oxydantes, la pyrite se dissout par oxydation autocatalysée pouvant entraîner une mise en solution significative d'ETM (Lowson R.T., 1982).

Les équilibres d'oxydo/réduction ont également un impact sur la spéciation des ETM. En effet, dans les sols, la plupart des éléments (majeurs et traces) existent sous différents états d'oxydation (C, O, S, Fe, Co, V, As, Mo, Se...). Les variations des conditions redox selon les paramètres cités plus haut, contrôlent ainsi la répartition de ces éléments entre leurs différents états d'oxydation dans la phase liquide (eau



de pore) ou à la surface du solide (réduction ou oxydation après adsorption). La Figure 1-7 présente les diagrammes Eh-pH du Mo et du Se en phase aqueuse. Ces diagrammes ont été compilés avec la base de données thermodynamiques HATCHES (Taneko, 2005) et permettent de visualiser les conditions de prédominances des différents états d'oxydation des deux espèces. En conditions oxydantes, Mo est principalement attendu sous son état le plus oxydé et le plus mobile d'ion molybdate  $\text{Mo}_{\text{VI}}$ . Avec la diminution du pH, l'ion molybdate va se protonner et se retrouver successivement sous les formes  $\text{HMoO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  tandis que seules de fortes concentrations permettront l'existence d'espèces polynucléaires (Smedley and Kinniburgh, 2017). En conditions réductrices et acides, des espèces réduites peuvent apparaître mais bien souvent la spéciation du Mo en solution peut se résumer à la prédominance de l'état d'oxydation  $\text{Mo}_{\text{VI}}$ .

Le cas du Se est plus complexe puisqu'en conditions oxydantes, on retrouve régulièrement un mélange entre les formes  $\text{Se}_{\text{IV}}$  et  $\text{Se}_{\text{VI}}$  (Sharma et al., 2015). Cette dualité d'occurrence du Se est déterminante dans son impact environnemental car, comme mentionné précédemment, le séléniate ( $\text{Se}_{\text{VI}}$ ) a tendance à être moins adsorbé à la surface des différentes phases minérales (argiles, (hydr-)oxydes métalliques...) par rapport au sélénite et sera donc plus mobile. Ceci est principalement lié à une différence de mécanismes de sorption entre ces deux formes. Le  $\text{Se}_{\text{IV}}$  étant généralement retenu par complexation de sphère interne tandis que le  $\text{Se}_{\text{VI}}$  met en jeu une complexation de sphère externe, moins stable. Comme pour le Mo, seules des conditions anoxiques permettront l'apparition d'espèces plus réduites telles que le Se élémentaire,  $\text{Se}_0$  ou les ions sélénures,  $\text{Se}_{-\text{II}}$ .

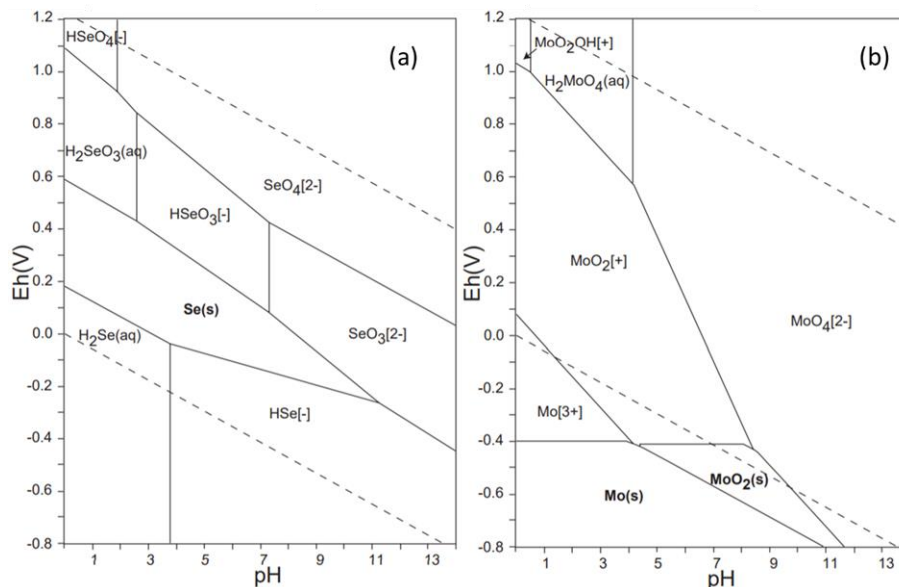


Figure 1-7 : Diagrammes de prédominance Eh-pH du Se (a) et du Mo (b) compilés à partir de la base de données thermodynamiques HATCHES (Taneko, 2005)

## 1.2.2.3. Toxicité des ETM

La mobilité des ETM résulte donc d'un mélange complexe de mécanismes, eux-mêmes dépendant de nombreux paramètres physico-chimiques propres au milieu étudié. Le relargage des ETM est ainsi relativement compliqué à prédire. Pourtant, dans de nombreux cas, il peut aboutir à une accumulation de contaminants dans un ou plusieurs compartiments environnementaux synonyme de risque potentiel pour les végétaux, les animaux et/ou la santé humaine. À l'inverse, des zones géographiques présentant de faibles concentrations en ETM (ou un réservoir d'ETM peu mobiles) peuvent provoquer des carences également à l'origine d'effets délétères pour le biote. À partir de ce constat, nous avons souhaité présenter dans les paragraphes qui suivent un bref aperçu des impacts observés lors de surexpositions ou de carences en Mo ou Se, les éléments au centre de la problématique de gestion des terres excavées du GPE.

L'accumulation du Mo dans les profondeurs des océans (débutant il y a environ 550 Ma) serait intimement liée au développement des organismes eucaryotes (Scott et al., 2008). Aujourd'hui encore, son implication est démontrée comme cofacteur dans des réactions enzymatiques du fonctionnement métabolique humain (Smedley and Kinniburgh, 2017). Ainsi, chez l'adulte, une consommation quotidienne en Mo de 95 µg est recommandée par l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses, 2021). Chez l'être humain, les cas de maladies liées à des carences en Mo sont très rares et concernent presque uniquement des nouveau-nés souffrant de défauts métaboliques (Food and Nutrition Board and Institute of Medicine, 2001). À l'inverse, une surconsommation en Mo est susceptible de causer un certain nombre de maladies (WHO, 2003). La littérature dispose de nombreuses références répertoriant des cas de molybdenosis, une maladie pouvant conduire à des carences mortelles en Cu, chez des ruminants se nourrissant d'herbages riches en Mo (Bradford et al., 1990 ; Suttle, N.F., 1991 ; Neunhäuserer et al., 2001 ; Xiaoyun et al., 2006 ; Wang et al., 2021). Chez l'Homme, les preuves de tels effets sont moins évidentes et, c'est en partie pour cela, que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS ; World Health Organization, WHO) n'a pas jugé nécessaire de conseiller une valeur de concentration en Mo contraignante à respecter dans l'eau potable lors de la 4<sup>ème</sup> édition de ses directives (WHO, 2022). On notera aussi que ni la législation française ni la législation européenne n'impose de valeurs limites quant aux teneurs en Mo dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Parmi l'ensemble des micronutriments, le sélénium est supposé présenter l'une des frontières les plus étroites entre carence (< 40 µg.j<sup>-1</sup>) et toxicité (> 400 µg.j<sup>-1</sup>) (Fordyce, 2013). Chez l'être humain, il est nécessaire à la formation de 25 séléno-protéines, parmi lesquelles la glutathion peroxydase qui lutte contre la dégénération oxydative des cellules (Rotruck et al., 1973). Des carences en sélénium chez les

animaux sont largement répandues sur l'ensemble de la planète et provoquent de nombreuses maladies pouvant entraîner la mort. Des programmes de supplémentation alimentaire sont souvent adoptés pour améliorer la productivité des élevages. L'impact des carences en Se sur la santé humaine est moins clair, dans la mesure où, les maladies engendrées sont souvent multifactorielles (maladie de Keshan, maladie de Kashin-Beck, insuffisance thyroïdienne...) (WHO, 1996 ; Rayman, 2012). Néanmoins, pour refléter l'aspect essentiel du sélénium, la consommation quotidienne recommandée varie entre 20 et 70  $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$  (Mehri, 2020), avec une valeur de 70  $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$  proposée par l'Anses (2021). A l'inverse, une surexposition au Se chez les animaux, mais aussi chez l'être humain, entraîne également de nombreuses pathologies (sélénose, cancer, diabète...) qui dépendent de la forme chimique du Se, de sa concentration et d'un certain nombre de cofacteurs présents lors de l'intoxication (Fordyce, 2013). Bien que les cas de toxicité liés à une surexposition au Se sont moins répandus que les cas de carences, certaines zones géographiques particulièrement riches en Se ont vu l'émergence de sélénoses endémiques présentant un taux de mortalité particulièrement alarmant (Yang et al., 1983). En réponse à ces constats, et bien que l'implication de cofacteurs complique la définition de la dose d'ingestion de Se présentant un danger immédiat pour la santé humaine, l'OMS recommande une valeur maximale de 400  $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$ . Enfin, contrairement au Mo, une concentration à ne pas dépasser dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine est fixée par la législation française à 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le Se (JORF, 2001). Cette valeur est d'ailleurs plus contraignante que celle imposée dans le cadre de la directive européenne (20 à 30  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (OJEU, 2020).

### 1.3. Stabilisation chimique des terres excavées

En réponses aux problématiques soulevées dans le paragraphe précédent, les entreprises productrices de déblais sous forme de terres excavées naturellement contaminées sont à la recherche de solutions, afin de réduire le risque potentiel de relargage en ETM associés à ces matériaux. Comme récapitulé dans le Tableau 1-3, il est possible de classer les différentes techniques de traitement de sols contaminés en trois catégories à savoir les solutions physiques, chimiques et biologiques (Khalid et al., 2017). Leur mise en œuvre peut intervenir *in situ* ou *ex situ*, seule ou en combinant plusieurs types de solutions. Le choix d'une solution par rapport à une autre dépend alors d'une somme de facteurs parmi lesquels, l'efficacité attendue par rapport à la contamination considérée ou encore les contraintes opérationnelles liées au contexte de mise en œuvre. Dans le cas des chantiers du GPE, les faibles teneurs en ETM constatées (exceptionnellement supérieures à une centaine de ppm, mais la plupart du temps de l'ordre d'une dizaine de ppm) rendent toutes opérations de séparation ou d'extractions inenvisageables pour des raisons principales de viabilité économique. Même si les techniques biologiques de phytoextraction sont particulièrement efficaces dans des contextes de contamination diffuse, les temps de traitement avant obtention d'une réelle diminution de la mobilité des ETM sont longs (Bhargava et al., 2012) et pourraient ne pas rencontrer les prérequis liés au stockage des terres excavées issues de chantiers de creusement. Dans le cadre de ce projet de thèse, la solution retenue est la stabilisation chimique qui agit *via* l'immobilisation des contaminants dans la matrice solide par ajout d'additifs de manière à réduire le risque de relargage. Bien que cette solution se heurte à un certain nombre de limites qui seront détaillées dans la section 1.3.4 (dépendance aux paramètres du milieu, questionnement sur l'efficacité à long terme), elle possède l'avantage d'être potentiellement peu coûteuse, rapidement efficace et peu contraignante à mettre en œuvre (Khalid et al., 2017, Beiyuan et al., 2016).

Le choix du stabilisant constitue l'élément clé de la procédure de qualification de la technique. Ainsi, les prochains paragraphes s'attacheront à lister les principaux stabilisants recensés dans la littérature et les mécanismes d'immobilisation des ETM associés. À notre connaissance, la mise en œuvre de la stabilisation chimique sur des terres excavées n'a jamais été référencée dans le cas spécifique de contaminations naturelles en Mo ou en Se. C'est pourquoi nous nous appuyerons dans un premier temps sur les études ayant pour objectif de stabiliser des sols contaminés par des ETM au sens large du terme (avec une attention particulière portée sur les anions) avant de s'intéresser aux quelques cas où des matrices solides contaminées (origine anthropique) au Mo ou Se ont fait l'objet de tentatives de stabilisation.

Tableau 1-3 : Comparaison de différentes techniques employées pour le traitement de sols contaminés aux ETM. Tableau traduit et réduit à partir de Khalid et al. (2017).

Technique	Principe	Avantages	Limites
<b>Traitement physique</b>			
Remplacement du sol	Excavation du sol contaminé et remplacement par un sol propre	Efficace pour les sols à forte contamination	Production de quantités importantes de déblais potentiellement dangereux, coûteux, perte de fertilité parfois constatée
Isolation du sol	Utilisation de barrières physiques pour séparer le sol contaminé des zones non contaminées	Efficace pour les sols à forte contamination ; évite le transport hors site contaminé	Coûteux, efficacité variable, remédiation du sol contaminé passe par des mesures supplémentaires
Vitrification	Réduction de la biodisponibilité des ETM par création de matériau vitreux	Facilement mise en œuvre sur une grande variété de contaminant	Très coûteux en énergie
Traitement électrocinétique	Extraction des ETM par utilisation de l'électrophorèse ou de l'électro-migration	Facilement mise en œuvre, économique et non destructif pour le sol	Optimal pour un sol à faible perméabilité et avec contrôle du pH
<b>Traitement chimique</b>			
Stabilisation	Réduction de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM par ajouts de stabilisants	Rapidité et facilité de mise en œuvre, économique, applicable à une grande variété de contaminants	Solution temporaire et nécessitant une surveillance permanente
Lavage du sol	Extraction des ETM par formation de complexes stables et mobiles avec des extractants	Économique, supprime la présence du contaminant, réduit les incertitudes sur les performances à long terme	Problèmes environnementaux liés aux extractants utilisés, efficacité variable selon les sols, les ETM et les extractants
<b>Traitement biologique</b>			
Phytovolatilisation	Incorporation des ETM dans les plantes puis relargage dans l'atmosphère	Économique et peu perturbateur	Restreint aux métaux volatils, engendre des problèmes environnementaux suite au rejet dans l'atmosphère
Phytostabilisation	Séquestration des ETM dans les plantes <i>via</i> les racines	Économique et peu perturbateur	Solution temporaire, efficacité variable selon les sols, les ETM et les plantes
Phytoextraction	Accumulation des ETM dans les plantes et la partie cultivable du sol	Économique et peu perturbateur	Plantes accumulatrices peu nombreuses, efficacité variable selon les conditions de croissance, la tolérance des plantes, la biodisponibilité des ETM

### 1.3.1. Définition et usages

La stabilisation d'un sol ou de terres excavées consiste, selon la définition établie par la norme (NF EN ISO 11074, 2015), en une amélioration de la stabilité chimique du matériau contaminé par ajout d'additifs chimiques. Cette stabilité peut être obtenue, par exemple, par précipitation de métaux solubles, par adsorption physiques et/ou chimiques ou encore par une modification des équilibres d'oxydo-réduction initiant le changement d'état d'oxydation du contaminant vers une espèce moins mobile. Dans tous les cas, le but à atteindre est la diminution de la toxicité effective ou potentielle du matériau considéré en piégeant le contaminant de manière durable dans la phase solide.

La stabilisation chimique, seule ou combinée à une opération de solidification (*i.e.* réduction de la fluidité d'un matériau pour limiter l'attaque d'agents mobilisateurs tels que le vent ou l'eau), est souvent utilisée dans le cadre de contaminations en éléments inorganiques (métaux et métalloïdes notamment). La plupart du temps, cette technique a été éprouvée sur des cas de contaminations d'origine anthropiques comportant des teneurs en ETM relativement élevées. Il est difficile d'établir une liste des stabilisants les plus couramment utilisés dans le cadre de contaminations aux ETM. Kumpiene (2010) propose la sienne en citant les minéraux contenant des phosphates, les aluminosilicates naturels ou synthétiques, les oxydes de fer et les biomatériaux. Khalid et al. (2017) ont ajouté à cette liste l'usage de liants minéraux et notamment des ciments. Dans leur revue de littérature traitant spécifiquement de l'immobilisation des ETM dans les sols, Palansooriya et al (2020) ont confirmé ces observations, en notant toutefois, qu'au cours de ces dernières années, un intérêt scientifique grandissant est apparu concernant les stabilisants à très faibles coûts et s'inscrivant dans une démarche d'économie circulaire, qu'ils soient organiques (biochar, compost, charbon de bois, charbon actif) ou inorganiques (chaux, cendres volantes et boues rouges riches en oxydes de Fe). Devant la diversité des stabilisants utilisés, la sélection d'une solution optimale peut être longue et complexe. Il est donc utile de définir ici les mécanismes associés à chacun de ces stabilisants en prenant soin de rappeler qu'en dépit de ces aspects, l'efficacité de l'immobilisation sera fortement dépendante de la dynamique propre aux ETM et aux propriétés du matériau considéré (cf. section 1.2.2).

### 1.3.2. Nature et mécanismes d'action des principaux types de stabilisants

#### 1.3.2.1. (hydr-)Oxydes métalliques et leurs précurseurs

Les (hydr-)oxydes métalliques sont présents sous différentes formes dans l'ensemble des sols à des concentrations variables (Komarek et al., 2013). Comme évoqué précédemment, ils interviennent dans la mobilité des ETM, principalement *via* des mécanismes de complexation et/ou précipitation. De nombreuses études ont cherché à classer les oxydes métalliques selon leur capacité de sorption vis-à-

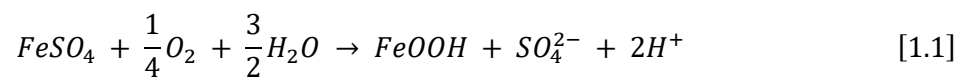
vis d'un ETM donné (Rovira et al., 2008 ; Geng et al., 2013 ; Guo et al., 2014), même si celle-ci dépend de nombreux facteurs déjà évoqués en section 1.2.2.2 (pH, conditions redox, concentrations en ETM). En outre, les caractéristiques de chaque oxyde ont une grande importance comme, par exemple, le pH de point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) - valeur de pH pour laquelle les charges surfaciques s'équilibrent (Kosmulski et al., 2018), la surface spécifique ou la densité de sites de surface. Les (hydr-)oxydes métalliques sont des espèces amphotères, c'est-à-dire qu'elle peuvent être chargées positivement ou négativement selon les caractéristiques du milieu et principalement en fonction du pH (Dzombak and Morel, 1990). Ainsi, un  $pH < pH_{PZC}$  favorisera l'apparition de charges positives à la surface des oxydes et donc la rétention des espèces chargées négativement comme les (oxy-)anions. A l'inverse un  $pH > pH_{PZC}$  sera favorable à la sorption des cations métalliques par augmentation progressive de la charge négative des sites surfaciques. Ce sont les (hydr-)oxydes de Fe qui ont fait l'objet du plus grand nombre d'études concernant leur utilisation potentielle pour stabiliser les ETM dans des sols contaminés. Cependant, les oxydes de manganèse (Mn) et d'aluminium (Al) présentent, eux aussi, des affinités avec les ETM. Les oxydes de Mn sont mêmes reconnus comme principaux réservoirs de Mo dans les sédiments océaniques (Kuhn et al., 2003).

#### *Les oxydes de Fe*

L'utilisation d'(hydr-)oxydes de Fe naturels ou synthétiques, tels que l'hématite ( $Fe_2O_3$ ), la goethite ( $FeOOH$ ), la ferrihydrite ( $Fe(OH)_3$ ), ou encore la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) pour stabiliser des sols contaminés en ETM est largement documentée. Par exemple, dans une étude visant à diminuer la mobilité et la biodisponibilité de nombreux contaminants (As, Cd, Cu, Pb and Zn) dans une ancienne zone industrielle (fonderie de Zn/Pb, Autriche), l'utilisation de ferrihydrite combinée à une boue gravillonneuse majoritairement carbonatée a permis l'obtention du meilleur taux d'abattement (par rapport à une vingtaine de stabilisants testés) pour les éléments cationiques (Friesl et al., 2006). Les auteurs ont proposé que les phénomènes de sorption chimique à la surface de la ferrihydrite constituaient les principaux mécanismes à l'origine de ces résultats. Une étude différente utilisant une méthodologie proche a, quant à elle, mis en évidence une efficacité limitée de l'ajout de goethite ou d'hématite pour agir sur la mobilité et la biodisponibilité d'ETM tels que Cd, Cu, Ni, Pb et Zn (Usman et al., 2006). Les causes de tels écarts peuvent être multiples et sont à rechercher du côté de la composition et des caractéristiques physico-chimiques (e.g. pH) du sol étudié, de la spéciation des ETM, de la nature des (hydr-)oxydes utilisés...

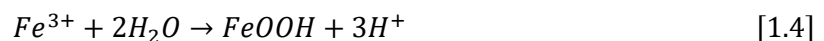
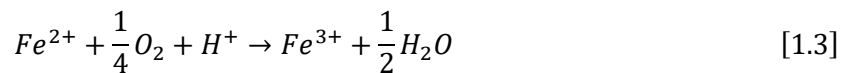
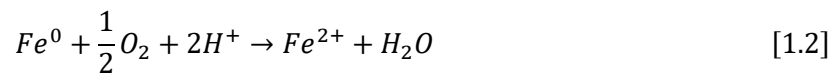
Pour obtenir une plus grande efficacité de stabilisation, il est possible d'utiliser des précurseurs à la formation d'(hydr-)oxydes de Fe comme des sulfates ( $FeSO_4$ ) ou du fer zéro valent ( $Fe^0$ ) dont l'action reposera également sur des mécanismes de complexation et/ou précipitation. L'utilisation de ces

précurseurs présente plusieurs avantages comme, notamment, le fait d'entraîner la formation (hydr)oxydes de Fe faiblement cristallisés, voire amorphes (Komarek et al., 2013). La capacité de rétention des ETM de tels minéraux est reconnue comme plus importante que celle des oxydes cristallisés en raison de leur plus grande surface spécifique (Schwertzmann and Taylor, 1989 ; Warren and Alloway, 2003). Notamment, l'apport au sol de  $FeSO_4$  s'est montré efficace pour diminuer la quantité d'arsenic (As) incorporée dans des laitues cultivées dans un sol issu d'une ancienne fonderie d'As (Warren and Alloway, 2003). Le mécanisme de stabilisation est principalement lié à la sorption de l'As à la surface d'(hydr-)oxydes de Fe précipités suite à la dissociation du stabilisant. Cette précipitation s'accompagne d'une acidification du milieu selon la réaction suivante (Komarek et al., 2013) :



Cette acidification (plus ou moins importante en fonction de la capacité tampon associée au sol étudié) aura tendance à favoriser la rétention des (oxy)-anions par rapport à l'utilisation d'(hydr-)oxyde de Fe naturel ou synthétique (Hartley et al., 2004). A l'inverse, plusieurs références font état d'une augmentation potentielle de la mobilité des cations métalliques (*e.g.* Cu, Pb, Zn...) si des dispositions de contrôle du pH ne sont pas mises en œuvre (Warren and Alloway, 2003 ; Hartley et al., 2004 ; Komarek et al., 2013 ; Fresno et al., 2016).

L'utilisation de  $Fe^0$  (fer natif, grenaille de Fe pauvre en impuretés...) entrainera également, par oxydation, la formation d'(hydr-)oxydes de Fe faiblement cristallisés susceptibles de stabiliser les ETM dans les sols contaminés (Leupin and Hug, 2005). L'influence sur le pH est faible, comme on peut le déduire du mécanisme décrit dans les équations [1.2] à [1.4].



Plusieurs autres avantages accompagnent l'utilisation du  $Fe^0$ . Premièrement, à dosage équivalent, la masse de Fe sera supérieure par rapport au cas des sulfates de Fe représentant ainsi un plus grand réservoir pour la formation des (hydr-)oxydes et la rétention des ETM. Ensuite, la cinétique d'oxydation du  $Fe^0$  est plus lente que celle de la dissociation du  $FeSO_4$ , ce qui favoriserait l'apparition d'(hydr-)oxydes de Fe fraîchement précipités sur une plus grande durée bénéfique à la pérennité du traitement (Kumpiene et al., 2008). Enfin, le relargage de fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) peut entraîner l'apparition de réactions



de réduction ou d'oxydation des ETM selon le contexte (Leupin and Hug, 2005 ; Tang et al., 2014). Or, comme mentionné en section 1.2.2.2, certains ETM (dont le Se) voient leur toxicité et/ou leur mobilité changer en fonction de leur état d'oxydation.

Les cas d'application de  $Fe^0$  pour la stabilisation de sols contaminés aux ETM rendent des conclusions variées qui dépendent du type d'ETM, des propriétés du sol ou encore du temps de cure employé. L'utilisation de grenaille de Fe a permis une diminution significative de la mobilité du Zn, Pb et Cd dans un sol contaminé par des retombées atmosphériques industrielles (Houben et al., 2012). Plus le temps augmentait entre l'analyse des éluâts et l'application du stabilisant, plus l'immobilisation était prononcée (simultanément avec une augmentation du pH). Kumpiene et al. (2006) ont utilisé un produit similaire (grenaille de fer synthétique) pour traiter un sol issu d'une ancienne usine d'imprégnation du bois contaminé au Cr, Cu et As. Le relargage d'As, mesuré par un test de lixiviation en bâchée, a été grandement limité (diminution de 98,5 %) par l'ajout de  $Fe^0$  (1 %wt). L'efficacité était moindre dans le cas du Cu et du Cr, ce qui est en accord avec les résultats de Hartley et al. (2004).

#### *Les oxydes de Mn*

L'utilisation d'oxydes de Mn permet également de réduire la mobilité des ETM par des mécanismes de sorption proches de ceux attendus en utilisant des (hydr-)oxydes de Fe. En fonction des études considérées, la rétention d'ETM à la surface des (hydr-)oxydes de Mn est tantôt suggérée supérieure par rapport aux (hydr-)oxydes de Fe (Fu et al., 1991), tantôt inférieures (Balistrieri and Chao, 1990). En particulier, la birnessite présente une structure par couches permettant de démultiplier les sites de sorption potentiels en ajoutant des espaces interfoliaires aux sites de surfaces (Wang et al., 2012). De plus, les oxydes de Mn possèdent des  $pH_{PZC}$  faibles (inférieurs à 4,7) qui les rendent très intéressants pour sorber des cations métalliques dans des conditions acides à alcalines (Grangeon et al., 2020). Plusieurs études ont ainsi montré des résultats prometteurs quant à l'utilisation de différentes formes d'oxydes de Mn pour la stabilisation de sols contaminés en Cd, Cu et Pb (Michalkova et al., 2014), en As et Sb (Bagherifam et al., 2014) ou encore en As, Sb et Pb (Ettler et al., 2015). Cependant, Hettiarachchi et al. (2000) n'ont constaté qu'une faible réduction du Pb biodisponible dans des phases dites « stomacales » et « intestinales » pour 4 des 5 sols contaminés étudiés après traitement avec un oxyde de Mn (cryptomelane,  $K_2Mn_8O_{16}$ ). Mench et al. (2000) récapitulent l'impact d'amendements en hydroxydes de Mn ou en birnessite ( $MnO_2 \cdot nH_2O$ ) sur l'incorporation du Cd et du Zn dans des plantes (principalement haricots nains et *Lolium*) cultivées dans différents types de sols contaminés. Les quantités d'ETM retrouvées dans les racines diminuent quel que soit le stabilisant utilisé (à 1 %wt) ou le sol considéré. Cependant, l'effet stabilisant de la birnessite sur la mobilité du Zn est significativement réduit au bout de quelques mois seulement. Ceci a été lié à l'altération des oxydes de Mn et peut

représenter un inconvénient majeur comparé à l'utilisation d'(hydr-)oxydes de Fe. La réduction des oxydes de Mn peut, en effet, intervenir dans des conditions plus oxydantes que les (hydr-)oxydes de Fe et entraîner ainsi le relargage des ETM préalablement adsorbés (Kumpiene et al., 2008). A l'inverse, Huot et al. (2014) ont discuté l'apparition d'une forêt sur un sol anthropisé riche en oxyde de Mn (issu d'une usine de production d'acier de Mn) près de 50 ans après l'arrêt de l'activité industrielle. Pour comparaison, un sol anthropisé issu de la production d'acier classique était lui totalement dépourvu de forêt. Les contenus totaux en Zn et Pb étant similaires dans les deux sols, les auteurs ont pu identifier par analyses spectroscopiques, une forte rétention des ETM par les oxydes de Mn faiblement cristallisés du sol issu de l'usine de production d'acier de Mn.

#### *Les oxydes d'Al*

L'utilisation d'oxydes d'Al a été moins considérée que les (hydr-)oxydes de Fe ou de Mn pour le traitement des sols. Néanmoins, on trouve un certain nombre de tentatives dans la littérature comme par exemple, l'utilisation d'oxydes d'Al amorphes pour stabiliser deux sols miniers fortement pollués en ETM (As, Pb et Sb) qui a été comparé à l'utilisation de goethite, de ferrihydrite et de minéraux silicatés (bentonite et sépiolite) (Garcia-Sanchez et al., 2002 ; Alvarez-Ayuso et al., 2013). Les deux études ont montré que les oxydes d'Al amorphes peuvent réduire efficacement (jusqu'à 100 % d'immobilisation en fonction du dosage utilisé) les quantités relarguées d'As, de Pb ou de Sb au cours d'un test de lixiviation jusqu'à devenir plus efficace que la goethite ou la ferrihydrite en fonction du sol considéré. Cette tendance est confirmée par l'étude de Bagherifam et al. (2014), où des oxydes naturels d'Al (majoritairement composés de diaspore, AlOOH) ont réduit efficacement la mobilité du Sb et, dans une moindre mesure celle de l'As, dans des sols dopés à 50 mg.kg<sup>-1</sup> en As ou en Sb. Dans tous les cas, les pistes d'explication des mécanismes d'immobilisation s'appuient sur le faible degré de cristallinité et la grande surface spécifique des oxydes utilisés, offrant une quantité de sites réactifs importante pour complexer les ETM.

#### 1.3.2.2. Matériaux alcalins

L'utilisation de matériaux alcalins (chaux, ciments, carbonates...) seuls ou en combinaison avec d'autres stabilisants, permet de mettre en jeu différents mécanismes de stabilisation. La règle générale veut que l'augmentation du pH couramment observée soit favorable à la rétention des cations métalliques par augmentation des charges négatives de surface, par coprecipitation avec les carbonates (Kumpiene et al., 2010) ou encore par précipitation d'hydroxydes métalliques (Paria and Yuet, 2006). Ainsi, de nombreuses études ont permis de mettre en évidence la diminution de la fraction soluble d'éléments comme Cd, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn suite à l'utilisation de stabilisants alcalins comme la chaux (Gray et al., 2006 ; Hale et al., 2012 ; Xi et al., 2014 ; Li et al., 2019), des ciments (Alpaslan and

Yukselen, 2001 ; Hale et al., 2012 ; Xi et al., 2014 ; Li et al., 2019) ou des carbonates (Lee et al., 2009 ; Houben et al., 2012 ; Vrînceanu et al., 2019). A l'inverse, l'effet sur les espèces anioniques comme As, Cr, Se, Mo ou Sb tend plutôt à l'augmentation du relargage (Holland et al., 2018) en lien avec l'augmentation des charges de surfaces négatives combinées à la compétition des ions OH<sup>-</sup>. Néanmoins, certains effets stabilisants peuvent être attendus à travers, notamment, le potentiel de formation de métalates de calcium pour former des espèces insolubles (arséniate de calcium, Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ; sélénate ou sélénite de calcium, CaSeO<sub>4</sub> ou CaSeO<sub>3</sub> ; powellite, CaMoO<sub>4</sub>...) si l'augmentation du pH est modérée et si les concentrations en oxyanions sont suffisamment importantes (Cornelis et al., 2008b). De plus, il existe une possibilité d'incorporation des oxyanions lors de la précipitation de phases pouzzolaniques, produits de l'hydratation du système (monosulfates ou ettringite). En fonction de leur affinité avec ces minéraux mono ou tri-phasiques, les oxyanions peuvent être incorporés dans la structure en colonne de l'ettringite ou dans les espaces interfoliaires des monosulfates (Chrysochoou and Dermatas, 2006 ; Cornelis et al., 2008a). Néanmoins, les sulfates présentent une affinité supérieure pour ces minéraux rendant leur incorporation favorables d'un point de vue thermodynamiques. Ainsi, la présence de sulfates en excès dans le milieu risque d'entraîner le relargage des oxyanions même après incorporation dans les phases pouzzolaniques. Enfin, il est à noter que les mécanismes de stabilisation liés à la présence de telles phases sont hautement dépendant du pH. En effet, le pH devra être maintenu à des valeurs élevée (*i.e.* supérieur à 10,5) pour éviter une rapide dissolution des phases monosulfate et/ou ettringite et, donc, un relargage des espèces incorporées (Chrysochoou and Dermatas, 2006).

Les matériaux alcalins peuvent également être utilisés pour réduire la mobilité des sulfates, en particulier dans les terres riches en gypse. La précipitation d'ettringite est souvent avancée comme principal mécanisme de stabilisation en raison d'un effet conjugué de l'augmentation du pH et de l'apport significatif en Al. Ainsi, Diaz Caselles et al. (2020) ont montré l'effet stabilisant de plusieurs formulations de liants hydrauliques sur la mobilité des sulfates dans un sols limoneux dopés artificiellement en gypse. L'utilisation d'un produit majoritairement composé de laitier de haut fourneau s'est montré particulièrement intéressant car, en plus de limiter le relargage en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, il a permis de minimiser le gonflement volumique du sol (< 5 %) et éviter un relargage indésirable en Cr souvent observé lors de l'utilisation de ciments comme agents stabilisants (Estokova et al., 2012 ; Sinyoung et al., 2012).

### 1.3.2.3. Minéraux argileux

Les minéraux argileux (sépiolite, attapulgite, vermiculite, smectite...) font partie du groupe des silicates et sont extrêmement abondants à l'état naturel sur terre comme produits de l'altération des roches

primaires (Chesworth et al., 2008). Leur utilisation pour limiter la mobilité des ETM dans les sols tire profit de leur capacité d'adsorption principalement liée à leurs caractéristiques structurales. En effet, les argiles sont constituées d'un empilement de feuillet tétraédriques et de feuillets octaédriques. Des substitutions isomorphiques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  au niveau des tétraèdres et  $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  au niveau des octaèdres) peuvent survenir et créer localement des déficits de charges positives compensés par la présence de cations dans l'espace interfoliaire (Sposito et al., 1999). Cette capacité d'échange cationique (CEC) peut être mesurée et varie en fonction du minéral considéré (de 3 meq/100g pour la kaolinite à 210 meq/100g pour la vermiculite) (Maubec, 2010). D'autre part, à l'instar des (hydr-)oxydes métalliques, les groupements de surfaces des argiles (silanols, Si-OH et aluminols, Al-OH) peuvent présenter une charge variable en fonction du pH (positive à pH acide et négative à pH basique). Ainsi, des phénomènes d'adsorption spécifique et non-spécifique sont aussi susceptibles de jouer un rôle dans l'immobilisation des ETM et sont exacerbés par la grande surface spécifique présentée par certains minéraux silicatés comme les smectites (environ  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Berkowitz et al., 2014). Ces interactions sont d'autant plus favorisées dans le cas des cations métalliques que l'ajout de matériaux argileux conduit systématiquement à une augmentation du pH et donc une augmentation de la charge négative (Xu et al., 2017).

Plusieurs études ont donc considéré l'utilisation de matériaux argileux pour traiter des sols contaminés à l'échelle laboratoire ou terrain. Par exemple, Zotiadis et al. (2012) ont montré que l'ajout de palygorskite (4 %wt) dans un sol contaminé par une activité minière prolongée et intensive permettait de réduire la quantité d'ETM soluble dans l'eau, confirmant des résultats laboratoire obtenus par Alvarez-Ayuso et García-Sánchez (2003). Néanmoins, l'efficacité était fortement dépendante de l'élément considéré, puisque cette réduction ne s'élevait pas au-delà de 30 % dans le cas de Sb (29 %), d'As (18 %) et de Cu (17 %). Le rôle des argiles dans les processus d'immobilisation a été confirmé dans le cas d'un sol contaminé au Cd, Pb et Zn par une activité industrielle (Roumanie) et traité à la bentonite (Vrînceanu et al., 2019) ; d'un sol contaminé au Cd et Pb par une activité minière (Chine) et traité à la sépiolite (Zhan et al., 2019) ; ou encore, d'un sol agricole contaminé au Cd, Cu, Pb et Zn par une activité minière (Chine) et traité avec une faible quantité (0,8 %wt) d'un mélange sépiolite/calcite (Zhou et al., 2014).

Malgré ces résultats encourageants, l'utilisation de minéraux argileux comme stabilisants est souvent moins considérée que celle des (hydr-)oxydes métalliques, par exemple (Kumpiene et al., 2010). Ceci est principalement dû aux difficultés d'identification des mécanismes exacts d'immobilisation en raison (i) de la présence en grande quantité de matériaux similaires dans les sols traités qui compliquent l'isolation de la contribution du stabilisant, (ii) des variations plus ou moins importantes

de la composition des argiles pouvant altérer l'efficacité du traitement (Xu et al., 2017) et (iii) de la sélectivité des argiles vis-à-vis de l'échange cationique et de l'adsorption des ETM (Gong et al., 2018).

#### 1.3.2.4. Utilisation de sous-produits et autres résidus

Les traitements par stabilisation chimique peuvent également faire intervenir des sous-produits de l'activité industrielle ou minière par exemple (Kumpiene et al., 2010). Dans une démarche d'économie circulaire, ces matériaux, initialement considérés comme des déchets, sont valorisés comme agents de stabilisation. Les mécanismes d'action sont proches de ceux décrits dans le cas de l'utilisation des matériaux énoncés plus haut. Dans le cas de l'utilisation des boues rouges (déchet principal lié à la production d'alumine), les fortes teneurs en (hydr-)oxydes métalliques (notamment Al et Fe) associées au caractère alcalin du déchet permettent de complexer de manière efficace les ETM et notamment les cations métalliques (Feigl et al., 2012 ; Lee et al., 2011 ; Gray et al., 2006 ; Ciccu et al., 2003). Les cendres ou les mâchefers issus de l'incinération de charbon ou de déchets ont également été considérée comme agents stabilisants. Là encore, les mécanismes semblent favorables dans le cas de contaminations en cations métalliques avec un effet conjugué de l'augmentation du pH (favorable à la précipitation et à la sorption des cations) et de la surface spécifique des matériaux. Néanmoins, la composition de ces stabilisants est largement dépendante du type de produit incinéré (organique ou inorganique), du type d'incinérateurs ou encore des moyens mis en œuvre pour leur collecte. Tous ces paramètres vont affecter leurs caractéristiques chimiques et donc leur capacité d'immobilisation des ETM pouvant mener à l'obtention de résultats mitigés. L'étude de Houben et al. (2012) a ainsi montré que l'utilisation de cendres volantes issues d'une centrale thermoélectrique pour traiter un sol contaminé en Pb, Cd et Zn était la solution la moins efficace parmi les six stabilisants testés. La diminution de la quantité d'ETM extraite dans les éluats était seulement significative dans le cas du Cd et du Zn avec des réductions respectives de 33 et 41 %.

D'autres sous-produits industriels ont été envisagés comme des résidus de production de briques, de la poudre céramique, des laitiers de hauts fourneau, de la poussière de cimenterie ou encore de la chaux issue du process d'extraction du sucre.

À noter que les boues rouges, les déchets d'incinération ou les résidus miniers peuvent eux-mêmes être enrichis en ETM. Hua et al. (2017) ont réalisé un inventaire des concentrations mesurées dans des boues rouges d'origines variées. Les teneurs moyennes en As, Cr, Ni, Pb, V et Zn sont significatives avec des valeurs de 83, 607, 101, 92, 1454 et 122 mg.kg<sup>-1</sup> respectivement. Cetin and Aydilek (2013) ont, quant à eux, montré une augmentation du pH corrélée à une mobilisation des éléments Mo et B suite à l'application de différents types de cendres volantes sur un sol ne présentant initialement pas de

mobilité particulière. Ces enrichissements peuvent représenter un frein à l'utilisation de tels additifs, en particulier pour traiter des terres aussi faiblement contaminées que celles du GPE.

#### 1.3.2.5. Les stabilisants organiques

L'utilisation de stabilisants organiques est également largement documentée pour traiter des sols contaminés aux ETM. Elle tire profit de la capacité de la Matière Organique (MO) à retenir les contaminants selon différents mécanismes et principalement par des phénomènes d'adsorption et *via* la formation de complexes stables avec les composés organiques (Shahid et al., 2014). Les formes de ces stabilisants sont variées et rassemblent les fumiers, les composts, les boues de station d'épuration, le biochar ou encore les résidus végétaux ou animaliers (Palansooriya et al., 2020). Leur utilisation augmente la proportion de MO dans le matériau traité ayant pour conséquence une augmentation de la disponibilité de groupes fonctionnels caractéristiques (carboxyles, phénols, acides aminés, esters...) susceptibles d'interagir avec les ETM (Khalid et al., 2017). Néanmoins, comme indiqué dans le Tableau 1-2, le Carbone Organique Total et l'Indice Phénol font partis des paramètres soumis à des valeurs seuils pour l'acceptation des terres dans les différentes classes d'Installation de Stockage de Déchets. L'utilisation de stabilisants organiques résulterait nécessairement en une augmentation des mesures sur éluâts pour ces deux paramètres. De plus, les terres excavées concernées par les problématiques de relargage en ETM sont, de par leur composition, globalement dépourvues en MO et c'est donc assez logiquement que l'utilisation de stabilisants organiques n'a pas été considérée dans la présente étude.

#### 1.3.3. Etudes mettant en œuvre la stabilisation du Mo et du Se dans des sols contaminés

Le Tableau 1-4 récapitule l'ensemble des études disponibles dans la littérature et traitant de la stabilisation du Mo et du Se dans des matrices solides contaminées. Ces études traitent de zones géographiques et de matériaux variés (sols agricoles acides, déchets d'incinérateur, limons sableux...) présentant tous une contamination d'origine anthropique, soit par enrichissement lié à une activité industrielle, soit comme conséquence d'une activité agricole. Dans certains cas (Lehoux et al., 2020, Moon et al., 2009, Rashid et al., 2002, Mandal et al., 2020), les matériaux étudiés sont dopés artificiellement en ETM pour simuler la contamination à étudier. On notera qu'aucune étude ne s'intéresse spécifiquement au cas de contaminations d'origine naturelle. Les méthodes de caractérisation de l'efficacité de la stabilisation sont variées et, même si certaines études réalisent des analyses sur éluâts jusqu'à plusieurs mois après l'application de la stabilisation, les évolutions à long terme sont peu abordées.

Tableau 1-4 : Récapitulatif des études traitant de la stabilisation du Mo et du Se dans des sols contaminés.

Stabilisant	Dosage	ETM visé	Type de contamination	Teneurs en ETM (mg/kg)	Expériences associées	Efficacité	Mécanismes invoqués	Réf.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe(OH) <sub>3</sub> Biochar greffé Fe <sup>0</sup> (BC-Fe) Biomatériau Boues d'épuration	1 %wt 1 %wt 1 %wt 1 %wt 2 %wt	Mo	3 sols agricoles (Chine) contaminés en Mo car proches d'une mine de Mo	22 - 264	(i) Mo extractible (phytodisponible) (ii) Mo incorporé dans les plantes (iii) Méthode DGT <sup>(1)</sup>	✓ Effets des 6 stabilisants utilisés peu significatifs ✓ Fe(OH) <sub>3</sub> meilleur candidat pour la stabilisation du Mo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spéciation initiale du Mo explique les différences observées entre les sols</li> <li>• Adsorption aux oxydes de Fe (limitée par les pH neutres des sols étudiés)</li> </ul>	Wang et al. (2021)
FeSO <sub>4</sub> FeSO <sub>4</sub> + CaO FeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5-25 %wt 20 + 2-10 %wt 20 + 5-18 %wt	Mo	Cendres volantes (CV) et mâchefers (M) issus d'un incinérateur de déchets (Italie)	410 - 670	(i) Lixiviation suivant NF EN 12457-2	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Meilleur traitement sur M que sur CV</li> <li>✓ Efficacité ↗ quand FeSO<sub>4</sub> ↗</li> <li>✓ Ajout de CaO annule l'effet stabilisant de FeSO<sub>4</sub> tandis que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l'améliore</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction par Fe<sup>II</sup> des formes solubles (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</li> <li>• pH et Eh identifiés comme paramètres critiques pour l'efficacité de la stabilisation</li> </ul>	Mancini et al. (2020)
Gypse	1 – 15 %wt	Mo	3 sols (marécageux, agricole et non agricole; Hongrie) + 1 limon sableux (GB) mélangés à des boues rouges (1 – 33 %wt) contaminées en Mo	1,1 - 5,7	(i) Lixiviation batch (5 L/kg; 30 j; 100 rpm) (ii) Tests en colonne (limon sableux uniquement)	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Gypse ↘ le pH des sols impactés par les boues rouges (jusqu'à pH ≈ 8)</li> <li>✓ Mo stabilisé dans 2 sols sur 3 (dès l'ajout de 1 %wt de CaSO<sub>4</sub>) alors que V ou As sont toujours immobilisés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ↘ du pH favorise la sorption du Mo sur les minéraux du sol (présents initialement ou précipités)</li> <li>• Interactions faibles du Mo avec les minéraux du sol à pH neutre (≠ As ou V)</li> </ul>	Lehoux et al. (2013)
Fe-humate Mn-humate Acides humiques Boues d'épuration P-Fertilisant (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Vermiculite	2,05 mL.kg <sup>-1</sup> 2,8 mL.kg <sup>-1</sup> 1 %wt 1 %wt 3,2-12,7 mL.kg <sup>-1</sup> 131-262 mL.kg <sup>-1</sup> 1 %wt	Mo	Sol agricole (Autriche) avec contamination anthropogénique liée à une activité industrielle proche	2,5 - 10,7	(i) Mo bio-disponible (extraction NH <sub>4</sub> -acétate) (ii) Mo incorporé dans les plantes	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Fe/Mn-humates ↘ le Mo extractible du sol</li> <li>✓ Incorporation du Mo dans les plantes ↘ avec l'ajout en Fe/Mn-humates et boues d'épuration (expériences sous serres et <i>in-situ</i>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption du Mo à la matière organique par la formation de « ponts » avec les cations Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup></li> </ul>	Neunhäuser et al. (2001)
BC BC-Fe BC-Fe greffé polysulfure (PS-BC-Fe)	1 %wt 1 %wt 1 %wt	Se	Sol agricole (Chine) dopés artificiellement en Se <sub>IV</sub>	125 ± 10	(i) Extraction séquentielle à 5 étapes	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Les 3 BCs stabilisent le Se<sub>IV</sub></li> <li>✓ Conversion du Se soluble et échangeable en Se acido-soluble avec BC et BC-Fe</li> <li>✓ Conversion du Se soluble et échangeable en Se lié à la fraction organique après ajout de PS-BC-Fe</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption favorisée par la grande surface spécifique et les groupes fonctionnels (C-O, C=O et -OH) de PS-BC-Fe</li> <li>• Réduction du Se<sub>IV</sub> par Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS et FeS<sub>2</sub></li> <li>• Adsorption du Se avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>• Précipitation de FeSe, Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub></li> </ul>	Mandal et al. 2020

Tableau 1-4 (suite)

Nanoparticules d'oxydes (NPO) binaires Fe-Mn stabilisés (amidon ou carboxyméthyle de cellulose, CMC)	0,07 %wt (batch) 0,02 %wt (colonne)	Se	Sol sableux (USA) dopé artificiellement en Se <sub>IV</sub>	40,5	(i) Lixiviation batch (ii) Tests en colonne avec injection du stabilisant	✓ Désorption du Se $\searrow$ dans les sols stabilisés (en particulier avec CMC) lors des exp. batchs et colonne ✓ Stabilisants inefficaces à pH > 9	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation d'un polymère à la surface des NPO améliore leur transport</li> <li>• Couche de surface compensée par l'<math>\nearrow</math> de la surface dispo. permettant de garder l'efficacité de la stabilisation liée au NPO</li> </ul>	Xie et al. 2015
Ciment Portland (CP) Poussières de fours à ciments (PFC)	5, 10 et 15 %wt	Se	Kaolinite et Montmo. synth., sédiments argileux (USA) dopés artificiellement en Se <sub>IV</sub> ou Se <sub>VI</sub>	1000	(i) Tests TCLP <sup>(2)</sup> avec 2 temps de cure (7 et 28 j)	✓ Se <sub>IV</sub> mieux stabilisé par CP que PFC et effet positif de l' $\nearrow$ du temps de cure ✓ Se <sub>VI</sub> faiblement stabilisé	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Précipitation de sélénites de calcium (CaSeO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) et d'ettringite de Se dans les sols dopés au Se<sub>IV</sub> et au Se<sub>VI</sub> respectivement</li> </ul>	Moon et al. 2009
(hydr-)oxydes de Fe amorphes (Hfo)	1, 2, 3, 4, 5 et 7,5 %wt	Se	Sols acides (pH = 5.0) non contaminés (Japon) dopés artificiellement en Se <sub>IV</sub> et/ou Se <sub>VI</sub>	11 - 156	(i) Lixiviation (10 L/kg ; 6h) (ii) Lixiviation avec dépendance au pH	✓ Ajout de Hfo (1 %wt) $\searrow$ relargage en Se quel que soit le dopage initial ✓ Stabilisation non impactée par le séchage des sols (air) ✓ $\nearrow$ du pH = désorption du Se qui est plus marquée pour les sols dopés au Se <sub>VI</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption préférentielle du Se<sub>IV</sub> par rapport au Se<sub>VI</sub> à la surface des Hfo</li> <li>• Se<sub>IV</sub> retenu par mélange d'interactions chimiques et électrostatiques</li> <li>• Se<sub>VI</sub> adsorbé par interactions électrostatiques</li> </ul>	Rashid et al. 2002
FeSO <sub>4</sub>	0 – 2.5 %wt	Se	3 échantillons issus de sédiment de bassin d'évaporation (USA) avec enrichissement en Se (origine naturelle) causé par l'irrigation	4 - 28,8	(i) Se <sub>IV</sub> -Se <sub>VI</sub> échangeable (extraction KCl) (ii) Se <sub>IV</sub> -Se <sub>VI</sub> sorbé (extraction K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	✓ 90 % du Se <sub>IV</sub> échangeable stabilisé dès 0,6 %wt de FeSO <sub>4</sub> ajouté (pH = 8) ✓ Se <sub>VI</sub> échangeable moins stabilisé que Se <sub>IV</sub> avec dépendance au type de sol ✓ Se <sub>IV</sub> sorbé de façon irréversible pour les plus grands ajouts de FeSO <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Précipitation de FeOOH faiblement cristallisé</li> <li>• Adsorption du Se<sub>IV</sub> à la surface de FeOOH de plus en plus stable (occlusion) avec l'<math>\nearrow</math> de FeSO<sub>4</sub></li> <li>• Adsorption et réduction du Se<sub>VI</sub> défavorisées à pH alcalin</li> </ul>	Manning and Bureau (1995)

<sup>(1)</sup>DGT = Diffusive Gradient in Thin films ; <sup>(2)</sup>TCLP = Toxicity Characteristic Leaching Procedure



Wang et al. (2021) ont cherché à traiter par stabilisation des sols agricoles dont la contamination provient de leur proximité avec une mine d'extraction de Mo. L'action des stabilisants utilisés sur la quantité extractible de Mo est faible. La plus grande diminution est observée pour un ajout d'1 %wt de ferrihydrite. Les auteurs ont mis en avant le fait que cet hydroxyde de Fe tire profit de sa grande surface spécifique pour adsorber les ions. Ainsi, contrairement au cas de l'hématite ou des résidus de traitement des eaux (contenant également des oxydes de Fe ou d'Al), la rétention du Mo, en particulier de l'ion  $\text{MoO}_4^{2-}$ , est légèrement favorisée malgré le pH relativement neutre des sols étudiés (pH = 6,8 à 7,3). À noter que l'utilisation du fer zéro valent ( $\text{Fe}^0$ ) greffé à du Biochar (BC) n'a pas permis de stabiliser de façon efficace le Mo et s'est montré particulièrement néfaste pour la croissance des plantes lors de l'expérience de phytodisponibilité à cause d'une contamination au Bore (réactif utilisé pour synthétiser les nanoparticules de  $\text{Fe}^0$ ).

L'utilisation de BC pur ou greffé  $\text{Fe}^0$  a également été considéré dans le cas de la stabilisation d'un sol agricole dopé artificiellement en  $\text{Se}_{\text{IV}}$  ( $125 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). À travers la réalisation d'une extraction séquentielle à 5 étapes, Mandal et al. (2020) ont observé un transfert significatif du Se des fractions solubles dans l'eau et échangeables vers une fraction acido-soluble moins mobile. Cette modification de spéciation a été attribuée à l'alcalinisation des sols liée au traitement qui aurait engendré une augmentation de la quantité d'oxydes (Fe, Mn...) capable de complexer le  $\text{Se}_{\text{IV}}$ . Cependant, il est toujours difficile de supposer des changements de spéciation sur la base unique de résultats d'extraction séquentielle. En particulier, la fraction acido-soluble considérée ici résulte d'une extraction à l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à une concentration de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  et une température de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . De telles conditions risquent de dissoudre de façon totale ou partielle de nombreux constituants du sol, rendant difficile l'exploitation des résultats. En dernier lieu, l'ajout de polysulfure au BC greffé  $\text{Fe}^0$  a provoqué une amélioration de la stabilisation et un nouveau changement de spéciation du Se qui se retrouve alors majoritairement dans une fraction dite « organique » et extraite à l'aide d'un oxydant puissant, le persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Les mécanismes potentiels évoqués sont divers (réduction puis adsorption de  $\text{Se}_{\text{IV}}$  par la mackinawite  $\text{FeS}$ , précipitation de séléniures de Fe à la surface des minéraux...) et, bien qu'il soit difficile de statuer sur la prédominance de l'un par rapport aux autres, le changement de spéciation vers la fraction oxydable met en avant l'importance de la réduction dans l'immobilisation du Se.

Deux études de Mancini et al. (2020) et Maning and Burau (1995) ont considéré l'utilisation de sulfates de Fe ( $\text{FeSO}_4$ ) pour les cas, respectivement, de déchets d'incinérateurs contaminés au Mo et de sédiments de bassin d'évaporation enrichis en Se. Dans la première étude, les déchets (cendres volantes et mâchefers) ont des concentrations très élevées en Mo et ont nécessité des ajouts importants en  $\text{FeSO}_4$  (jusqu'à 25 %wt) pour que la stabilisation devienne significative. Les mécanismes

invoqués reposent sur le diagramme de prédominance du Mo et la possibilité, aux valeurs de pH et d'Eh concernées, d'obtenir la réduction du  $\text{MoO}_4^{2-}$  en espèces insolubles ( $\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{MoS}_2$  ou  $\text{MoO}_2$ ) comme représentée sur la Figure 1-8. Cependant, la moins bonne efficacité du traitement sur les cendres volantes, dans des conditions toujours favorables à la réduction du  $\text{Mo}_{\text{VI}}$  selon le diagramme de Pourbaix (bien qu'avec un pH plus élevé), vient nuancer cette analyse. D'autant plus que la réduction du Mo sans conditions anoxiques fortement réductrices est jugée difficile (Diaz Caselles L., 2020). Il semblerait donc que les mécanismes de rétention soient liés à la précipitation d'(hydr-)oxydes de Fe suite à l'ajout de  $\text{FeSO}_4$  engendrant autant de surfaces disponibles pour la complexation du molybdate. Cette dernière est plus efficace dans le cas des mâchefers en raison d'une acidification plus importante du système initiée par l'ajout de  $\text{FeSO}_4$  par rapport au cas des cendres volantes.

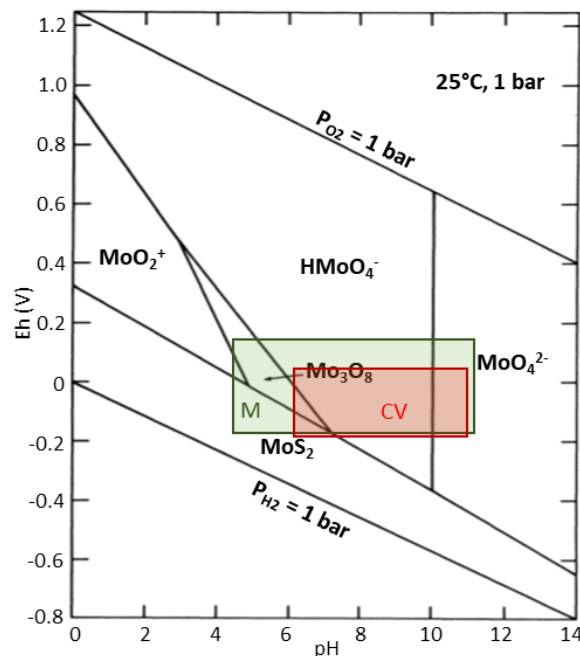


Figure 1-8 : Diagramme Eh-pH du Mo dans le système Mo-S-O-H (Brookins, 1988). Les rectangles vert et rouge représentent les conditions (Eh et pH) constatées après ajout de  $\text{FeSO}_4$  (5 – 25 %wt) pour traiter des mâchefers (M) et des cendres volantes (CV) contaminés au Mo (Mancini et al., 2020).

L'acidification progressive du milieu favorise l'adsorption, et donc, la stabilisation, en augmentant le nombre de sites surfacique chargés positivement. La moins bonne efficacité obtenue sur les cendres volantes peut alors être reconsidérée comme un effet conjugué de la plus grande teneur en Mo dans ce matériau et de sa plus grande capacité tampon limitant la protonation des sites. Enfin, l'ajout de chaux et d'acide sulfurique aux matériaux traités ont un effet respectivement négatif et positif sur la stabilisation, ce qui corrobore la prépondérance de la complexation comme phénomène d'immobilisation. C'est d'ailleurs ce mécanisme qui est avancé dans le cas de l'étude sur le Se de Manning and Bureau (1995) où la précipitation de goéthite ( $\text{FeOOH}$ ) faiblement cristallisée a été mise

en évidence. Son intérêt réside principalement dans le fait qu'elle met en avant le comportement connu du Se vis-à-vis de la complexation aux oxydes de Fe dans le contexte d'un traitement de sols contaminés. Ainsi, les auteurs ont remarqué une immobilisation bien plus importante du  $\text{Se}_{\text{IV}}$  par rapport au  $\text{Se}_{\text{VI}}$ . La même observation a été faite par Rashid et al. (2002) dans le cas de sols acides dopés au  $\text{Se}_{\text{IV}}$  et/ou  $\text{Se}_{\text{VI}}$  et traités aux oxydes de Fe amorphes. L'adsorption préférentielle du  $\text{Se}_{\text{IV}}$  se fait *via* un mélange d'interactions électrostatiques et chimiques tandis que le  $\text{Se}_{\text{VI}}$  serait exclusivement retenu *via* des interactions électrostatiques.

Les résultats de l'utilisation de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) pour traiter des sols alcalins (différents types de sols mélangés à des boues rouges contaminées en Mo) suggèrent que le principal mécanisme de stabilisation tire profit de la diminution du pH pour favoriser la sorption du Mo à la surface de minéraux initialement présent dans le sol (Lehoux et al., 2013). La capacité tampon des sols semble jouer un rôle crucial et pour cause, plus elle est importante (*i.e.* plus le pH tarde à diminuer), moins le Mo est stabilisé.

Neunhäuserer et al. (2001) ont étudié l'impact de différents acides humiques et autres fertilisants sur la disponibilité du Mo dans des sols agricoles contaminés par les rejets atmosphériques d'une activité industrielle située à proximité. Les acides humiques riches en Fe ou en Mn ont permis une diminution significative du Mo extractible et du Mo incorporé dans les plantes. Les mécanismes invoqués sont liés à la création de ponts covalents entre les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  et l'ion  $\text{MoO}_4^{2-}$ . L'utilisation de fertilisants phosphatés ou ammoniacés ont eu pour conséquence une mobilisation significative du Mo probablement en lien avec des phénomènes de compétition entre anions pour la complexation à la surface des minéraux du sol.

Enfin, là où les études précédentes ont considéré des stabilisants n'entraînant pas d'alcalinisation du sol vers des valeurs basiques, Moon et al. (2009) ont utilisé du Ciment Portland (CP) et des poussières de fours à ciment (PFC) sur différents matériaux (dont un sédiment argileux) dopés artificiellement au  $\text{Se}_{\text{IV}}$  ou au  $\text{Se}_{\text{VI}}$ . L'augmentation du pH ainsi obtenue est supposée défavorable vis-à-vis de la complexation des oxyanions. Néanmoins, dans le cas des échantillons dopés au  $\text{Se}_{\text{IV}}$ , la stabilisation au CP a entraîné une diminution significative du relargage en Se au cours des tests TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Le temps de cure augmenté à 28 jours a également permis une plus forte stabilisation. Une analyse DRX qualitative des échantillons dopés au  $\text{Se}_{\text{IV}}$  et stabilisés au CP a permis l'identification de la présence de calcium de sélénite hydraté ( $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Bien que les matériaux dopés au  $\text{Se}_{\text{VI}}$  n'aient pas été significativement impactés par les traitements utilisés, les analyses DRX et SEM-EDX ont permis d'identifier la présence d'ettringite de Se ( $\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ). La substitution des sulfates par des oxyanions dans des phases ettringite

ou monosulfate a déjà été répertoriée (Baur and Johnson 2003a ; 2003b, Cornelis et al., 2008a). Les mécanismes décrits dans le cadre d'utilisation de tels stabilisants ont plusieurs limites. Premièrement, la précipitation de ces phases nécessite probablement une forte concentration en Se (ici, elle est de  $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) incompatible avec les teneurs constatées dans le bassin parisien. Ensuite, le contrôle de la solubilité du Se *via* ces précipités risque d'être insuffisant pour se conformer aux valeurs seuils les plus contraignantes tandis que les pH alcalins obtenus contraindiquent la combinaison de tels additifs avec d'autres stabilisants, dont l'action sera basée sur la complexation. Enfin, la carbonatation attendue des matrices alcalines lors, par exemple, de leur stockage à l'air libre va entraîner une diminution du pH qui aboutira à la dissolution des phases minérales porteuses de Se (Dijkstra et al., 2019).

En résumé, cette revue de littérature a montré qu'il était possible de limiter la mobilité du Mo et du Se par ajout d'additifs dans des sols contaminés. Selon le matériau considéré, on aura compris que le stabilisant optimal, son dosage, ses limites d'utilisation ou encore tout simplement la valeur de l'abattement du relargage à atteindre sont autant de paramètres variables qui compliquent la sélection d'une solution. Plusieurs études ont pointé du doigt le fait que la spéciation initiale et la composition géochimique du matériau avaient une importance primordiale dans l'efficacité du stabilisant sans pour autant détailler les facteurs ayant une influence (mis à part le pH). Enfin, l'utilisation des (hydr-)oxydes de Fe ou de leurs précurseurs ( $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeSO}_4$ ) semble prometteuse pour retenir le Mo et le Se dans la matrice solide, et ce, malgré sa forte dépendance au pH. Le Chapitre 5 de ce manuscrit est justement destiné à discuter l'efficacité à court terme de plusieurs stabilisants dans le cas pratique des terres excavées du GPE naturellement contaminées en Mo et Se.

#### **1.3.4. Limites de la stabilisation chimique**

Outre les limites propres à la réactivité de chaque type de stabilisant, la stabilisation chimique se heurte à un certain nombre d'obstacles qu'il convient de considérer. Dans un premier temps, l'efficacité d'un stabilisant vis-à-vis d'une contamination donnée va dépendre, comme évoqué précédemment, de la spéciation des contaminants dans les terres considérées, de la composition physico-chimique du matériau mais aussi de ses conditions de stockage ou de revalorisation. Une étude de traitabilité visant à caractériser de manière approfondie les terres excavées (caractéristiques chimiques, minéralogiques et géotechniques) permet, dans la plupart des cas, de lever les doutes sur la pertinence de la mise en œuvre de la stabilisation par rapport à un contexte donné (Coussy et al., 2014). Dans le cadre de ces études, le choix des formulations à privilégier et, notamment, les dosages à utiliser devront répondre aux objectifs de remédiation imposés par la réglementation vis-à-vis du ou des contaminants ciblés. Dans les cas de contaminations multiples, la stabilisation peut être

compliquée par les effets antagonistes que peut avoir un même stabilisant sur des contaminants présentant des comportements différents (Khalid et al., 2017). Ceci a notamment été remarqué dans le cas de l'utilisation de stabilisants (liants minéraux, boues rouges...) qui, moyennant une augmentation du pH, permettent une bonne rétention de la plupart des cations métalliques tandis que les effets sur les espèces anioniques sont plus mitigés, voire entraînent leur remobilisation (Komarek et al., 2013). Une solution souvent envisagée est alors de coupler l'utilisation de plusieurs stabilisants mais, là encore, des interactions peuvent apparaître et l'effet positif avéré de l'un peut être inhibé par la présence (ou l'impact sur les paramètres du milieu) de l'autre.

Les limites de la stabilisation peuvent également être opératoires, puisque sa mise en œuvre sur de grandes quantités de matériaux dans des procédés industriels doit répondre à de nombreuses contraintes (faible coût, disponibilité et facilité d'approvisionnement, intégration dans la filière d'évacuation des terres – *i.e.* faible temps de cure...). Ceci souligne encore l'importance des études préliminaires qui sont à réaliser au cas par cas. Cet aspect peut néanmoins vite devenir un frein pour l'application de la stabilisation chimique d'un point de vue économique (coût des études préliminaires, temps d'expertise décuplé par la variabilité de l'efficacité des stabilisants...). Parmi les incertitudes liées aux conditions de stockage, l'acceptation de terres excavées stabilisées en ISDI nécessite que leur caractère inerte soit également démontré dans le cadre d'un co-stockage avec des déchets inertes pouvant présenter des propriétés physico-chimiques différentes (Coussy et al., 2014).

L'édition de plusieurs guides par l'ADEME (ADEME, 2009) et le BRGM (Coussy et al., 2014) traitant, entre autres, de la faisabilité d'un stockage en ISDI de terres excavées stabilisées met en avant l'importance de garantir à la fois l'efficacité et la pérennité de la stabilisation. C'est ce dernier aspect qui constitue la principale limite de la stabilisation chimique. L'incertitude de maintien de l'efficacité du traitement sur le long terme est d'ailleurs rappelée dans la quasi-totalité des études traitant de la stabilisation de sols contaminés (Gong et al., 2018 ; Khalid et al., 2017 ; Bolan et al., 2014 ; Komarek et al., 2013). Les doutes sont inhérents à la technique employée mais communs à l'ensemble des traitements qui n'aboutissent pas à l'élimination des contaminants (*e.g.* vitrification, isolation, phytostabilisation). Ainsi, la stabilisation chimique est souvent évoquée comme une solution temporaire nécessitant un contrôle plus ou moins contraignant de son impact sur l'environnement comme, par exemple, un suivi de la qualité des eaux souterraines en aval des installations de stockage (Khalid et al., 2017 ; Coussy et al., 2014). Or, ce type de suivi n'est pas prévu dans le cadre des ISDI ce qui, selon l'état des connaissances actuelles, freine considérablement l'acceptation de terres stabilisées dans ce type d'installation.

Un retour d'expérience significatif sur la pérennité de traitements par stabilisation est pourtant en train de se constituer que ce soit par l'intermédiaire d'études terrains conduites sur une longue durée ou d'études ayant mis en œuvre des protocoles de vieillissement accéléré des matériaux stabilisés. Dans le premier cas, la stabilisation de terres (réalisée *in situ* ou *ex situ*) est contrôlée sur plusieurs années par l'étude de divers paramètres (*e.g.* lixiviation, extraction, phytodisponibilité). Par exemple, Antemir et al (2010) ont spécifiquement cherché à étudier l'évolution sur le long terme (jusqu'à 16 ans) des propriétés physiques et chimiques de différents types de terres traités majoritairement par ajout de liants minéraux (ciment portland et cendres volantes). Il a été montré, en utilisant plusieurs essais de lixiviation, que le relargage des contaminants (Pb et As) étaient systématiquement maintenus en-dessous des valeurs cibles fixées en date d'application du traitement. Les auteurs présentent également les résultats d'une caractérisation minéralogique et chimique des terres étudiées comme outil de réflexion sur les mécanismes de stabilisation encore à l'œuvre (majoritairement liés à un phénomène d'encapsulation). Ce type d'étude présentant des résultats sur plus d'une dizaine d'années reste relativement rare et, la plupart du temps, des durées comprises entre 1 et 5 ans sont plutôt observées, limitant ainsi le poids des conclusions qui y sont associées (Gong et al., 2018).

Une autre alternative peut donc être la mise en place d'essais de lixiviation pour contrôler l'efficacité de la stabilisation. Il est possible de distinguer les essais de lixiviation dits « statiques » des essais dits « dynamiques ». Les premiers concernent la mise en contact, en batch fermé, d'un solide avec une solution lixiviante. Par exemple, les tests de lixiviation avec dépendance au pH (NF EN 14429, 2015) offrent des informations sur la réactivité des matrices et la disponibilité des contaminants en réponse à des variations de pH auxquelles le matériau stabilisé pourrait éventuellement être soumis en scénario de stockage (van der Sloot, 2007 ; ADEME, 2009). D'autres études ont appréhendé les quantités de contaminants lixiviables en utilisant différents extractants chimiques selon les ETM concernés (acide acétique, acide nitrique, acide éthylènediaminetétraacétique – EDTA, *etc.*) pour maximiser leur désorption. La comparaison de l'effet des extractants sur les sols bruts et sur les sols stabilisés permet alors de juger de la crédibilité du stabilisant choisi par rapport à son efficacité sur le long terme (Moghal et al., 2020). Les essais dynamiques, eux, ont été créés pour se rapprocher des conditions réelles d'altération des matériaux. Ils permettent d'accéder à l'évolution de la concentration dans les éluats en fonction du temps en réponse aux variations des conditions du système (pH, redox, température...). C'est notamment le cas de l'essai soxhlet dont l'utilisation pour étudier l'évolution dans le temps des caractéristiques physico-chimiques de matrices stabilisées est de plus en plus répandue (*e.g.* ADEME, 2009 ; De Windt et al., 2007 ; Badreddine et al., 2004 ; Benzaazoua et al., 2004). Avec cette liste (non exhaustive) de protocoles expérimentaux capables d'approcher les processus d'altération des matrices solides, on comprendra qu'il est possible de réduire le temps

d'étude par rapport aux suivis pluriannuels évoqués plus haut. Néanmoins, plusieurs difficultés peuvent être rencontrées dans l'interprétation des résultats issus de ces essais de vieillissement accéléré. On notera notamment, ici, le fait que la représentativité de conditions d'altération réelles (*i.e.* correspondant à un scénario de stockage...) par l'essai choisi doit être discutée et nuancée sur la base des mécanismes d'altération impliqués. Des outils d'aide à la discussion comme la modélisation sont de plus en plus utilisés. Ceux-ci peuvent considérer séparément ou simultanément l'évolution chimique et minéralogique du solide étudié (modélisation géochimique) et le transport des ETM dans un scénario de stockage (modélisation hydrodispersive) avec ou sans prise en compte d'une quelconque altération physique du matériau. De Windt et al. (2007) ont, par exemple, défini un modèle de transport réactif à partir d'essais de lixiviation statiques et dynamiques réalisés sur un matériau stabilisé/solidifié contaminé en Pb. Les résultats ont montré que le relargage en fonction du temps des éléments majeurs et du Pb pouvait être représenté de façon satisfaisante par le modèle donnant crédit à son application pour évaluer le comportement du matériau dans un scénario de stockage.

## 1.4. Techniques d'investigation de la spéciation des ETM

Les deux parties précédentes ont permis de mettre en évidence l'importance de maîtriser la spéciation des ETM et la réactivité qui lui est associée en fonction des variations des conditions environnementales ou de l'ajout d'un stabilisant par exemple. De nombreuses techniques permettent d'obtenir des informations sur la spéciation et la mobilité des ETM au sein d'une matrice solide. Dans cette thèse, ces problématiques ont été traitées, en grande partie, en couplant des méthodes directes et indirectes. Par « méthodes directes », nous entendons les techniques permettant de quantifier, ou *a minima* de détecter, la présence d'ETM dans la phase solide tout en ayant directement accès aux associations impliquées. Par « méthodes indirectes », nous faisons principalement référence aux différents types d'extractions dont l'analyse des éluats peut renseigner sur la spéciation des ETM dans la phase solide. Pour aller plus loin dans l'exploitation des méthodes indirectes, la modélisation géochimique est souvent utilisée pour vérifier, par simulation, les hypothèses de spéciation réalisées sur la simple base d'analyse sur éluats.

### 1.4.1. Les méthodes directes

La caractérisation de la spéciation d'un ETM commence bien souvent avec la quantification de la teneur totale en présence. Celle-ci peut être déterminée avec ou sans étape de minéralisation préalable *via* différentes méthodes analytiques telles que la spectrométrie de Fluorescence-des Rayons-X (XRF), la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) ou encore la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS). Cette dernière est largement utilisée, après une étape de digestion totale de l'échantillon solide, dans le cas des ETM étant donné sa sensibilité très élevée pour un large panel d'élément. Bien qu'importante pour caractériser un niveau de contamination par exemple, la quantité totale en ETM ne renseigne pas sur la distribution de ces derniers dans la phase solide. Pour aller plus loin, l'utilisation de méthodes physiques, exploitant généralement les interactions énergie/matière, permet d'identifier dans un échantillon solide les phases minérales en présence et éventuellement les ETM associés (D'Amore et al., 2005). Parmi ces techniques, on citera notamment, parmi les plus utilisées, la Diffraction des Rayons-X (DRX) et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) couplée à la spectrométrie des rayons-X à dispersion d'énergie (EDS) ou à dispersion des longueurs d'onde (WDS). D'autres techniques de microanalyse permettent aussi d'accéder à des informations supplémentaires, en raison d'une plus grande sensibilité vis-à-vis de certains éléments. Dans cette thèse, nous avons notamment utilisé en plus du MEB et de la DRX, la microsonde électronique et la microsonde nucléaire.



### 1.4.2. Les méthodes indirectes

De nombreuses études basent leur méthodologie de détermination de la spéciation des ETM sur des protocoles impliquant une ou plusieurs extraction(s) conduite(s) successivement (*e.g.* extractions séquentielles) ou en parallèle (*e.g.* lixiviations avec dépendance au pH). Les principales informations à tirer de ces expériences se trouvent dans l'analyse des éluâts où la quantification des ETM relargués témoigne de leur réactivité en fonction des conditions expérimentales imposées. Le lien avec la spéciation dans la matrice solide dépend ensuite du type de protocole utilisé. En ce qui concerne les schémas d'extractions séquentielles, chaque agent extractant utilisé est supposé dissoudre des phases minérales spécifiques ou bien agir sur un type de mécanisme précis. Il existe de nombreux protocoles inspirés du schéma initial proposé pour des matrices sédimentaires par Tessier (1979). Néanmoins les résultats issus de ces extractions séquentielles doivent être exploités avec un regard critique. En effet, la sélectivité d'un extractant vis-à-vis d'une phase minérale spécifique ou d'un mécanisme de rétention unique est une notion discutable d'un point de vue thermodynamique (Gomez-Ariza et al., 2000). Pour ce qui est des tests de lixiviation avec dépendance au pH (NF EN 14429, 2015), l'objectif est de dissoudre de façon sélective les phases minérales en fonction de leur capacité tampon (*i.e.* résistance à l'acidification ou à l'alcalinisation du milieu). L'identification des minéraux en question se fait par analyse des éléments majeurs dissouts tandis que la quantification du relargage en ETM associé permettra d'émettre des hypothèses sur d'éventuelles associations expliquant cette réactivité. Toutefois, il faut tenir compte du fait que plusieurs phases puissent se dissoudre en même temps, que d'autres puissent précipiter ou encore que des phénomènes différents comme l'adsorption puissent jouer un rôle. Au vu de cette complexité, les hypothèses de spéciation formulées peuvent vite sembler questionnables. C'est pourquoi, ce type d'expérience est maintenant souvent associé à une modélisation géochimique chargée de tester la pertinence des hypothèses pour représenter les profils de relargage des ETM observés (Dijkstra et al., 2006 ; Peyronnard O., 2008 ; Drapeau C., 2018).

### 1.4.3. La modélisation géochimique

#### 1.4.3.1. Généralités

Les modèles géochimiques sont utilisés, la plupart du temps, pour définir la répartition d'un élément d'intérêt entre les phases liquide et solide (voire gazeuse). Ce faisant, l'utilisateur peut avoir à sa disposition un outil de caractérisation de la spéciation initiale de l'élément dans le matériau, ainsi qu'une description de son comportement en réponse aux variations des conditions du milieu (pH, redox...). Ces deux éléments sont essentiels en vue d'une meilleure gestion des risques liés à la mobilité des contaminants, que ceux-ci se trouvent dans le sol ou dans un massif de déchets. Dans ce contexte, l'utilisation de modèles dits « multi surfaciques », basés sur un panel de constantes génériques et de

données thermodynamiques, permet de décrire le comportement de nombreux éléments pour des conditions variées et parfois extrêmes, difficilement atteignables en laboratoire (Groenenberg et al., 2012). Chaque étude possède ses particularités et, bien qu'un certain nombre de méthodologies aient été avancées, l'utilisateur doit toujours adapter ses choix (logiciel, données thermodynamiques, modèles de surfaces...) aux données d'entrée dont il dispose et aux objectifs fixés. Nous nous concentrerons, dans les paragraphes qui suivent, sur la description des concepts ayant influencés nos choix de modélisation.

Le premier choix à réaliser concerne le logiciel à utiliser. Une revue de littérature (Khalidy and Santos, 2021) s'est intéressée aux habitudes des modélisateurs et a montré qu'au cours de l'année 2019, les logiciels PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) et Visual Mintech (VM) (Gustafsson, 2010) sont les plus régulièrement mis en œuvre. Au passage, l'étude a souligné que plus d'un tiers (37 %) des quelques 250 études référencées concernaient la problématique de la (dé)pollution des sols parmi lesquelles plus de la moitié traitaient des métaux et métalloïdes. Les deux logiciels mentionnés ci-dessus sont libres d'accès et ont pour fonctionnalité première le calcul de spéciation à travers un ensemble de mécanismes (redox, échange ionique, complexation de surface) (Zhu and Anderson, 2002). VM tire profit d'une interface conviviale, d'une grande variété de modèles de complexation de surface et d'une facilité de mise en œuvre des expériences de lixiviation avec dépendance au pH. De son côté, PHREEQC est légèrement plus compliqué à prendre en main mais dispose de nombreuses spécificités qui font de lui un outil puissant (prise en compte de la cinétique, modélisation inverse, transport 1D...). Pour ces raisons et par rapport à l'expertise accumulée au laboratoire DEEP et au BRGM au travers de nombreuses études traitants de contaminants et de matrices variées (Peyronnard O., 2008 ; Coussy S., 2011 ; Drapeau C. 2018 ; Banc, 2021), l'ensemble des simulations numériques de ce travail de thèse a été réalisé sous PHREEQC.

#### 1.4.3.2. Le logiciel PHREEQC

Comme évoqué précédemment, PHREEQC propose par le calcul une répartition des espèces chimiques entre phase solide et liquide en prenant en compte leur spéciation en solution, la précipitation ou la dissolution de phases minérales avec ou sans cinétique, la complexation de surface, les équilibres d'oxydo-réduction ou encore les échanges ioniques (Parkhurst and Appelo, 2013). Le calcul numérique s'appuie sur le principe de conservation de la masse et d'équilibre de l'électroneutralité des réactions chimiques. Pour être mené à bien, celui-ci récupère dans une base de données thermodynamiques les informations se rapportant à chaque composé du système (constante de dissociation, de dissolution, de complexation, de répartition...) en fonction des concepts modélisés. Pour certains de ces concepts,

des sous-modèles complexes sont définis et nécessitent d'être paramétrés en fonction des conditions d'utilisation. C'est notamment le cas des modèles cinétiques et de complexation de surface.

#### 1.4.3.3. La complexation de surface

La complexation de surface peut être décrite au travers d'un nombre important de modèles définis spécifiquement en fonction du type de surfaces considérées (oxydes métalliques, matière organique, surfaces argileuses...) (Di Bonito et al., 2018). La composition des échantillons de terres excavées concernés par l'étude nous a conduits à nous intéresser spécifiquement à la complexation à la surface des (hydr-)oxydes métalliques. PHREEQC propose de décrire cette dernière selon deux modèles largement répandus à savoir le Generalized Two Layer Model (GTLM) (Dzombak and Morel, 1990), aussi appelé Double Layer Model (DLM), et le modèle dit de Charge Distribution Multi Site Complexation (CD-MUSIC) (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996). Dans les paragraphes qui suivent, la théorie nécessaire à la prise en main de ces modèles est rapidement abordée. En outre, les données d'entrée nécessaires à leur bon fonctionnement (sites de surfaces, constantes thermodynamiques...) sont évoquées sur la base des usages les plus fréquents recensés dans la littérature.

##### *Description des modèles*

- *Generalized Two-Layer Model (GTLM)*

Avec le GTLM, tous les complexes sont situés dans le plan de la surface et considérés comme étant des complexes de sphères internes. Le déséquilibre de charge qui se développe à la surface de l'(hydr-)oxyde métallique considéré est compensé par une accumulation de contre-ions dans la couche diffuse dont la composition exacte est calculée grâce à la prise en compte d'un terme de potentiel électrostatique dans l'équation d'action de masses des espèces complexées (Figure 1-9).

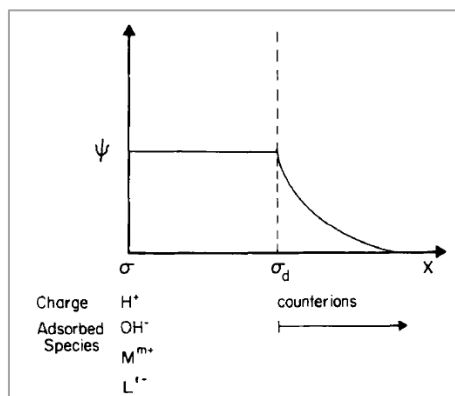
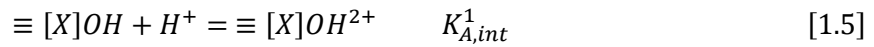


Figure 1-9 : Représentation schématique de l'interface liquide/solide considérée dans le GTLM (Dzombak and Morel, 1990). Les complexes sont tous situés dans le plan de la surface participant ainsi à la création d'une charge  $\sigma$  compensée par la charge  $\sigma_d$  de la couche diffuse développée par la présence de contre-ions.

Le GTLM est basé sur le comportement amphotérique des (hydr-)oxydes métalliques dont la charge de surface évolue avec les conditions du milieu et en particulier le pH. Ainsi, son application repose sur deux constantes de protonation et de dissociation (modèle dit « 2-pK ») liées aux équations suivantes :



avec :

- $\equiv [X]OH, \equiv [X]O^-$  et  $\equiv [X]OH^{2+}$  : sites de surfaces neutres, positifs et négatifs respectivement,
- $[X]$  : atomes métalliques (Fe, Al, Mn...),
- $K_{A,int}^1$  : constante d'acidité intrinsèque de protonation,
- $K_{A,int}^2$  : constante d'acidité intrinsèque de dissociation.

Enfin, lorsque mis en application pour simuler la complexation à la surface des (hydr-)oxydes de Fe (Hfo), ce modèle fait souvent intervenir deux types de sites de surfaces. Les sites de Type 2 (communément appelés Hfo<sub>w</sub> pour « weak ») représentent la totalité des sites disponibles pour la l'adsorption des protons, des cations et des anions tandis que les sites de Type 1 (communément appelés Hfo<sub>s</sub> pour « strong ») ont été définis pour représenter une quantité plus faible de sites montrant une affinité forte pour les cations (Dzombak and Morel, 1990). Contrairement à ce que laisse entendre leur nom, les sites Hfo<sub>w</sub> ne représente donc pas forcément des interactions faibles.

- *Charge Distribution MULitiSite Complexation (CD-MUSIC)*

Le modèle CD-MUSIC représente l'interface solide (surface) / liquide (solution) en prenant en compte trois plans électrostatiques, permettant une séparation entre complexes de sphères internes et externes (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996). Les premiers (qui concernent également les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>) sont localisés à la surface de l'(hydr-)oxyde sur un plan « o » tandis que les seconds sont plus éloignés de la surface sur un plan électrostatique « d » correspondant au début de la couche diffuse (Figure 1-10). Un troisième plan électrostatique est défini entre les deux premiers pour contenir les ligands des complexes de sphères internes orientés vers la solution. Cette configuration implique que la neutralisation de la charge de surface est liée à une distribution spatiale de la charge au sein du complexe de sphère interne, elle-même influencée par la charge de l'ion central adsorbé. Ainsi, pour chaque espèce complexée, il est nécessaire de définir la fraction de la charge attribuée à la surface et à chaque plan électrostatique. Ce paramètre est souvent considéré comme ajustable et renseigné comme une variation de la charge entre chaque plan électrostatique ( $\Delta z_0, \Delta z_1$  et  $\Delta z_d$ ).

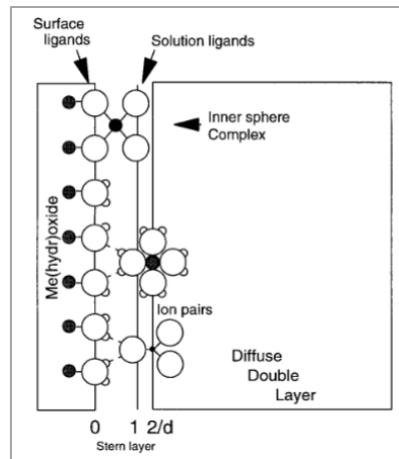
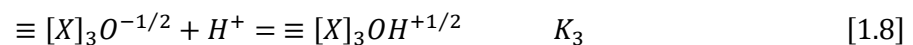
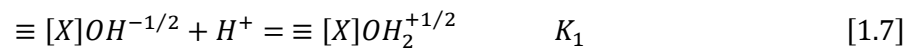


Figure 1-10 : Représentation schématique de l'interface liquide/solide considérée dans le modèle CD-MUSIC et de la position des complexes de sphère internes et externes par rapport aux différents plans électrostatiques (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996).

Trois types de sites de surface (monovalents, bivalents et trivalents) sont considérés dans le CD-MUSIC, représentant chacune des configurations attendues pour les oxygènes de surface en fonction de leur coordination. Seuls les sites mono- et trivalents sont supposés réactifs vis-à-vis de la complexation. Contrairement au GTLM, l'évolution de la charge de surface (*i.e.* la protonation/déprotonation des sites) est définie par une seule équation (modèle « 1-pK ») par suite de l'application du principe de Pauling sur la distribution des charges :



avec

- $\equiv [X]OH^{-1/2}$  : sites monovalent,
- $\equiv [X]_3O^{-1/2}$  : sites trivalents.

Bien qu'en pratique, les valeurs des log K associées à ces réactions de protonation puissent être légèrement différentes pour prendre en compte une éventuelle variation dans les affinités qu'ont les sites de surfaces vis-à-vis des protons, elles sont souvent prises égales l'une à l'autre.

$$\log K_1 = \log K_2 = pH_{PZC} \quad [1.9]$$

#### Paramétrisation des modèles

- *Les sites de surfaces*

En toute rigueur, la quantité de sites de surface des (hydr-)oxydes métalliques doit regrouper la prise en compte des (hydr-)oxydes de Fe, d'Al et de Mn. Néanmoins, les bases de données disponibles pour le cas des (hydr-)oxydes d'Al (Karamalidis and Dzombak, 2011) et de Mn (Tonkin et al., 2004) sont

souvent incomplètes et peuvent ne pas permettre la modélisation de la complexation d'un ETM d'intérêt ou bien de la totalité des ions compétiteurs pouvant jouer sur le comportement de celui-ci. Dans la pratique donc, les (hydr-)oxydes de Fe sont souvent considérés seuls ou comme représentant du réservoir total de surface réactive en présence (Dijkstra et al., 2009 ; Van Eynde et al., 2020). Certaines caractéristiques des (hydr-)oxydes de Fe sont à renseigner dans une étape de paramétrisation des modèles de complexation. Celles-ci sont souvent issues de résultats obtenus dans des systèmes expérimentaux en milieu contrôlé faisant interagir une surface unique et sont, la plupart du temps, utilisées par défaut (Groenenberg et al., 2012). On notera notamment la distinction à faire entre les différentes formes (cristallisée ou amorphe) des (hydr-)oxydes de Fe qui se rencontrent dans les sols et qui présentent des capacités d'adsorption distinctes en raison, principalement, d'une différence importante dans leur surface spécifique (SSA, Surface Specific Area) respective. Ainsi, un (hydr-)oxydes de Fe amorphe peut présenter une SSA comprise entre 600 et 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> tandis qu'une forme cristallisée présentera une valeur sensiblement inférieure (Schwertzmann, 1988). D'autres paramètres, moins accessibles, vont affecter la SSA et donc la capacité d'adsorption. C'est le cas de la nature et surtout de la taille des particules d'(hydr-)oxydes de Fe dont la diminution est corrélée avec une augmentation de la surface spécifique (Schwertzmann and Taylor, 1989).

Selon les études, la quantité totale des sites de surfaces peut être soit estimée à partir de la quantité totale de Fe, soit définie à partir d'extractions chimiques. Par exemple, l'utilisation d'une solution de dithionite de sodium tamponnée au citrate trisodique dihydraté (Citrate Buffered Dithionite ; CBD) permet de connaître la quantité totale d'oxydes de Fe en présence (NF EN ISO 12782-2, 2012 ; Zhu et al., 2018). En parallèle, la quantité de Fe extrait par une solution d'acide ascorbique (NF EN ISO 12782-1, 2012) ou d'oxalate d'ammonium (Zhu et al., 2018) peut être associée aux (hydr-)oxydes de Fe amorphes. La différence entre ces deux résultats renvoie donc une estimation de la quantité d'(hydr-)oxydes supposés présents sous une forme cristallisée. Le modélisateur peut alors différencier ces formes lors de la paramétrisation de son modèle et pondérer la capacité d'adsorption associée à chacune d'entre elle en implémentant des SSA différentes (généralement 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les formes cristallisées et 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les formes amorphes).

En dernier lieu, la définition des surfaces *via* les modèles GTLM ou le CD-MUSIC ont en commun la nécessité de renseigner une densité de sites de surfaces. Celle-ci permet, en relation avec la SSA et la quantité totale d'(hydr-)oxydes, de calculer le nombre total de sites disponibles selon la formule suivante :

$$N_{sites} = \frac{\rho_{sites} \times S_{spé} \times m_{Hfo}}{N_A} \quad [1.10]$$

avec

- $N_{sites}$  : nombre de moles de sites disponibles,
- $\rho_{sites}$  : densité des sites de surface (sites.m<sup>-2</sup>),
- $S_{spé}$  : aire de surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>),
- $m_{Hfo}$  : masse totale des (hydr-)oxydes de Fe (g),
- $N_A$  la constante d'Avogadro (mol<sup>-1</sup>).

La définition de la densité des sites de surfaces est cependant propre à chaque modèle, étant donné que celle-ci repose sur la description de la surface qui diffère entre le GTLM et le CD-MUSIC. Lors de la définition du CD-MUSIC, Hiemstra and van Riemsdijk (1996) se sont intéressés à la structure cristallographique des surfaces de la goethite. Cette dernière, étudiée au microscope électronique présente une structure en aiguilles à la surface desquelles les plans cristallographiques 110 sont dominants tandis que leurs extrémités sont composées de plans 021. En considérant une répartition relative de ces plans par rapport à la surface totale égale à 90 % pour les plans 110 et 10 % pour les plans 021, et en connaissant la coordination des atomes de Fe dans cette configuration, ils ont abouti à des valeurs de densité de surfaces égales à 3,45 sites.nm<sup>-2</sup> pour les sites monovalents et 2,7 sites.nm<sup>-2</sup> pour les trivalents. Pour le GTLM, la densité de surface correspond au nombre de sites réactifs OH par unité de surface. Cette quantité a initialement été déterminée par comparaison d'un panel de mesures expérimentales obtenues par différentes méthodes pour les deux types de sites Hfo<sub>w</sub> et Hfo<sub>s</sub>. Dans les deux cas, les densités de surfaces rapportées se sont montrées cohérentes malgré la diversité des méthodes employées (Dzombak and Morel, 1990). Ainsi, les valeurs génériques communément mises en œuvre correspondent aux moyennes arithmétiques de ces mesures et sont égales à 0,005 mol/mol Fe pour les Hfo<sub>s</sub> et 0,2 mol/mol Fe pour les Hfo<sub>w</sub> soit 0,06 sites.nm<sup>-2</sup> et 2,25 sites.nm<sup>-2</sup> respectivement si l'on considère une SSA de 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces éléments permettent de mettre en valeur les disparités entre les valeurs utilisées, ainsi que les précautions à prendre lors de leur utilisation étant donné que celles-ci peuvent varier sensiblement d'un minéral à l'autre (Karamalidis and Dzombak, 2011).

- *Quantité d'éléments actifs*

Trois notions différentes ont été définies historiquement pour caractériser la mobilité des ETM à partir d'un assemblage minéralogique : la quantité lixiviable, la quantité potentiellement mobilisable et la quantité totale (van der Sloot and Dijkstra, 2004 ; van der Sloot, 2007). La Figure 1-11 représente graphiquement ces trois quantités en se servant de l'exemple du relargage de l'As à partir d'une terre excavée du GPE étudiée dans cette thèse. Les différences entre chacune d'elles peuvent atteindre plusieurs ordres de grandeur et ceci a notamment participé à écarter en partie l'utilisation de la quantité totale pour évaluer l'impact environnemental d'un matériau. Néanmoins, cette quantité peut

être utilisée dans le cadre de la modélisation géochimique lorsque les informations sur la matrice à représenter sont limitées et/ou que les objectifs de modélisation visent à déterminer la spéciation de l'ETM d'intérêt jusque dans la phase réfractaire du matériau (Cornelis et al., 2008b). Ceci est possible sur la base de l'identification de phases minérales potentiellement en équilibre avec la solution. Il faut tout de même noter que, dans la phase réfractaire, l'existence de phases minérales pures contrôlant la solubilité des ETM est rarement vérifiée. Le modèle ainsi défini risque donc de perdre en sensibilité et d'échouer à identifier la sursaturation de phases lorsque les ETM sont plutôt associés *via* des phénomènes d'inclusions et/ou de solutions solides.

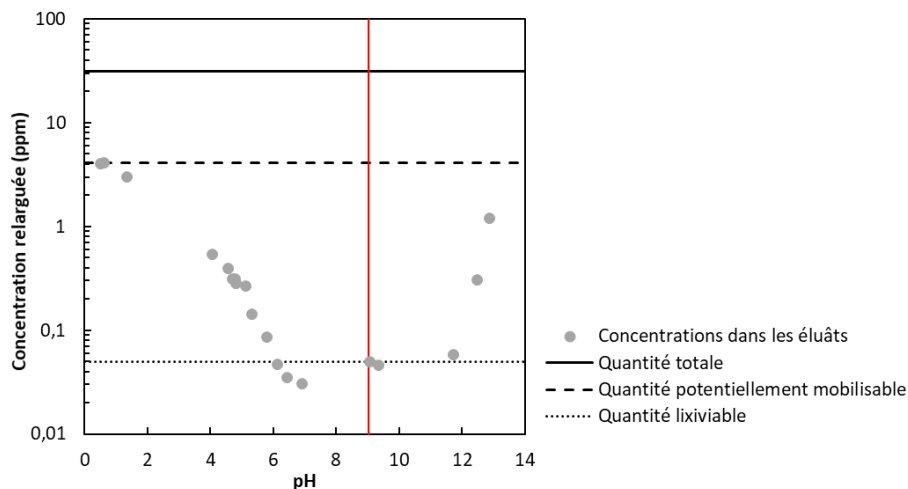


Figure 1-11 : Concentration en As mesurée dans les éluats de lixiviation avec dépendance au pH réalisée sur une terre excavée concernée par la présente étude. Le tracé est utilisé ici comme exemple pour représenter les différentes quantités régulièrement prises en compte comme données d'entrée des modèles géochimique. La droite rouge verticale représente le pH naturel du matériau.

Lorsque la modélisation vise à caractériser le risque de relargage à partir d'un matériau, il est possible de s'affranchir de cette phase réfractaire et de se concentrer sur les quantités « lixiviable » ou « potentiellement mobilisable ». Dans le premier cas, c'est la quantité relarguée au pH naturel du matériau qui est utilisée tandis que, dans le second, les concentrations utilisées sont souvent définies par une lixiviation à pH basique (pour les anions) ou acide (pour les cations) (Dijkstra et al., 2006 ; Di Bonito et al., 2018). Avec la quantité « lixiviable », les surfaces réactives sont mises à l'équilibre avec la solution pour calculer la concentration en ETM initialement présente sous forme complexée. La présence de phases porteuses d'ETM doit être connue *a priori* et renseignée dans le modèle à partir d'analyses réalisées sur la matrice à représenter et/ou de références bibliographiques (Drapeau C., 2018). Elle peut également être ajustée en fonction des écarts constatés entre modèle et données expérimentales. Ce faisant, le modèle perd son côté prédictif mais permet de représenter l'assemblage minéralogique de base du matériau étudié qui pourra ensuite être testé pour évaluer son comportement lorsque soumis à d'autres conditions.



Pour finir, la prise en compte, dans la solution initiale, de la présence d'éléments majeurs issus de la dissolution de sels solubles est souvent nécessaire pour s'approcher des conditions réelles faisant intervenir d'éventuels phénomènes de compétition.

- *Données thermodynamiques*

Outre les concepts physicochimiques propres à l'utilisation de chaque modèle de complexation, la disponibilité des données thermodynamiques associées oriente souvent le choix de l'utilisateur. Ainsi, le développement du GTLM en 1990 a été accompagné de la diffusion d'une base de données regroupant des constantes de complexation pour une large variété d'éléments (majeurs, cations, anions...) qui a grandement favorisée sa mise en œuvre (Groenenberg et al., 2012). Cependant, nombre de chercheurs ont ensuite essayé d'optimiser les constantes de certains éléments pour lesquels des études spectroscopiques ont entre-temps permis de mieux appréhender leur comportement à l'interface liquide/solide ou dont l'affinité vis-à-vis des surfaces réactives dépend tout simplement des conditions expérimentales. Ce fut notamment le cas pour les oxyanions Mo (Gustafsson, 2003 ; Brinza et al., 2019) et Se (Rietra et al., 2001 ; Kersten and Vlasova, 2013 ; Yue et al., 2020). La diversité des valeurs disponibles impose là-aussi un choix à l'utilisateur qui devra se baser sur les conditions d'obtention des données et leur compatibilité avec l'application souhaitée.

La complexation du Mo à la surface d'(hydr-)oxydes de Fe a été étudiée par Gustafsson (2003). Par rapport aux données initialement proposées par Dzombak et Morel (1990), qui tenaient compte de deux complexes monodentate non et mono-protoné, l'auteur propose l'ajout d'une espèce bi-protonée prépondérante à pH acide. La pertinence de cet ajout a été vérifiée dans deux études de Dijkstra et al. datant de 2006 et 2009. La Figure 1-12 met en relation les résultats de ces deux études. Dans la première, prenant en compte les données de Dzombak et Morel, le relargage du Mo à partir de déchets d'incinération semblait surestimé à pH acide et seule une précipitation de ferromolybdate pouvait expliquer les observations expérimentales. Dans la seconde étude cependant, l'intégration du complexe di-protoné suggère que la complexation seule permet de décrire le relargage du Mo à pH acide (pour 8 sols plus ou moins contaminés). Depuis, des études spectroscopiques ont permis de préciser la nature de cette espèce comme étant un complexe bidentate (Gustafsson and Tiberg, 2015).

La prise en compte de l'adsorption du Se à la surface des Hfo pose différents problèmes qui se ressentent dans la grande diversité des réactions et constantes de complexation proposées dans la littérature que ce soit avec le GTLM (Dzombak and Morel, 1990 ; Balistreri and Chao, 1990 ; Martinez et al., 2006 ; Rovira et al., 2008 ; Jordan et al., 2009) ou le CD-MUSIC (Rietra et al., 2001 ; Kersten and Vlasova, 2013 ; Nie et al., 2017 ; Yue et al., 2020). En premier lieu et comme évoqué dans la section 1.2.2.2, le comportement du Se vis-à-vis de la complexation de surface va dépendre de son

état d'oxydation. Selon la base de données utilisée, les équilibres de protonation et d'oxydo-réduction régissant la répartition du Se entre ses différentes formes (en particulier  $\text{Se}_{\text{IV}}$  et  $\text{Se}_{\text{VI}}$ ) peuvent varier sensiblement. La Figure 1-13 permet de visualiser ces différences au travers de diagramme Eh/pH du système Se-O-H compilés avec quatre bases de données différentes. De plus, les variations expérimentales du redox sont souvent difficiles à reproduire par modélisation géochimique. Pour représenter le comportement d'éléments dont la spéciation en solution est sensible à de telles variations, certains auteurs ont donc contraint le système pe/pH pour que la somme pe + pH soit constante (Dijkstra et al., 2009). D'autres ont choisi de décorrélérer les différents états d'oxydation du Se justifiant que la cinétique des réactions d'oxydo-réduction est suffisamment lente pour être négligée dans des expériences mettant en œuvre des temps de contact courts (Cornelis et al., 2008b). Cette dernière hypothèse nécessite de connaître ou de supposer la spéciation initiale du Se entre ses différentes formes.

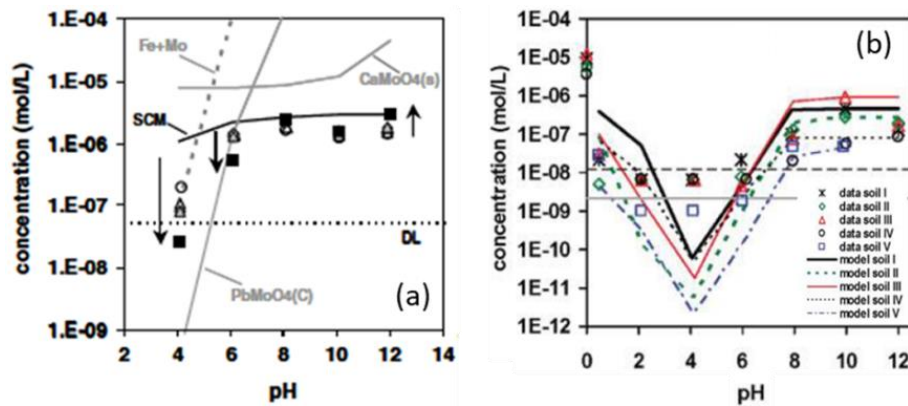


Figure 1-12 : Comparaison des résultats expérimentaux (marques) et de modélisation (traits) du relargage du Mo présentés dans deux études sans (a) et avec (b) prise en compte d'un complexe di-protoné lors de la modélisation surfacique (Dijkstra et al., 2006 ; 2009). SCM = Surface Complexation Model. Les traits horizontaux représentent les limites de détection.

Au-delà de cet aspect, les données spectroscopiques obtenues permettent de décrire de façon fiable la spéciation du  $\text{Se}_{\text{VI}}$  et du  $\text{Se}_{\text{IV}}$  à la surface des Hfo. Le premier formerait un mélange de complexes de sphères internes et externes (Winja and Schulthess, 2000) tandis que le second formerait principalement un complexe de sphère interne bidentate (Hiemstra and van Riemsdijk, 1999). Le GTLM ne permet pas de tenir compte de ce type de géométrie (Hiemstra and van Riemsdijk, 1999). C'est pourquoi de nombreux chercheurs ont préféré travailler avec le CD-MUSIC pour représenter l'adsorption du Se à la surface de différents (hydr-)oxydes de Fe, bien que certaines limites quant à sa capacité à répartir les espèces adsorbées entre complexes de sphère internes et externes n'aient également été soulevées (Fukushi and Sverjensky, 2007). C'est notamment le cas de l'étude de Yue et al., (2020) qui a permis la représentation des isothermes d'adsorption à pH variable du  $\text{Se}_{\text{IV}}$  à la surface de la goethite et de l'hématite en utilisant un unique complexe bidentate binucléaire  $\equiv(\text{FeO})_2\text{SeO}^-$ . De

leur côté, Kersten and Vlasova (2013) ont modélisé la dépendance à la température de l'adsorption du  $\text{Se}_{\text{VI}}$  à la surface de la goéthite en considérant la formation d'un complexe de sphère externe monodentate  $\equiv\text{FeOH}_2\text{SeO}_4^{-1,5}$  et un complexe de sphère interne bidentate  $\equiv(\text{FeO})_2\text{SeO}_2^-$ .

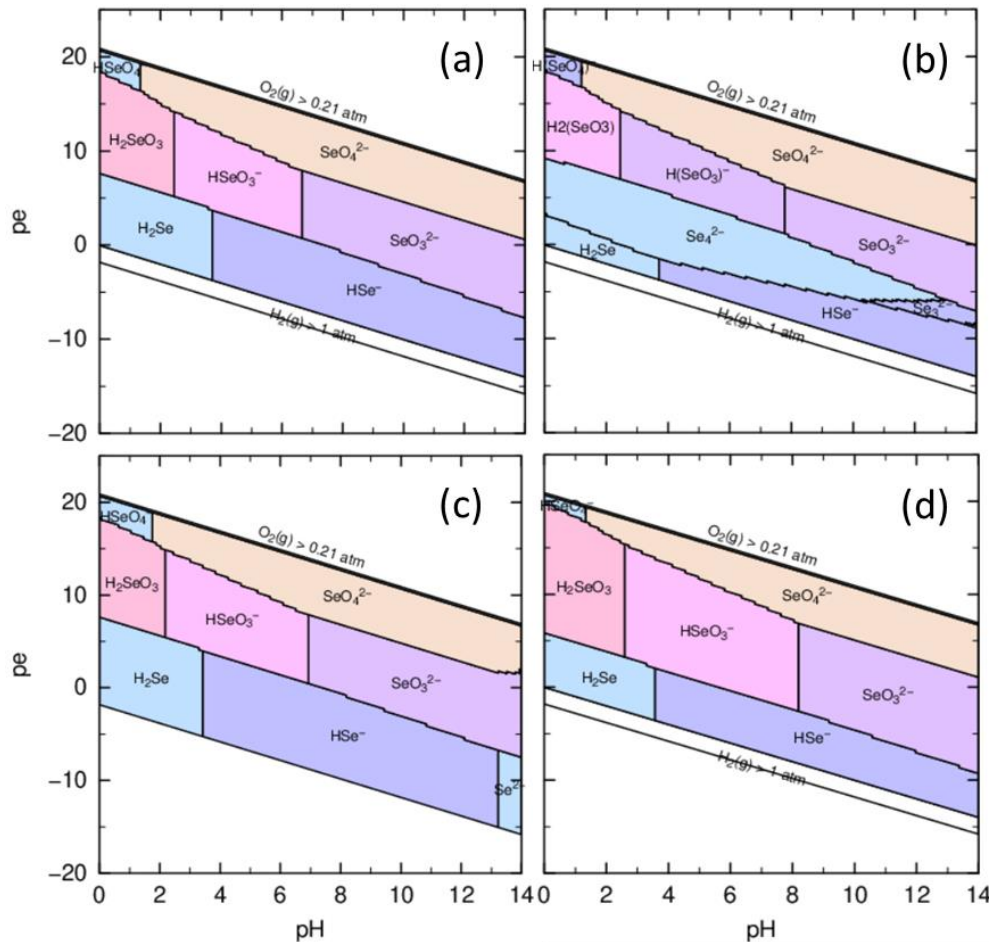


Figure 1-13 : Diagrammes de prédominance du système Se-O-H ( $C_{\text{Se}} = 1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) compilés à partir de 4 bases de données thermodynamiques différentes : (a) Minteq (US EPA, 1999) ; (b) Thermochimie (Giffaut et al., 2014) ; (c) Ilnl (Lawrence Livermore National Library) et (d) wateq4f (Ball and Nordstrom, 1991). Les divergences observées au niveau des transitions  $\text{Se}_{\text{IV}}/\text{Se}_{\text{VI}}$  et des constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse des différentes espèces solubles modifient la spéciation aqueuse du Se et donc sa répartition à l'interface liquide/solide

#### 1.4.3.4. Aspects cinétiques

La prise en compte de la cinétique de dissolution et/ou de précipitation de phases minérales rend compte de conditions réelles où l'atteinte de l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours vérifiée. Pour certaines phases minérales en particulier (oxydes de fer, silicates, quartz, célestine, sulfures...), en fonction des conditions expérimentales à représenter, il n'est pas rare que seule une dissolution partielle soit observée (Drapeau C., 2018). Pour faire en sorte de travailler avec un modèle géochimique tenant compte de l'ensemble de l'assemblage minéralogique du matériau étudié, PHREEQC permet donc d'implémenter, pour chaque phase concernée, une cinétique dépendante de

différents paramètres (temps, indice de saturation, pH, température, concentrations en éléments...). Pour ce faire, des lois de vitesse peuvent être définies par dérivation de la Transition State Theory (TST) donnée par Lasaga (2014) :

$$r_n = \pm k_n S_n |1 - \Omega_n^\theta|^\eta \quad [1.11]$$

avec

- $r_n$  (mol.s<sup>-1</sup>.kg of water<sup>-1</sup>) : vitesse de dissolution (valeurs positives) ou de précipitation (valeurs négatives) du minéral  $n$ ,
- $k_n$  (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) : coefficient de vitesse cinétique,
- $S_n$  (m<sup>2</sup>.kg of water<sup>-1</sup>) : surface réactive,
- $\Omega_n$  : indice de saturation,
- $\theta$  et  $\eta$  : coefficients empiriques de dépendance de l'indice de saturation sur la vitesse de réaction.

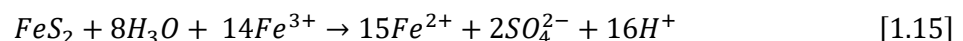
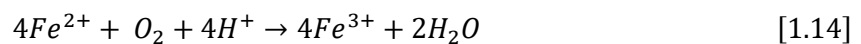
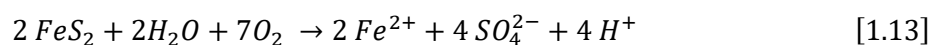
La dépendance de la vitesse de réaction par rapport aux paramètres tels que le pH et la température est alors prise en compte en réécrivant le coefficient de vitesse cinétique  $k_n$  comme suit :

$$k_n = k_{25}^{nu} \cdot \exp\left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right] + k_{25}^H \cdot \exp\left[\frac{-E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right] a_H^{n_H} + k_{25}^{OH} \cdot \exp\left[\frac{-E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right] a_{OH}^{n_{OH}} \quad [1.12]$$

avec

- $k_{25}^{nu}$ ,  $k_{25}^H$  et  $k_{25}^{OH}$  : constante cinétique intrinsèque à 25 °C en milieu neutre, acide et basique respectivement,
- $E_a$  (J) : énergie d'activation,
- $R$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) : constante des gaz parfait,
- $T$  (K) : température,
- $a_H^{n_H}$  et  $a_{OH}^{n_{OH}}$  : activités des espèces H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> respectivement à la puissance  $n_H$  et  $n_{OH}$ .

Marty et al. (2015) ont compilé, à partir de données de la littérature et *via* des modèles de courbes de régression non-linéaires, les paramètres cinétiques correspondant pour une quinzaine de phases minérales. On notera ici le cas particulier de la pyrite, identifiée plus haut comme une phase potentiellement importante dans la spéciation du Mo et du Se dans les terres excavées. La dissolution de cette dernière est un procédé électrochimique autocatalysé par la production de fer ferreux Fe<sup>2+</sup> (après leur oxydation en fer ferrique Fe<sup>3+</sup>) selon les réactions suivantes (Lowson R.T., 1982) :



L'expression de la vitesse de dissolution de la pyrite devra donc également faire apparaître une dépendance aux concentrations en  $O_2$  et en  $Fe^{3+}$ , comme résumé dans l'équation suivante proposée par Marty et al. (2015) :

$$r_{FeS_2} = k'_{Fe^{3+}} [H^+]^{-0.25} [Fe^{3+}]^{0.5} + k'_{O_2} [H^+]^{-0.18} [O_2]^{0.5} \quad [1.16]$$

où  $k'_{Fe^{3+}}$  et  $k'_{O_2}$  sont des constantes cinétiques exprimées en  $mol.m^{-2}.s^{-1}$  et les crochets font références à des concentrations molaires.

Enfin, l'équation [1.11] suggère que la surface réactive est un paramètre important pouvant influencer grandement la vitesse de dissolution. Celle-ci rend compte de l'hétérogénéité des phénomènes de dissolution/précipitation vis-à-vis de la surface d'une phase minérale. L'obtention de valeurs fiables par des méthodes classiquement utilisées pour déterminer la surface spécifique (méthode BET par exemple) ne fait pas l'unanimité chez certains auteurs qui y voient deux notions bien distinctes (Palandri and Karakha, 2004). De plus, la surface réactive, tout comme la surface spécifique, peuvent être particulièrement difficile à déterminer dans des matériaux complexes et elles peuvent varier suivant l'environnement proche de la phase minérale. Ces éléments font que la surface réactive peut être utilisée comme variable d'ajustement lorsqu'une phase est considérée dans un assemblage complexe en raison de déviation par rapport aux caractéristiques de la phase pure (Mertz et al., 2021).



## Objectifs de Recherche

---

Ces travaux de thèse ont été conduits dans le but de répondre à la question générale suivante : est-il possible d'envisager la **stabilisation chimique** comme solution pour obtenir le **reclassement en ISDI de terres excavées naturellement contaminées en Mo et/ou Se** considérées comme non inertes selon la réglementation européenne ? L'objectif final de nos travaux serait d'apporter des arguments en vue de la considération de la stabilisation comme moyen technique fiable pour limiter le risque de relargage au long court d'ETM lors du stockage ou de la réutilisation de terres excavées naturellement contaminées. Plusieurs questions associées ont alors été définies pour structurer la thèse et chaque étude présentée dans ce manuscrit s'attache à apporter des réponses à une ou plusieurs d'entre elles : (i) **Comment sont distribués les contaminants (Mo et Se) dans les terres naturelles du bassin parisien** présentant une forte mobilité limitant leur évacuation en filière ISDI ? (ii) **Est-il possible, via la stabilisation chimique, de réduire le relargage associé à ces terres** tout en conciliant certaines contraintes telles que l'efficacité de la stabilisation, le coût d'approvisionnement et la rapidité d'action ? (iii) Si oui, **quel(s) stabilisant(s) privilégier** ? Quel(s) sont **le(s) mécanisme(s) d'immobilisation prépondérant(s)** et quelle sera leur **évolution sur le long terme** ? Autrement dit, comment réagissent les terres stabilisées (en matière de relargage principalement) à des variations de conditions environnementales ?

Pour répondre à ces questions, ces travaux de thèse proposent, dans un premier temps, de s'intéresser à la **caractérisation de la spéciation du Mo et du Se dans des échantillons de terres excavées brutes**. Un total de cinq types de terres excavées, de compositions chimique et minéralogique variées, a été choisi pour représenter les problèmes de mobilité les plus significatifs observés dans les chantiers du GPE. La particularité de ces contaminations naturelles vient du fait que les teneurs totales en polluants potentiels sont relativement faibles (de l'ordre d'une dizaine de ppm au maximum). Dans le but de caractériser au mieux la spéciation du Mo et du Se propre à chaque type de terre, nous avons multiplié les méthodes d'analyses directes et affiné ces observations à l'aide d'une modélisation géochimique couplée à des tests de lixiviation avec dépendance au pH. Les Chapitres 3 et 4 de ce manuscrit décrivent les résultats obtenus respectivement pour le Mo et le Se.

L'objectif de reclassement des terres excavées en ISDI a été envisagé par stabilisation chimique. Une large étude préliminaire a été conduite au laboratoire central de Bouygues Travaux Publics afin de **sélectionner le meilleur candidat stabilisant** pour limiter le relargage de contaminants à partir des terres excavées. Cette étude constitue une étape charnière de cette thèse puisqu'elle a abouti à la

sélection du fer zéro valent ( $\text{Fe}^0$ ) en tant qu'agent stabilisant à considérer dans la suite de nos travaux sur la pérennité du traitement par stabilisation chimique. Certains résultats issus de cette étude sont donc repris et discutés dans le Chapitre 5 de ce manuscrit.

Comme mentionné précédemment, le manque de garantie sur le long terme de la stabilité des mécanismes d'immobilisation des ETM constitue la principale limite à la mise en œuvre de la stabilisation chimique. Si l'étude préliminaire de sélection du stabilisant optimal ne s'est appuyée que sur les résultats de tests de lixiviation standardisés permettant d'évaluer l'immobilisation des ETM sur le court terme, nous avons donc dû pousser les investigations plus loin dans la dernière partie de cette thèse. Ainsi, deux objectifs principaux ont été traités:

- **déterminer les mécanismes de stabilisation** susceptibles d'expliquer les diminutions de relargage en Mo et Se observées après ajout du  $\text{Fe}^0$  (Chapitre 6)
- **comparer le comportement des terres excavées sans et avec stabilisation** lorsque celles-ci sont soumises à **des conditions particulièrement altérantes** (Chapitre 7)

Ces différents chapitres sont largement interconnectés. En ce sens, les connaissances accumulées sur la spéciation des ETM dans les terres excavées brutes doivent permettre une interprétation plus complète des effets de la stabilisation sur la mobilité des ETM.



## **CHAPITRE 2**

---

### Matériels et Méthodes



## **2.1. Introduction**

Ce chapitre se décompose en trois parties. La première présente l'origine et les principales caractéristiques des échantillons de terres excavées concernés par cette étude et décrit le protocole de stabilisation utilisé. La deuxième partie décrit de manière synthétique les expériences et analyses réalisées. Le lecteur trouvera des informations complémentaires et plus détaillées dans les sections « Matériels et Méthodes » de chaque chapitre. Enfin, les objectifs et la méthodologie des travaux de modélisation géochimique et hydrodispersive font l'objet de la dernière partie.

## 2.2. Terres excavées

### 2.2.1. Présentation des matériaux concernés par l'étude

Les terres excavées concernées par cette étude ont été prélevées sur différents chantiers du Grand Paris et du chantier EOLE (prolongement du RER E vers l'ouest) entre mars et juillet 2018 (Figure 2-1). Les matériaux ont été sélectionnés car ils présentent tous des dépassements réguliers des seuils d'acceptation en ISDI pour différents paramètres (Mo, Se, F<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Une visualisation sur l'échelle des temps géologiques des formations géologiques dans lesquelles ont été extraits les matériaux étudiés est proposée en Figure 2-2. Les principales informations nécessaires à la différenciation de chacun des cinq types de terres excavées concernés par l'étude sont décrits brièvement ci-dessous et résumés dans le Tableau 2-1.

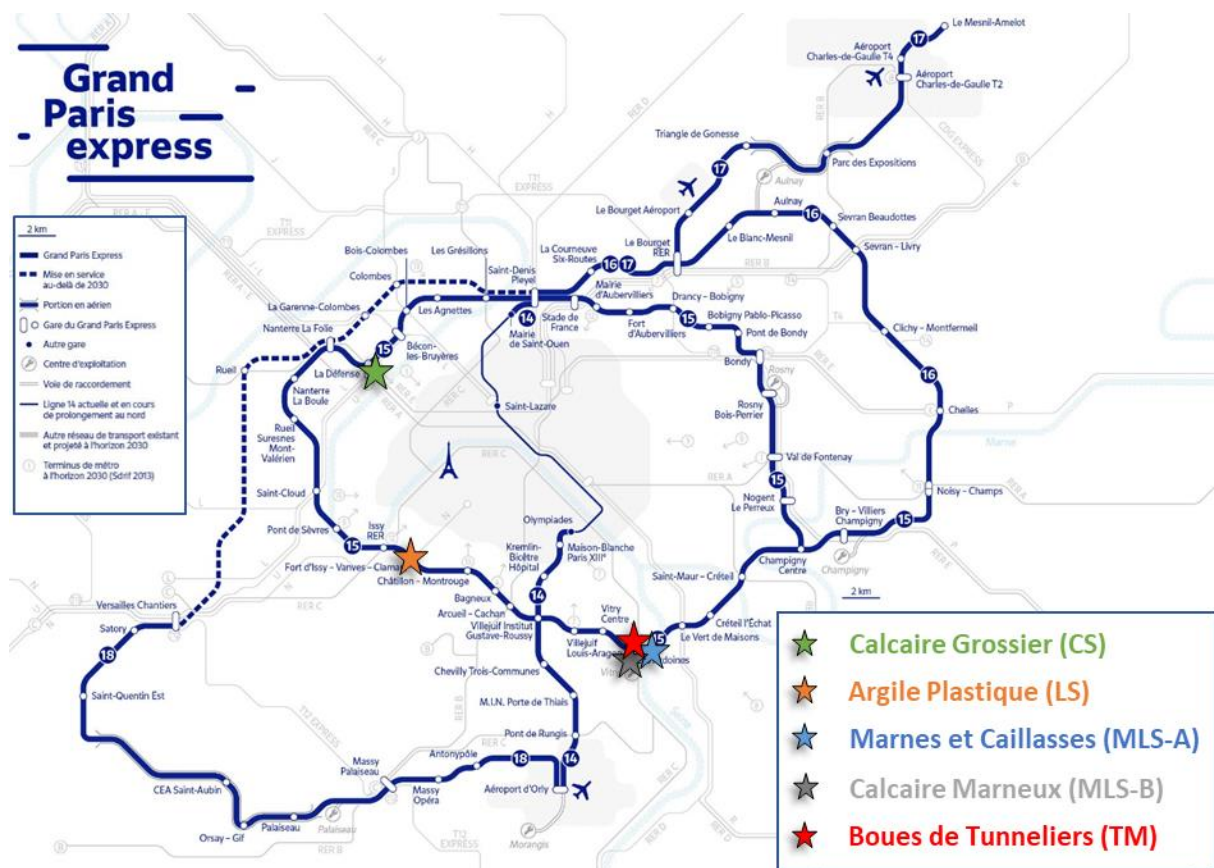


Figure 2-1 : Localisation des lieux de prélèvement des échantillons de terres excavées utilisés dans cette étude sur le tracé du Grand Paris Express

#### Calcaire Grossier (CS – Calcareous Sample)

L'échantillon **CS** a été prélevé durant des travaux de terrassements d'un puit d'accès au tunnel du RER E à Courbevoie (Hauts de Seine, France). Il est composé de roches carbonatées de la formation du Calcaire grossier du Lutétien Inférieur (Eocène).

Marnes et Caillasses (MLS-A – Marly Limestone Sample A)

L'échantillon **MLS-A** provient de la formation des Marnes et Caillasses du Lutétien Supérieur (Eocène) rencontrée lors des travaux de terrassement d'une gare à Vitry sur Seine (Val de Marne, France).

Calcaire Marneux (MLS-B – Marly Limestone Sample B)

L'échantillon **MLS-B** est issu d'une formation plus ancienne de Calcaire Marneux (Montien, Paléocène). Le prélèvement a été réalisé à Vitry-Sur-Seine lors de travaux de creusement de paroi moulées (*i.e.* structure bétonnée délimitant le volume intérieur constituant le périmètre souterrain de la gare).

Argiles Plastiques (LS – Loamy Sample)

L'échantillon **LS** est issu de travaux de terrassement de la gare de Fort d'Issy-Vanves-Clamart (Hauts de Seine, France). Il s'agit d'une formation géologique argileuse de l'Yprésien (Eocène).

Marin de tunneliers (TM – Tunnel Muck)

Ce dernier matériau a été excavé par un tunnelier à pression de boue (TBM – Tunnel Boring Machine) sous la ville de Vitry-Sur-Seine, à la frontière entre les deux formations géologiques Marnes et Caillasses et Calcaire Grossier évoquées précédemment. En sortie de tunnelier, la roche mélangée à la boue bentonitique possède une faible masse volumique (environ  $1.2 \text{ kg.m}^{-3}$ ) nécessaire à son excavation. Afin de recouvrir un matériau évacuable, différentes étapes de traitement sont réalisées dans une station de traitement de boues (STP : Slurry Treatment Plant) directement installée sur le site d'excavation. Dans l'ordre, la boue (aussi appelée marin) est d'abord scalpée, puis dessablée pour ne garder que la fraction fine. La boue récupérée peut ensuite être, soit redirigée vers le tunnelier après réajustement de sa composition (par ajout d'eau ou de bentonite), soit évacuée après réduction de sa teneur en eau. La déshydratation se fait au moyen de filtres presses après une étape de chaulage. Les galettes de filtration issus de ce procédé sont les matériaux concernés par l'étude et ci-après référencés **TM**. Les nombreuses étapes de traitement ont un impact sur la composition du matériau et potentiellement sur la spéciation et la mobilité des ETM. Le procédé étant adapté aux besoins de la production du chantier, il est difficile de maîtriser l'ensemble des paramètres pouvant avoir une telle influence (composition initiale de la roche excavée, teneur en chaux ajoutée, pourcentage de boue recyclée, composition des eaux issues de la filtration...)

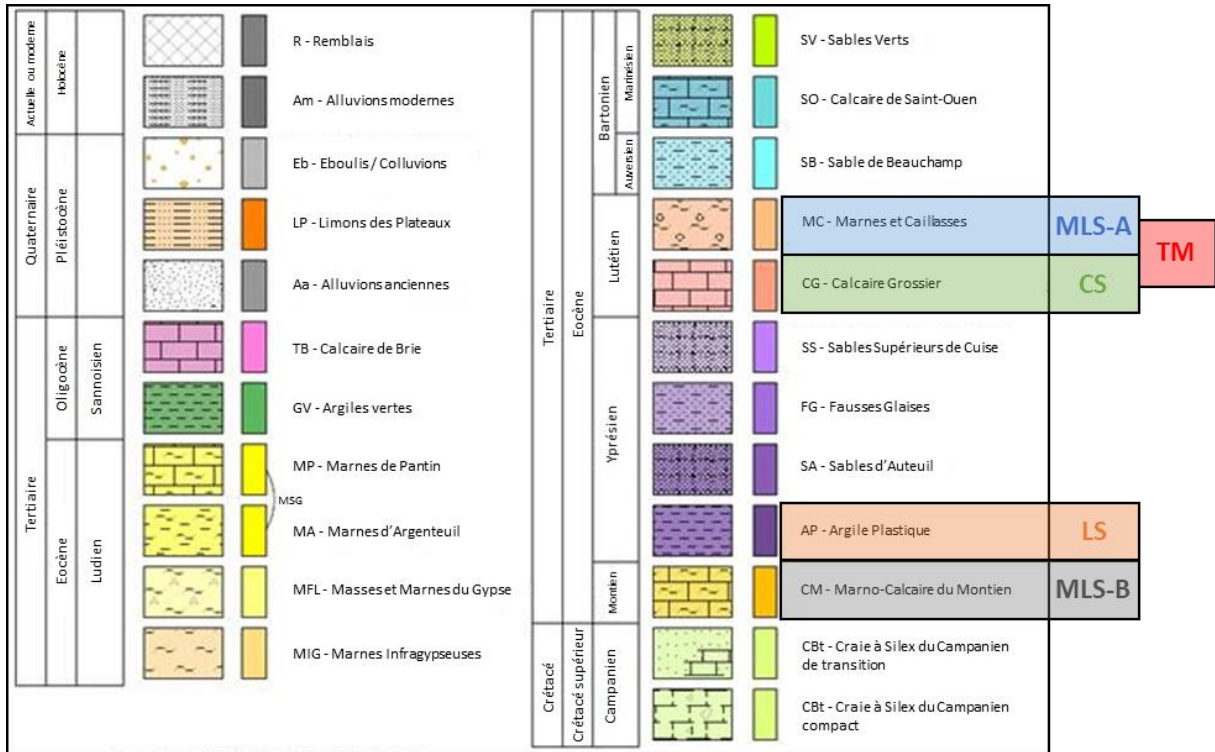


Figure 2-2 : Géologie du bassin parisien avec mise en évidence des formations géologiques concernées par la présente thèse

Tableau 2-1 : Principales caractéristiques des matériaux étudiés. Une échelle de comparaison de la mobilité des paramètres d'intérêts est proposée sur la base des résultats des tests de lixiviation NF EN 12457-2 : (-) mobilité faible, teneurs dans les éluâts systématiquement sous le seuil d'acceptation en ISDI ; (+) mobilité limitée, dépassement occasionnel des seuils d'acceptation en ISDI ; (++) mobilité élevée, teneurs dans les éluâts systématiquement au-dessus des seuils d'acceptation en ISDI ; (+++) mobilité extrême, teneurs dans les éluâts pouvant entraîner un stockage en ISDND ou ISDD

Echantillon	Formation géologique	Lieu d'excavation	Type d'excavation	Date de prélèvement	Profondeur d'excavation	Principales caractéristiques	Mobilités significatives
CS	Calcaire Grossier	Courbevoie	Terrassement	Mars 2018	24 – 27 m	Presque exclusivement composé de carbonates	Mo +++ Se + Sb - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - F <sup>-</sup> +
MLS-A	Marnes et Caillasses	Vitry-Sur-Seine	Terrassement	Mars 2018	13 – 14 m	Prédominance de carbonates Présence importante de minéraux sulfatés	Mo ++ Se + Sb - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +++ F <sup>-</sup> +
MLS-B	Calcaire Marneux	Vitry-Sur-Seine	Parois moulées	Mars 2018	12 – 13 m	Prédominance de carbonates Présence limitée de minéraux sulfatés	Mo + Se - Sb - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + F <sup>-</sup> ++
LS	Argiles Plastiques	Clamart	Terrassement	Juillet 2018	Env. 15 m	Majorité de silicates Présence d'oxydes (Ti, Fe...)	Mo - Se +++ Sb - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - F <sup>-</sup> +++
TM	Calcaire Grossier Marnes et Caillasses	Vitry-Sur-Seine	Tunneliers – Marinage	Mars 2018	30 – 40 m	Prédominance de carbonates Présence de minéraux sulfatés Phases secondaires précipitées suite au chaulage	Mo +++ Se - Sb - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ++ F <sup>-</sup> +

### 2.2.2. Protocole de stabilisation

Comme mentionné précédemment, un des objectifs de cette thèse est d'utiliser la stabilisation chimique pour réduire la mobilité du Mo et du Se dans ces mêmes terres. Les Chapitres 5, 6 et 7 s'intéressent aux terres stabilisées selon différents angles d'études. Le Chapitre 5 exploite les résultats de lixiviation obtenus en testant une grande diversité de stabilisants dans le but de justifier la sélection du Fer Zéro Valent ( $\text{Fe}^0$ ) comme l'additif le plus prometteur pour la stabilisation du Mo et du Se. Les Chapitres 6 et 7 visent respectivement à identifier les mécanismes de stabilisation pour chaque type de terres stabilisé au  $\text{Fe}^0$  et à caractériser sur le long terme le comportement des terres stabilisées.

Un unique protocole de stabilisation a été utilisé pour réaliser la totalité des essais. Il correspond à un protocole classiquement mis en œuvre pour le traitement de sols et a été réalisé au laboratoire central de Bouygues Travaux Publics (Magny-les-Hameaux). En premier lieu, et si nécessaire, une quantité d'eau déminéralisée est ajoutée pour atteindre une teneur en eau égale à la teneur en eau dite optimale (celle pour laquelle la masse volumique sèche du matériau est maximale). La quantité de stabilisant  $m_{stab}$  nécessaire pour atteindre le dosage  $D$  souhaité est calculée comme suit :

$$m_{stab} = \frac{D \times (m_{sol} \times T_{MS})}{1 - D} \quad [2.1]$$

avec

- $m_{sol}$  est la masse de sol à traiter,
- $T_{MS}$  est le Taux de Matière Sèche du matériau considéré.

Le mélange est réalisé dans un malaxeur à couteau pendant quelques minutes jusqu'à ce que le matériau soit visuellement homogène. Des temps de mélange plus longs et des interventions pour casser manuellement des blocs grossiers ont été nécessaires pour traiter les terres les plus argileuses.

L'efficacité de la stabilisation est évaluée par réalisation d'un test de lixiviation normalisé (NF EN 12457-2, 2002). L'analyse des concentrations relarguées dans les éluats permet de calculer un pourcentage d'abattement par rapport au relargage des terres excavées sans stabilisation. Lors de la phase de sélection du stabilisant optimal (Chapitre 5), la comparaison des résultats de lixiviation avec les valeurs seuils et l'exploitation du pourcentage d'abattement ont été les principaux critères de validation ayant abouti à l'identification du  $\text{Fe}^0$  comme stabilisant à considérer pour l'étude sur la pérennité du traitement. À noter que le temps de cure entre le mélange et la lixiviation a été délibérément réduit au minimum (temps nécessaire pour le transport et l'analyse) et correspond à un délai de 5 jours pour la plupart des stabilisants.



### 2.3. Etudes en laboratoire

Le Tableau 2-2 présente de façon synthétique les différentes analyses et expériences mises en œuvre au cours de cette thèse. Celles-ci peuvent être séparées en trois catégories selon les objectifs et les renseignements visés :

- **(i)** L'étude des caractéristiques minéralogiques et chimiques globales des terres excavées brutes
- **(ii)** L'étude de la mobilité et de la spéciation des ETM (en particulier Mo et Se) dans les terres excavées avant et après stabilisation
- **(iii)** L'étude de la pérennité du traitement par stabilisation

Néanmoins, certaines expériences peuvent répondre à plusieurs objectifs. C'est notamment le cas des lixiviations avec dépendance au pH. Lorsque celles-ci sont mises en œuvre sur les matrices brutes, l'étude du relargage des éléments majeurs couplée à la modélisation géochimique permet la caractérisation de l'assemblage minéralogique des terres excavées. L'étude du relargage des ETM sur ces mêmes matrices brutes renvoie des informations sur leur réactivité ainsi que sur leur spéciation (par corrélation avec le relargage des éléments majeurs notamment). Lorsqu'elles sont mises en œuvre sur les matrices stabilisées, les lixiviations avec dépendance au pH peuvent alors permettre d'identifier certains mécanismes de rétention. La comparaison de la dépendance au pH du relargage des ETM pour une même terre sans et avec stabilisation peut enfin servir à appréhender leur comportement en réponse à des variations de conditions susceptibles d'apparaître sur le long terme. En conséquence, on comprendra que les résultats de ces expériences seront exploités dans plusieurs chapitres. Pour éviter de surcharger le manuscrit, le Tableau 2-2 ne résume que les éléments de base nécessaires à la description des protocoles expérimentaux mis en œuvre (principe de mesure, terres concernées, références...). Le lecteur est orienté, pour chaque cas, vers le (ou les) chapitre(s) dans lesquels il pourra trouver un protocole détaillé de l'expérience ou de l'analyse en question. Enfin, le Tableau A-1 (Annexe A) résume les expériences réalisées sur chaque échantillon de terres excavées brutes ou stabilisées.

Tableau 2-2 : Description synthétique des expériences et analyses mises en œuvre dans cette thèse

Type d'expériences	Principe	Terres concernées	Références	Chapitre
Caractérisation des terres excavées brutes	Teneur en eau		NF ISO 11465	3, 4, 5, 6 et 7
	Composition en éléments majeurs		NF EN 15309	3 et 4
	Composition en ETM	Toutes les terres excavées brutes :	NF EN ISO 17294-2	3 et 4
	Carbone Organique Total (COT)	CS MLS-A MLS-B LS TM	NF ISO 10694	3 et 4
	Identification et quantification des phases minérales par DRX <sup>(4)</sup>		Rietveld, 1969	3, 4 et 6
	Capacité d'Échange Cationique (CEC)	LS	NF X 31.130	4

## Mobilité et spéciation des ETM

Mobilité des ETM et identification indirecte de phases porteuses	<p><b>Lixiviation normalisée</b> (<math>R_{L/S}^{(5)} = 10 \text{ L.kg}^{-1}</math>, 24 h, 10 tr.min<sup>-1</sup>) en triplicata</p> <p>Analyse des éluâts après centrifugation et filtration par ICP-MS (ETM) et par chromatographie ionique (anions <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{F}^-</math> et <math>\text{Cl}^-</math>)</p> <p>11 ETM du pack ISDI <sup>(6)</sup> (dont Mo, Se et Sb)</p>	Toutes les terres excavées brutes et certaines stabilisées :	NF EN 12457-2	3, 4, 5 et 7
	<p><b>Lixiviation avec dépendance au pH</b> par utilisation de solution de concentrations variées en NaOH et <math>\text{HNO}_3</math></p> <p>Analyse des éluâts après centrifugation et filtration par ICP-MS (ETM), ICP-OES <sup>(7)</sup> (éléments majeurs) et par chromatographie ionique (anions <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{F}^-</math> et <math>\text{Cl}^-</math>)</p>	<p>CS / CS - 3%Fe</p> <p>MLS-A / MLS-A - 1 %Fe</p> <p>MLS-B / MLS-B - 1 %Fe</p> <p>LS / LS - 3%Fe</p> <p>TM</p>	NF EN 14429 Coussy et al. (2011) Drapeau C. (2018)	3, 4 et 6
	<p><b>Extraction avec une solution de CBD</b> <sup>(8)</sup> en triplicata</p> <p>Analyse des éluâts et des résidus d'extraction après minéralisation à l'eau régale par ICP-MS (ETM dont Mo, Se et Sb) et ICP-OES (Fe)</p>	LS	NF EN ISO 12782-2	4
	<p>Analyse sur sections polies avec dépôt carbone (20 nm) au <b>Microscope Électronique à Balayage</b> (MEB) <b>seule ou couplée</b> à une microanalyse X par dispersion de longueur d'onde à la <b>MicroSonde Électronique</b> (MSE)</p> <p>Résolution d'environ <math>20 \mu\text{m}^2</math> avec une LD <sup>(9)</sup> de l'ordre de quelques centaines de ppm</p>	<p>MEB seul : TM ; MLS-B</p> <p>MEB+MSE : CS (avant/après soxhlet) CS - 3 %Fe (avant/après soxhlet) MLS-A ; LS</p>	Merlet (1992; 1994)	3, 4 et 6
	<p>Analyse par faisceau d'ions à la <b>microsonde nucléaire</b> (LEEL <sup>(10)</sup>, CEA Saclay)</p> <p>Résolution d'environ <math>1 \mu\text{m}^2</math> avec une LD de l'ordre de quelques dizaines de ppm</p>	CS - 3 %Fe (avant/après soxhlet)	Khodja et al. (2001)	6 et 7
Identification directe de phases porteuses				

Pérennité de la stabilisation	Essais soxhlet	Répétition de cycle d'humectation-lessivage en circuit fermé (10 j) avec renouvellement des eaux de lixiviation tous les 2 jours Analyse des éluâts prélevés tous les 2 jours après centrifugation et filtration par ICP-MS (11 ETM du pack ISDI dont Mo et Se) et par chromatographie ionique (anions $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{F}^-$ et $\text{Cl}^-$ )	Toutes les terres excavées brutes et certaines stabilisées : <b>CS / CS - 3%Fe</b> <b>MLS-A / MLS-A - 1 %Fe</b> <b>MLS-B / MLS-B - 1 %Fe</b> <b>LS / LS - 3%Fe</b>	ADEME (2009) Benzaazoua et al. (2004)	7
	Essais soxhlet à faible temps de contact	Idem avec un temps réduit (5-6 h) pour atteindre un $R_{L/S}$ de $10 \text{ L.kg}^{-1}$	<b>CS / CS - 3%Fe</b>	-	7

- <sup>(1)</sup> Fluo-X = Fluorescence des Rayons-X ; <sup>(2)</sup> ICP-MS = Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ; <sup>(3)</sup> IR = InfraRouge ; <sup>(4)</sup> DRX = Diffraction des Rayons-X ;  
<sup>(5)</sup>  $R_{L/S}$  = rapport Liquide/Solide ; <sup>(6)</sup> Installation de Stockage des Déchets Inertes ; <sup>(7)</sup> ICP-OES = Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ;  
<sup>(8)</sup> CBD = Citrate Buffered Dithionite ; <sup>(9)</sup> LD = Limite de Détection ; <sup>(10)</sup> LEEL = Laboratoire d'Étude des Éléments Légers

## 2.4. Modélisation

### 2.4.1. Modélisation géochimique

#### 2.4.1.1. Généralités

Les modélisations géochimiques ont été réalisées à l'aide du logiciel PHREEQC (version 3.5.0.14000; Parkhurst and Appelo, 2013) développé par l'USGS (United States Geological Survey) dont les principales caractéristiques ont été présentées en section 1.4.3. Dans la pratique, la modélisation sous PHREEQC s'appuie sur trois fichiers : le fichier d'entrée, le fichier de sortie et la base de données thermodynamiques. Le fichier de sortie permet de retrouver l'ensemble des résultats, c'est-à-dire la répartition de chaque élément entre les différentes phases, l'évolution des quantités des phases solides, des sites de surfaces, des échangeurs d'ions... La base de données, elle, définit les informations nécessaires à la réalisation de la simulation (constantes de dissolution, constante de complexation, lois de vitesse, constante de sélectivité...). En cas de données manquantes ou d'espèces non définies dans la base de données, la simulation est impossible et un message d'erreur apparaît dès le début du calcul. Ainsi, l'utilisation d'une base de données complète et adaptée au besoin de l'application visée est indispensable. Dans notre cas, nous avons utilisé la base de données Thermochimie v10a (Giffaut et al., 2014) développée par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs) qui comprend un grand nombre de composés et de phases minérales compilés dans un contexte de gestion de déchets nucléaires en formations géologiques profondes et susceptibles de se retrouver dans les terres du GPE. L'un des nombreux intérêts de cette base de données réside dans le fait qu'elle existe sous une version qui autorise le calcul de l'activité des espèces en solution suivant la Specific Ion Interaction Theory (SIT) plutôt que l'équation de Debye Hückel plus classiquement utilisée. Le formalisme de la SIT, faisant intervenir des coefficients d'interaction ion-ion ( $\epsilon_{i,k}$ ) dans le calcul du coefficient d'activité (Grenthe et al., 1997), convient mieux aux systèmes présentant une force ionique élevée (entre 0,1 et 4 mol.L<sup>-1</sup>) comme c'est le cas aux pH extrêmes des tests de lixiviation avec dépendance au pH (Trémosa et al., 2014). À noter que la conception de PHREEQC permet de modifier facilement la base de données si besoin.

Enfin, le fichier d'entrée s'articule autour de mots clés qui définissent les différents concepts à prendre en compte au cours de la simulation. Le Tableau 2-3 présente les possibilités qu'offrent chacun des mots clés utilisés lors de ce travail de thèse et définit spécifiquement l'utilisation qui en a été faite au cours de notre étude.

Tableau 2-3 : Présentation des mots clés disponibles dans PHREEQC, de leurs principales fonctions et de l'utilisation pratique qui en a été faite au cours de notre étude

Mot clé	Fonction	Utilisation
SOLUTION	Définition de la solution initiale (pH, température, concentrations en éléments...)	Quantité échangeable des ETM Résultats de lixiviation sur matrices brutes sauf pour <b>LS</b> (quantités max. relarguées à pH = 12)
EQUILIBRIUM_PHASES	Assemblage de phases pures dont l'évolution vise l'atteinte de l'équilibre thermodynamique	Phases minérales initialement présentes (hors cinétiques) Phases autorisées à précipiter
SOLID_SOLUTIONS	Définition de la proportion de chaque composé dans une solution solide	Intégration du Sr aux carbonates dans les échantillons <b>CS</b> , <b>LS</b> et <b>TM</b>
KINETICS	S'appuie sur une loi de vitesse (RATES) pour calculer le comportement d'une phase minérale	Représentation des dissolutions partielles de certaines phases
SURFACE	Définition des caractéristiques des sites de surface (GTLM ou CD-MUSIC, nombre de sites, surface spécifique...)	Prise en compte de la complexation à la surface des (hydr-)oxydes de Fe (naturels ou synthétiques)
EXCHANGE	Définition de la quantité et la composition d'un échangeur ionique	Pour l'échantillon <b>LS</b> seulement : définition implicite d'un échangeur en partant de la CEC
REACTION	Ajout (ou retrait) d'un composé à la solution aqueuse correspondante	Simulation de l'ajout d'acide (HNO <sub>3</sub> ) et de base (NaOH)
GAS_PHASE	Définition d'une phase gazeuse à prendre en compte dans l'équilibre total du système	Prise en compte du ciel gazeux (air atmosphérique) en présence dans les batch de lixiviation
SELECTED_OUTPUT	Sélection des données utiles à l'analyse des résultats et enregistrement dans un fichier externe au format choisi	Spécification des paramètres à suivre (pH, force ionique, pe, concentrations, phases minérales, complexes, espèces échangées, indices de saturation...)
USER_GRAPH	Construction d'un graphique spécifié par l'utilisateur en simultanée avec les calculs	Outil de visualisation rapide de l'impact des modifications réalisées sur le code géochimique

#### 2.4.1.2. Méthodologie

Dans cette thèse, la modélisation géochimique a été exclusivement utilisée pour simuler les essais de lixiviations avec dépendance au pH. En fonction des matrices concernées, ces modélisations ont cherché à répondre à deux objectifs principaux :

- Caractériser l'assemblage minéralogique et la spéciation du Mo et du Se dans les terres excavées brutes
- Identifier les phénomènes de stabilisation du Mo et du Se susceptibles d'expliquer les variations de comportements entre terres excavées brutes et stabilisées

La modélisation géochimique n'a donc pas eu, ici, de buts directement prédictifs. Il s'agit plutôt d'un outil de simulation des résultats expérimentaux (*i.e.* évolution du pH, de la conductivité, des

concentrations en éléments majeurs et en éléments traces...) (Peyronnard O., 2008 ; Coussy S., 2011 ; Drapeau C., 2018). Ainsi, lorsque les résultats de modélisation et les données expérimentales sont en adéquation, on obtient un outil de caractérisation puissant, à condition que la démarche soit cohérente avec les analyses chimiques et minéralogiques et que les hypothèses de modélisation soient justifiées. Pour garantir cela, la méthodologie de modélisation est divisée en trois étapes :

- (i) Une ébauche du modèle est créée en se basant sur les analyses directes réalisées sur l'échantillon de terre (principalement DRX, MEB-MSE et lixiviation)
- (ii) Après comparaison des résultats issus de ce premier modèle avec les données expérimentales (paramètres généraux et concentrations en éléments majeurs uniquement), des ajustements sont réalisés afin d'améliorer la représentation (modification des concentrations initiales, ajout de phases susceptibles de précipiter, modification de la surface réactive dans la définition des lois de vitesse...)
- (iii) Une fois la description des éléments majeurs jugée satisfaisante, les ETM (Mo et Se) sont ajoutés au modèle, soit en association avec des phases minérales, soit en tant que quantité échangeable. Ici encore, différents ajustements peuvent être apportés pour garantir une meilleure représentation (modification des quantités supposées associées aux phases minérales, réflexion autour de la complexation de surface...)

Les étapes (ii) et (iii) sont donc répétées jusqu'à ce que la modélisation représente de manière fiable le comportement observé pour l'ensemble du système. La fiabilité de la représentation est jugée, d'une part, de façon visuelle (correspondance entre les données expérimentales et modélisées) en s'assurant que les hypothèses de modélisation à l'origine des différentes améliorations soient justifiées. Et, d'autre part, le logarithme de l'erreur quadratique moyenne ( $RMSE_{log}$ ) a été calculé pour contrôler la proportion des données expérimentales représentées par le modèle avec une erreur maximale d'un ordre de grandeur (Dijkstra et al., 2009).

$$RMSE_{log} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N |\log(C_{mod,i}) - \log(C_{exp,i})|^2}{N} \right]^{1/2} \quad [2.2]$$

avec

- $C_{mod,i}$  and  $C_{exp,i}$  les concentrations modélisées et observées pour les observations  $i$ ,
- $N$ , le nombre total d'observations.

La méthodologie et la mise en œuvre de la modélisation sont résumées graphiquement en Figure 2-3. Plusieurs centaines d'itérations ont été nécessaires pour représenter l'assemblage minéralogique global de chaque échantillon de terre excavée. Sauf exception, les étapes d'optimisation ne seront pas

abordées dans ce manuscrit et seuls les modèles finaux seront discutés en fonction de la question scientifique pour laquelle ils ont été conçus (description de la spéciation des ETM, identification des mécanismes de stabilisation...).

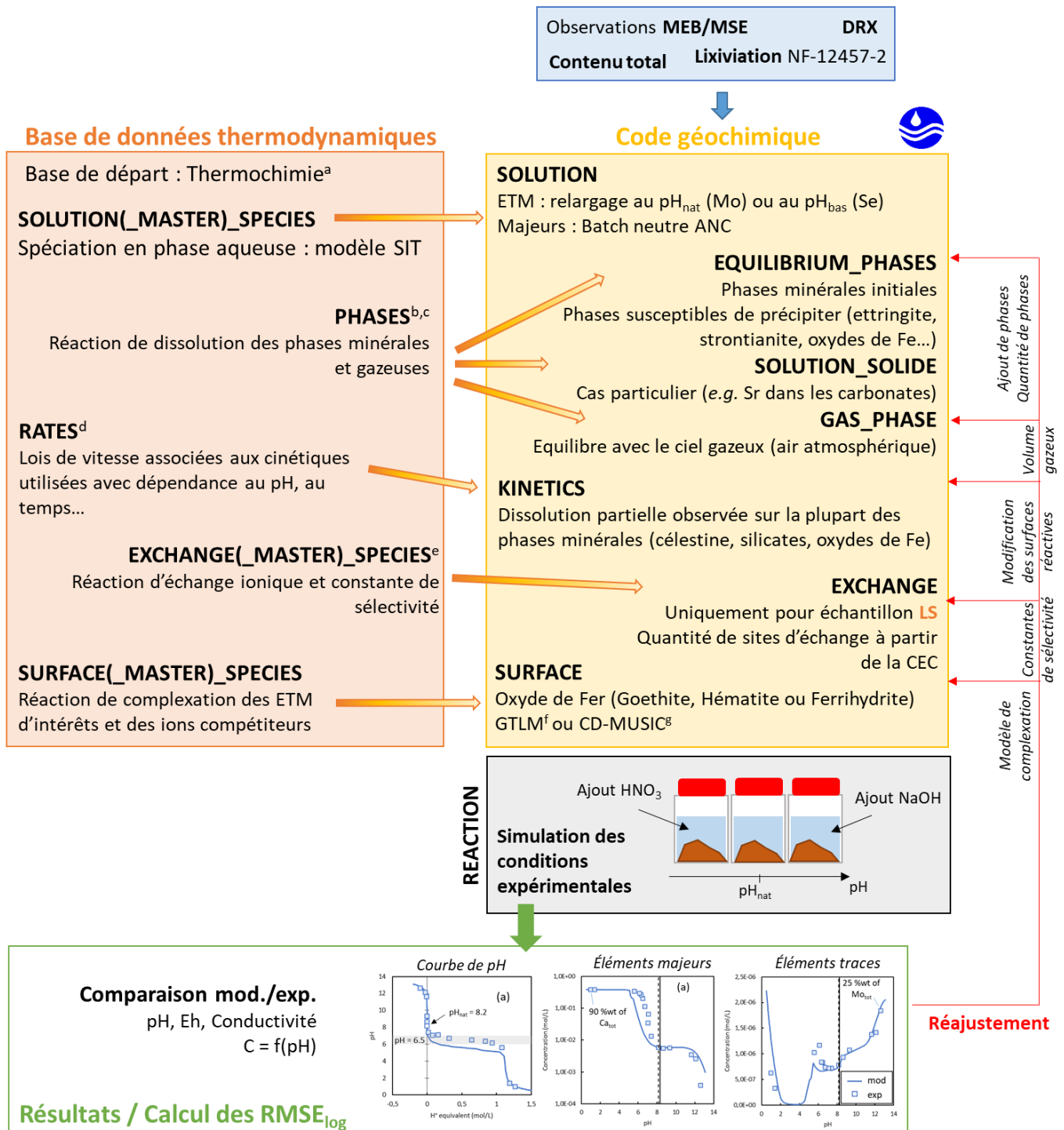


Figure 2-3 : Représentation graphique de la méthodologie de modélisation appliquée pour répondre aux objectifs de caractérisation des terres excavées. <sup>a</sup>Giffaut et al. (2014); <sup>b</sup>Blanc et al. (2012); <sup>c</sup>Singer et al. (1977); <sup>d</sup>Marty et al. (2015); <sup>e</sup>Tournassat et al. (2009); <sup>f</sup>Dzombak and Morel, (1990); <sup>g</sup>Hiemstra and van Riemsdijk, (1996)



L'Annexe A présente les réactions de dissolution et les constantes de solubilité associées pour les phases minérales utilisées lors de la modélisation (Tableau A-2), les réactions de formation et les constantes de complexation associées pour les espèces surfaciques (Tableau A-3 et Tableau A-4) ainsi que les assemblages minéralogiques finaux retenus pour chaque terre excavée brute (Tableau A-5). Les deux paragraphes qui suivent décrivent rapidement les spécificités liées à la modélisation du comportement des ETM dans des terres excavées brutes puis stabilisées. Le lecteur trouvera de plus amples informations dans les différents articles qui abordent spécifiquement le cas du Mo (Chapitre 3), du Se (Chapitre 4) et des terres stabilisées (Chapitre 6).

#### 2.4.1.3. Modélisation du comportement des ETM – Terres excavées brutes

Les ETM (Mo et Se) ont été introduits dans le modèle sous deux « formes ». Premièrement, les associations suspectées avec des phases minérales (sur la base des analyses SEM-EPMA) ont été matérialisées par l'ajout d'une faible quantité d'ETM dans la définition des minéraux concernés sans modification de leurs données thermodynamiques. Cette simplification ignore l'impact potentiel de telles incorporations sur le comportement à la dissolution de la structure cristallographique résultante. Néanmoins, elle permet l'identification de corrélations entre le relargage des ETM et celui des éléments majeurs issus des phases porteuses, témoins de la spéciation initiale de l'ETM dans l'échantillon considéré. Deuxièmement, une quantité d'ETM dite « échangeable » a été définie sur la base des résultats de lixiviation pour le Mo et en prenant plutôt la valeur relarguée à pH basique pour le Se. Cette différence de conditions initiales a permis l'obtention de meilleurs résultats en raison d'une différence de spéciation existante entre le Mo et le Se (Chapitre 6). On notera finalement que, pour le cas du Se, les différents états d'oxydation ( $Se_{IV}$ ,  $Se_{VI}$ ,  $Se_{II}$  et  $Se_0$ ) ont été décorrélés par définition d'entités spécifiques dans la base de données. Ceci permet d'éviter une proportion trop importante d'un état d'oxydation par rapport à un autre en fonction de l'évolution du redox souvent mal maîtrisée avec la modélisation (Cornelis et al., 2008b).

La quantité échangeable, ainsi que la fraction d'ETM éventuellement relarguée suite à la dissolution de phases porteuses, sont réparties entre phase liquide et solide par définition d'un modèle de complexation de surface. La complexation à la surface de la Matière Organique (MO) n'a pas été considérée en raison de la faible teneur en MO de nos échantillons. Des premiers calculs ont montré que la complexation à la surface des (hydr-)oxydes d'Al (Karamalidis and Dzombak, 2011) était, elle aussi, négligeable si bien que seule la complexation à la surface des (hydr-)oxydes de fer (Hfo) a été considérée. Que ce soit en utilisant le GTLM (cas du Mo) ou le CD-MUSIC (cas du Se), la quantité initiale de Hfo a été introduite sous forme de goethite ( $FeOOH$ ). D'autres Hfo sont susceptibles d'être présents dans nos échantillons mais ceux-ci présentent une réactivité proche vis-à-vis des variations du pH.

Ainsi, en faisant cette simplification, les phases minérales porteuses de sites de surface sont limitées à la seule prise en compte de la goethite qui représente l'ensemble des Hfo en présence. Il est alors possible, avec PHREEQC, de lier le comportement de ces sites de surface aux éventuelles dissolution/précipitation de la goethite. Sans mesure directe de la quantité initiale de Hfo, celle-ci a été prise égale à environ 25 wt.% du fer total de chaque échantillon. La seule exception à cette démarche concerne l'échantillon **LS** pour lequel la DRX a permis d'identifier une quantité non négligeable d'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui a été considérée comme le siège des réactions de complexation. Pour finir, le Tableau 2-4 récapitule les réactions de complexation utilisées pour le Mo et le Se choisies conformément à la discussion du Chapitre 1 (section 1.4.3.3).

Tableau 2-4 : Récapitulatif des complexes utilisés dans la modélisation géochimique pour les ETM d'intérêt. <sup>a</sup>Gustafsson (2003) ; <sup>b</sup>Dzombak and Morel (1990) ; <sup>c</sup>Yue et al. (2020) ; <sup>d</sup>Kersten and Vlasova (2013)

Élément	Type de complexe	Réaction de complexation	Log_k
<i>GTLM</i>			
Mo	Monodentate sphère interne	$\equiv\text{Hfo}_{s/w}\text{OH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^* + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Hfo}_{s/w}\text{OMo}(\text{OH})_5$	17,96 <sup>a</sup>
Mo	Monodentate sphère interne	$\text{Hfo}_{s/w}\text{OH} + \text{MoO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo}_{s/w}\text{OHMoO}_4^{2-}$	3,14 <sup>a</sup>
<i>CD-MUSIC</i>			
Se <sub>IV</sub>	Bidentate sphère interne	$2 \equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SeO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = (\equiv\text{FeO})_2\text{SeO}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	24,3 <sup>c</sup>
Se <sub>VI</sub>	Bidentate sphère interne	$2 \equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SeO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ = (\equiv\text{FeO})_2\text{SeO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	17,31 <sup>d</sup>
Se <sub>VI</sub>	Monodentate sphère externe	$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Fe}_3\text{OH}_2\text{SeO}_4^{-3/2}$	9,94 <sup>d</sup>

#### 2.4.1.4. Modélisation du comportement des ETM – Terres excavées stabilisées

Les lixiviations avec dépendance au pH des terres excavées stabilisées n'ont concerné que le cas de la stabilisation au Fe<sup>0</sup>. L'objectif principal était d'identifier les mécanismes de rétention potentiels du Mo et du Se pour les échantillons **CS**, **MLS-A**, **MLS-B** et **LS**. Par conséquent, à partir des modèles établis pour les échantillons bruts (Chapitres 3 et 4), une partie du Fe<sup>0</sup> ajouté lors de la stabilisation a été intégrée aux modèles sous la forme de Hfo (Tableau 2-5). En effet, comme mentionné en section 1.3.2.1, le Fe<sup>0</sup> ajouté va s'oxyder progressivement et entraîner la formation d'(hydr-)oxydes de Fe, siège de nombreux sites de surfaces jouant un rôle important dans l'effet stabilisant. D'autres phénomènes comme la précipitation de ferromolybdate (FeMoO<sub>4</sub> ou Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)) de sélénate de Fe (Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSeO<sub>4</sub>), de sélénite de Fe (Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, FeSeO<sub>3</sub>) ou de ferrosérite (FeSe<sub>2</sub>) ont également été recensés dans la littérature. La précipitation de ces phases a été systématiquement contrôlée au cours de la modélisation en contrôlant l'évolution de leur degré de saturation.

Tableau 2-5 : Correspondance entre la quantité de Fe<sup>0</sup> ajouté aux échantillons lors de la stabilisation et la quantité d'(hydr-)oxydes de Fe effectivement prise en compte dans la modélisation

Echantillon	Quantité de Fe <sup>0</sup> ajouté	Quantité de Hfo modélisé (mol)	Pourcentage d'oxydation du Fe <sup>0</sup>
MLS-A	1 %wt	0.015	≈ 80 %
MLS-B	1 %wt	0.015	≈ 80 %
CS	3 %wt	0.044	≈ 80 %
LS	3 %wt	0.044	≈ 80 %

La représentation par la modélisation géochimique des effets de l'ajout de Fe<sup>0</sup> sur la complexation du Mo par rapport aux observations sur les matrices brutes a nécessité la prise en compte d'un complexe supplémentaire par rapport au modèle de complexation de surface utilisé pour les matériaux non stabilisés. Ce complexe mono-protoné n'était pas considéré par Gustafsson (2003) mais déjà défini chez Dzombak and Morel (1990) lors du développement du GTLM. En plus de l'intégration de cette espèce surfacique, une optimisation des constantes thermodynamiques (log<sub>k</sub>) associées aux réactions de formation des complexes non-, mono- et bi-protonée(s) a été réalisée à l'aide du logiciel Phreeplot (Kinniburgh and Cooper, 2011). Ce logiciel permet, notamment grâce à son mot clé FIT, d'intégrer facilement des boucles de tests sur des paramètres d'ajustement tels que peuvent l'être des constantes de réaction. Le principe d'optimisation consiste simplement à minimiser la somme des carrés des résidus obtenus lors de la représentation de la totalité des observations (*i.e.* concentration relarguée en Mo pour chaque pH testé). L'amélioration de la représentation des observations par le modèle a été contrôlée par calcul de la RMSE et du coefficient de détermination (R<sup>2</sup>). Comme discuté dans le Chapitre 6, les résultats sur l'ensemble des échantillons ont aboutis à des valeurs de log<sub>k</sub> proches. Nous avons donc travaillé ensuite à l'élaboration d'un modèle homogène en considérant la moyenne des log<sub>k</sub> obtenus pour chaque complexe.

#### 2.4.2. Modélisation hydrodispersive

L'objectif de la modélisation hydrodispersive telle qu'utilisée dans cette thèse est de lier les résultats expérimentaux issus des essais de vieillissement accéléré (soxhlet) à un cas concret de stockage de terres excavées en ISDI. Le principe consiste à déterminer la qualité des eaux au niveau de points de conformités (Point Of Compliance, POC) situés en aval hydraulique de l'ISD. Pour l'étude d'ETM ou de métalloïdes, on considère un POC proche du massif de déchet (*i.e.* 20 m) afin de prendre en compte les retards de migration attendus pour ce type de substance (Figure 2-4). Les objectifs de qualité des eaux, eux, ont été fixés aux critères de potabilité internationaux définis par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO, 1996b), à savoir 0.07 mg/L et 0.01 mg/L pour le Mo et le Se respectivement.

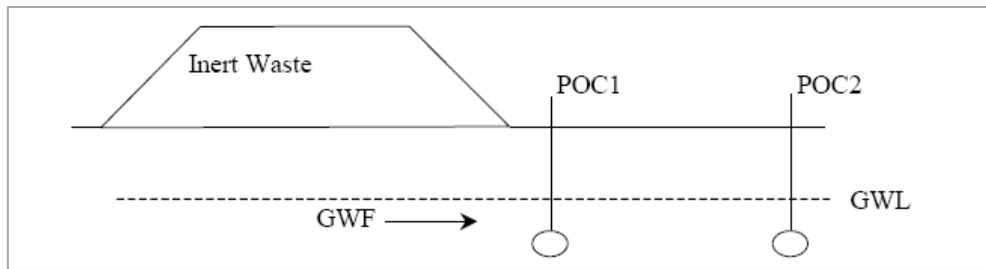


Figure 2-4 : Illustration schématique (Hjelmar et al., 2001) d'une ISDI et localisation des Point Of Compliance. POC1 (à 20 m) doit être pris en compte pour le relargage des ETM tandis que POC2 (à 200 m) sert au contrôle du relargage des sels solubles (chlorures, sulfates...). GWF : Ground Water Flow; GWL : Ground Water Level

La modélisation hydrodispersive a été utilisée sans considérer de couplage géochimie-transferts. L'approche se base uniquement sur les coefficients de partition ( $K_D$ ) propre à la substance considérée et sur la définition d'un terme source. Ce dernier correspond à un flux de concentration dépendant du temps et est estimé classiquement *via* des essais de percolation ascendante sur la base des travaux du Groupe de Modélisation Européen pour la définition des annexes techniques de la Directive Décharge 1999/CE/31 (OJEC, 1999). Dans notre étude, il a été envisagé d'utiliser, en remplacement des essais de percolation, un terme source défini à partir du comportement obtenu au cours des essais soxhlet. Ainsi, les résultats expérimentaux (profil de concentration en ETM en fonction du temps) issus des essais de vieillissement accélérés (soxhlet) ont été directement pris en compte dans le terme source. Pour ce faire, l'équation [2-13] (Kosson et al., 1996), initialement définie pour le cas d'essais de lixiviations standards a été appliquée aux données issues des essais de vieillissement pour convertir la durée de ces essais en un temps effectif de vieillissement des matériaux dans un scénario de stockage. Ceci peut se faire sur la base du rapport Liquide/Solide ( $R_{L/S}$ ) en utilisant la relation suivante qui permet le calcul du temps depuis lequel l'ISDI produit des lixiviats (Kosson et al., 1996) :

$$t = R_{L/S} \times d \times \frac{H}{I} \quad [2.3]$$

avec

- $t$  le temps depuis lequel l'ISDI produit des lixiviats (an),
- $R_{L/S}$  le ratio Liquide/Solide ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),
- $d$  la densité apparente des terres dans l'ISDI ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),
- $H$  la hauteur moyenne des terres dans l'ISDI (m),
- $I$  le taux d'infiltration net ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ ).

Ensuite, les courbes expérimentales issues des essais soxhlet ont fait l'objet d'une extrapolation pour obtenir une solution continue à introduire dans le modèle pour l'équation  $C = f(t)$ . L'ensemble des données expérimentales ont été représentées par une fonction exponentielle à deux termes de type :

$$C = a \times e^{bt} + c \times e^{dt} \quad [2.14]$$

avec

- $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont les coefficients d'extrapolation optimisés grâce à la Toolbox « Curve Fitting » de Matlab (v.R2021a).

Les données d'entrée du modèle sont constituées par les équations d'extrapolation des essais soxhlet. Les hypothèses de modélisation quant au scénario de stockage sont résumées dans le Tableau 2-6. On notera ici que les calculs ont été réalisés pour deux vitesses de circulation de nappes (4 m.an<sup>-1</sup> et 20 m.an<sup>-1</sup>) et deux profondeurs de Zone Non Saturée (ZNS ; 1 m et 5 m). Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel MISP (Guyonnet, 2008) qui combine, par convolution, une solution analytique pour la migration verticale à travers une couche surplombant l'aquifère avec une solution pour la migration tridimensionnelle à partir d'une source plane située à la surface de la nappe (Galya, 1987).

Tableau 2-6 : Spécifications des paramètres relatifs au stockage et aux conditions environnementales utilisées comme données d'entrée pour la modélisation hydrodispersive (paramètres issus de Hjelm et al., 2001)

<b>Paramètres relatifs au stockage</b>	
Hauteur de l'ISDI	20 m
Longueur de l'ISDI*	150 m
Largeur de l'ISDI	150 m
Surface de l'ISDI	22 500 m <sup>2</sup>
Volume de l'ISDI	450 000 m <sup>3</sup>
Masse volumique apparente des déchets	1,5 t/m <sup>3</sup>
<b>Paramètres environnementaux</b>	
Taux d'infiltration net	300 mm/an
<i>Zone non saturée (sablo-limoneuse)</i>	
Coefficient de partition Mo (K <sub>D,Mo</sub> )	10 L.kg <sup>-1</sup>
Coefficient de partition Se (K <sub>D,Se</sub> )	5 L.kg <sup>-1</sup>
Épaisseur	1 ou 5 m
Porosité	0,3
Dispersivité longitudinale	0,5 m
Masse volumique apparente	1,5 t/m <sup>3</sup>
<i>Aquifère (sablo-limoneux)</i>	
Vitesse latérale	4 m/an ou 20 m/an
Épaisseur de l'aquifère	5 m
Porosité	0,3
Dispersivité longitudinale	1/10 de la longueur
Dispersivité transversale horizontale	1/50 de la longueur
Masse volumique apparente	1,5 t/m <sup>3</sup>



## À Retenir

---

De nombreuses formations géologiques du bassin parisien sont reconnues pour présenter **des enrichissements d'origine naturelle en Se et/ou Mo**. Le Se est particulièrement associé aux formations argileuses riches en pyrite et lignite tandis que la présence de Mo, bien qu'également corrélée aux sulfures, n'a pas fait l'objet d'études systématiques de sa spéciation. La gestion des déblais issus des chantiers de creusement et/ou de terrassement dans ces formations géologiques doit donc composer avec les forts potentiels de relargage d'ETM constatés. **Les enjeux deviennent alors économiques et environnementaux** et poussent les entreprises des travaux publics à développer des solutions techniques permettant de mieux maîtriser l'impact de leur activité.

La stabilisation chimique semble le traitement le plus approprié ici, et, pour obtenir des arguments appuyant la crédibilité de cette technique, il apparaît nécessaire de caractériser finement les matériaux concernés et d'identifier les mécanismes de rétention mis en œuvre. Dans le cadre du GPE, les faibles teneurs rencontrées (de l'ordre d'une dizaine de ppm) entraînent parfois des problèmes de limite de détection des moyens analytiques. Dans cette thèse, **nous avons combiné des méthodes d'analyses directes** (contenu total, DRX, MEB-MSE, microsonde nucléaire) **et indirectes** (lixiviations avec dépendance au pH) **couplées à la modélisation géochimique**. Cette méthodologie peut aussi bien être employée pour la caractérisation des terres naturelles que pour l'identification de certains mécanismes liés à l'ajout des stabilisants et étant à l'origine de changements dans la spéciation des ETM. Enfin, des essais de vieillissement accéléré couplés à une modélisation hydrodispersive ont été réalisés **pour évaluer l'efficacité sur le long terme de la stabilisation, principale limite, à l'heure actuelle, de sa mise en œuvre à grande échelle**.

L'objectif principal de cette thèse peut donc se résumer ainsi : est-il possible d'envisager la stabilisation chimique comme solution pour obtenir le reclassement en ISDI de terres excavées naturellement contaminées en Mo et/ou Se considérées comme non inertes selon la réglementation européenne ?





# Deuxième Partie

---

Etude du comportement du Molybdène et du Sélénium dans  
les terres excavées brutes



## Préambule

---

Les enrichissements d'origine naturelle en contaminants tels que des ETM, associés ou non à de forts potentiels de relargage, concernent de nombreuses terres excavées issues de chantiers d'aménagement du territoire à travers le monde. Dans le cas du bassin parisien, **les enrichissements en Mo et Se** sont reconnus de longue date sans que la nature des mécanismes physico-chimiques régissant **leur spéciation et leur réactivité ne soient complètement élucidée**. De plus, la **grande diversité des formations géologiques concernées** ainsi que les variabilités observables au sein d'une même formation rendent difficile, dans l'état actuel des connaissances, d'anticiper les relargages associés. Cette partie s'intéresse donc à la caractérisation des cinq échantillons de terres excavées brutes présentés en section 2.2.1 et choisis pour représenter les problèmes de mobilité les plus significatifs observés dans les chantiers du GPE. L'objectif est **d'avoir une idée précise de l'assemblage minéralogique global** de ces matériaux issus de formations géologiques différentes mais surtout de **la spéciation associée des éléments Mo et Se**. Dans cette thèse, la notion de spéciation d'un ETM renvoie principalement à sa distribution dans la matrice solide et sa caractérisation passe par l'identification des phases minérales porteuses et des formes sous lesquelles il est susceptible d'être relargué. Pour ce faire, des **analyses directes** et indirectes ont été réalisées. Les analyses directes concernent principalement la caractérisation de l'assemblage minéralogique (Contenu total, DRX, MEB/MSE). Les **analyses indirectes** concernent des lixiviations avec dépendance au pH avec détermination de la réactivité des éléments majeurs et traces par mesure des concentrations relarguées dans les éluats. Ces expériences couplées à la **modélisation géochimique ont pour objectif de définir la spéciation initiale du Mo et du Se dans chaque type de terre ayant abouti à la réactivité observée**.

Le premier chapitre de cette partie concerne la spéciation du Mo et de l'Antimoine (Sb) et est présenté sous la forme d'un article publié en janvier 2022 dans Applied Geochemistry. L'intérêt d'inclure le Sb à cette étude ne vient pas d'une mobilité excessive de cet élément dans les échantillons étudiés mais plutôt de similitudes constatées avec le comportement du Mo au cours des lixiviations avec dépendance au pH. En plus d'apporter des connaissances sur la spéciation et la réactivité d'un élément dont la toxicité est reconnue, cela nous a donc permis de fiabiliser nos hypothèses de modélisation géochimique qui se sont montrées valables pour ces deux éléments. Le second chapitre est également rédigé sous la forme d'un article scientifique et se concentre sur la spéciation du Se. Des différences de réactivité significatives par rapport au cas du Mo (et du Sb) ont nécessité de passer par un autre type de modèle de complexation de surface.



## CHAPITRE 3

---

# Assessment of Molybdenum and Antimony speciation in excavated rocks and soils from the Parisian basin using mineralogical and chemical analyses coupled to geochemical modelling

**Maxime Brandely<sup>a,b,c</sup>, Samuel Coussy<sup>a</sup>, Denise Blanc-Biscarat<sup>b</sup>, Rémy Gourdon<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 3 av. C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

<sup>b</sup> Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 69621 Villeurbanne, France

<sup>c</sup> Bouygues Travaux Publics, 1 avenue Eugène Freyssinet, 78280 GUYANCOURT, France

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105129>



### 3.1. Introduction

Civil engineering works (road construction, tunnel digging, etc.) generate large volumes of excavated materials such as soils and rocks, which may reveal contaminations from anthropogenic or natural origins. In France, infrastructure and development projects generate each year over 110 million tons of excavated soils and rocks (ADEME, 2017). The Grand Paris Express (GPE) project is one of the major public works project in Europe with creation of 200 km of mainly underground train lines and almost 70 new train stations (SGP, 2019). As one of the main consequences of these works, a huge amount of soils and rocks will be excavated representing a 20% increase (40 million of tons) of solid waste production in the area (SGP, 2019). The bulk of these excavated soils is typically landfilled because, in accordance with the Waste Framework Directive (OJEC, 2008), these soils are considered as waste materials if they leave the excavation site. In this case, the demonstration of absence of contamination relies on reference to the inert-waste criteria of Annex II (OJEC, 2003) of the European Landfill Directive (OJEC, 1999).

Over the past decade, excavated soils reuse as secondary products for construction works (mainly as backfills materials) has been encouraged in accordance with the objective of 70% of reuse set by the European Commission (ADEME, 2017). However, although current national recommendations tend to frame the recycling of excavated soils coming from uncontaminated sites, a large amount is still systematically landfilled (BRGM, 2020), mainly because of the liabilities associated with their waste status. One obvious problem with this approach is that the inert-waste criteria were not set for natural soil materials but for waste materials (primarily construction and demolition; C&D waste). This systematic landfilling is mainly related to the lack of knowledge regarding the contaminant leaching behavior occurring in these soils. Indeed, historically, Trace Elements (TE) speciation studies have been carried out on more acute contaminations, often originated from anthropogenic activities (Halmi and Ahmad, 2014; He et al., 2012). Consequently, Molybdenum (Mo) and Antimony (Sb) speciation studies in natural soil and rock materials are scarce, mainly because of the low content of TE in these materials causing Detection Limit (DL) issues (Gourcy et al., 2011; Sterckeman et al., 2006).

Overall, Mo enrichment in rocks have mainly been recorded in shales and muds, while high concentrations in sandstones and carbonates are scarce (Smedley and Kinniburgh, 2017). Organic Matter (OM) plays an important role in Mo speciation through indirect (complexation favored by the presence of Fe-oxides associated with OM) and direct mechanisms (insertion of molybdate ions in organic sulfides macromolecules through covalent bonding) (Tribovillard et al., 2004). In areas where sulfate reduction occurs (*i.e.* strongly reducing conditions), Mo sulfides would form solid solutions in pyrites, chalcopyrites or galena, rather than MoS<sub>2</sub> precipitation (Vorlicek et al., 2004;

Harkness et al., 2017; Smedley and Kinniburgh, 2017). Further mobilization of Mo will then be linked with sulfides oxidation. In many cases, iron (Fe), aluminum (Al) and manganese (Mn) hydr-oxides are also inferred to control Mo mobility through sorption/desorption mechanisms (Smedley and Edmunds, 2002; Smedley et al., 2014). In such cases, water/rock interactions might cause high local concentrations in surface and groundwater since oxyanions retention at oxides surfaces strongly depends on pH and Eh conditions.

Natural Sb sources mainly come from specific environments such as hot springs, volcanic ore deposits or schists (Arai, 2010). It could be found either co-precipitated and associated with metal ores (pyrites, sulfosalts, oxides...) or as separate mineral ores (Roper et al., 2012; Wilson et al., 2010). A huge variety of primary mineral has been acknowledged with more than 200 species mostly sulfides and sulfosalts, among which stibnite ( $Sb_2S_3$ ) is the main Sb ore (Wilson et al., 2010; Herath et al., 2017). Dissolution of such Sb sources often lead to enrichments, which could be mitigated by (co-)precipitation and/or adsorption phenomena, the latter being inferred as predominant when only low contamination occurs. Studies focused on Sb sorption on pure phases have shown that Mn, Al and Fe (hydr-)oxides might be the more important phases controlling Sb mobility in soils (Thanabalasingam and Pickering, 1990; Muller et al., 2002; Leuz et al., 2006b). As it has been seen for Mo, OM interactions should not be discarded when listing Sb retention factors although mechanisms are still unclear.

It is known that the geological characteristics of the Parisian basin often results in TE concentrations above the national geological background levels, in particular for Mo and more scarcely for Sb (Cabrerizo et al., 2020, Sterckeman et al., 2006). In a survey carried out in the northern Parisian basin (Sterckeman et al., 2006), Sb concentrations have been shown to be globally higher than the Upper Crust Continental (UCC) levels of  $0.31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Hans Wedepohl, 1995). This enrichment was noticed in all geological layers studied but was more or less important depending on the parent materials composition. Hence, fluvial alluvial deposits and chinks from the later Cretaceous and Carboniferous limestones were inferred to be strongly concentrated in Sb (Sterckeman et al., 2006). As far as Mo is concerned, concentrations measured in sedimentary formations from the Parisian basin (Sterckeman et al., 2006) did not show an overall enrichment regarding UCC or regional geological background levels, which are commonly settled at  $1.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and between  $0.04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectively (Wedepohl, 1995; Gis Sol., 2011). However, enrichments have been noticed in particular geological layers such as the fluvial alluvial deposit, chinks from the later Cretaceous and limestones from the earlier Cretaceous, the Jurassic and the Carboniferous (Sterckeman et al., 2006). Mo and Sb enrichments all show correlations with fine silts and Al and Fe (hydr-)oxydes inferring that sand fraction and carbonate minerals might act as a diluent for TE bearing phases. Such bearing phases could be mainly sulfides minerals (pyrites and chalcopyrites) for Mo (Cabrerizo et al., 2020). Finally, OM is also



strongly correlated with Sb enrichment in the Parisian Basin while affinities are less clear in the case of Mo (Sterckeman et al., 2006; Gourcy et al., 2011). Except maybe for the topsoil layers, enrichments were not linked with anthropogenic activities. They might be originated from natural atmospheric fallout and/or alteration of the parent materials. In both cases, the high mobility of Mo and Sb allows them to percolate from the topsoil and fix in favoring environments (presence of OM, complexation at oxides surfaces...). This labile behavior is the critical parameter pointed out through evacuation of excavated soils and rocks in GPE. Other studies involving a total number of close to 5900 leaching tests conducted on a series of excavated soil samples from the Parisian basin (unpublished) showed that Mo and Sb concentrations in the leachates were higher than the inert-waste criteria in 15% and 3.5% of cases respectively. These overall results hide high disparities between geological layers and are remarkable given the relatively low levels of TE total content recorded.

This paper reports in-depth investigations on Mo and Sb speciation in four excavated materials representative of TE release issues in GPE: a calcareous soil with the highest Mo content, two marly limestones with lower but still significant Mo content and tunnel excavation muck. A combination of analytical tools and modelling approaches were used, which allowed to circumvent DL issues (total content in Sb and Mo are below  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and below  $11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectively). Results were exploited and discussed to assess whether Mo and/or Sb mobility in these samples was controlled by particular interactions with identified mineral phases. The objective was to better understand the potential emissions from natural excavated soils for these TE to improve their conditions of management both in terms of reuse or landfilling.

## 3.2. Materials and methods

### 3.2.1. Samples

Three excavated rocks were collected by Bouygues Travaux Publics Company from construction sites in Paris area. The first one, hereafter referred to as calcareous sample (CS), was excavated during train station earthworks in Courbevoie (Hauts-de-Seine, France) in March 2018 and was mainly composed of carbonates from the Eocene period (Lutetien inferior, prof. 24 – 27 m). The two marly limestone samples (MLS-A and MLS-B) were both extracted in Vitry-Sur-Seine (Val-de-Marne, France) in March and July 2018 respectively. MLS-A was also extracted during train station earthworks corresponding to Eocene (Lutetien superior, prof. 13 – 14 m) while MLS-B was originated from a deeper geological formation of the Paleocene period (Montien, prof. 14 – 23 m) and was excavated during diaphragm walls construction using trench cutters and/or mechanical augers. A fourth sample of tunnel muck (TM) was also studied. It was excavated by a slurry tunnel-boring machine under the city of Vitry-sur-Seine and exhibited several differences compared to the three other samples. First, the digging horizons were a mix between CS and MLS-A geological formations (prof. 30 – 40 m). Second, its sampling followed a process including various steps directly carried out in a slurry treatment plant settled in the construction site. The treatment was aimed to change slurries properties making them suitable for their evacuation. Hence, mucks were firstly scalped and sand fractions were removed. The residual fine fraction ( $< 80 \mu\text{m}$ ) was limed (0.5 to 5 wt.% of hydrated lime) to facilitate the following step of de-watering carried out with a filter press. The treatment led to the production of filtration cakes to which we will refer to as TM in the present study. Each of these steps might have an impact on the mineralogical assemblage of the sample, which makes Mo and Sb speciation study in TM more complicated than the simple mix between CS and MLS-A geological formations might first foreshadow. All samples were stored in closed plastic bags to avoid alteration due to humidity.

### 3.2.2. X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction patterns were recorded in  $2\theta$  interval from 4 to  $90^\circ$  for each sample using a Bruker D8 Advance Da Vinci diffractometer equipped with a Cu  $K\alpha$  radiation tube at a scanning speed of  $0.03^\circ 2\theta \cdot \text{s}^{-1}$ . Samples were first dried ( $38^\circ\text{C}$ ) and then micronized ( $20 \mu\text{m}$ ) in wet media using ethanol with a McCrone XRD micronizer (Retsch). The crystallized fractions were determined from their powder diffractogram while their clayey fractions were estimated from oriented aggregates mounts either standard, after glycolation or after a 4 h heating ( $490^\circ\text{C}$ ). Mineral identification and semi-quantitative determination of relative abundances of crystalline phases was performed using the software DIFFRAC.Suite. Quantitative analysis were realized with a refinement based on Rietveld Method using the SIROQUANT™ V.4. software (Rietveld, 1969). It consists in describing completely the

pattern including the background, the shape, the position and the intensities of the observed diffraction lines for the different phases with the use of structural models (Albinati and Willis, 2006). Then, models parameters are refined by least squares technique until obtaining a calculated diffractogram equivalent to the experimental diffractogram (Young R.A., 1995).

### 3.2.3. Total chemical analysis (TCA) and leaching tests

Major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si and Ti) total content was analyzed by X-Ray Fluorescence Spectrometry. Total trace elements concentrations in solid samples were determined after calcination and a two steps mineralization by using hydrofluoric acid in presence of perchloric acid followed by hydrochloric acid. The resulting solutions were analyzed by ICP-MS (THERMO X Series II instrument) for TE total concentration determination (among which Mo and Sb) according to the standardized procedure (NF EN ISO 17294-2, 2016). Finally, Total Organic Carbon (TOC) was measured by dry combustion analysis according to (NF ISO 10694, 1995). TOC was analyzed after removal of carbonates by acidification using hydrochloric acid.

Standardized leaching tests were carried out in triplicate according to (NF EN 12457-2, 2002) in order to confirm TE mobility expected in our excavated materials. Samples were crushed (< 4 mm), dried (38 °C) and put in contact with water at a liquid/solid ratio ( $R_{L/S}$ ) of 10 for 24 h in an end-to-end agitator. Supernatants were analyzed after centrifugation (30 min, 2000 g) and filtration (< 0.45  $\mu\text{m}$ ). Eluates composition were analyzed for their concentrations in 11 trace elements (among which Mo and Sb) by ICP-MS and 3 anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) by ionic chromatography (DIONEX). These parameters were chosen as they represent 14 out of the 17 regulated ones within the European Landfill Directive (OJEC, 1999).

### 3.2.4. Electron Probe MicroAnalysis (EPMA)

Polished sections of each soil sample have been prepared. They were carbon coated under secondary vacuum (thickness = 20 nm) using a CRESSINGTON 308Carbon (Cressington, Watford, UK). EPMA was carried out on Mo- and Sb-bearing phases pre-selected by SEM-EDS mapping. Polished sections were analyzed with an electron probe microanalyser CAMECA SXFive (CAMECA, Gennevilliers, France) equipped with five wavelength dispersive X-ray spectrometers (WDS) at ISTO (Orleans, France). The operating conditions were accelerating voltage HV = 15 kV and beam current BC = 20 - 40 nA. Ca  $\text{K}\alpha$ , S  $\text{K}\alpha$  and Mo  $\text{L}\alpha$  were measured on PET, Fe  $\text{K}\alpha$  on LiF and Si  $\text{K}\alpha$ , Al  $\text{K}\alpha$  and Mg  $\text{K}\alpha$ , on TAP. Standards used for calibration were Albite for Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for Al, Andradite for Ca,  $\text{BaSO}_4$  for S,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  for Fe and Mo metal for Mo. The phi-rho-Z method X-Phi (Merlet, 1992; 1994) was used for quantitative calculation. Interferences were corrected for S (overlapping element Mo) and Mo (overlapping element S). Unlike

bulk spectroscopy, which might be limited by the low TE levels, this selective method could be used to get quantitative measurements of Mo and Sb presence on potential bearing phases selected beforehand on polished sections.. Since this study aims to investigate TE speciation in excavated materials, SEM/EPMA results presented here will only be focused on the identification of Mo/Sb bearing mineral phases.

### 3.2.5. pH dependence leaching test

pH dependence leaching test protocols were adapted from (NF EN 14429, 2015) and other references (Coussy et al., 2011; Drapeau, 2018). After preliminary drying (38 °C), solid was crushed (< 1mm) and a preliminary titration was performed to choose acid and basic concentrations needed to cover the whole pH range. Solutions of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and sodium hydroxide (NaOH) were used with concentrations ranging from 0 to 1.9 mol·L<sup>-1</sup> and 0 to 0.50 mol·L<sup>-1</sup> respectively. At least 14 different concentrations were employed for each sample with four duplicates (or more) taken randomly in the series to ensure reproducibility of the method. A  $R_{L/S}$  of 10 was used and batch agitation was performed with an end-to-end agitator (60 rpm, 72 h). Reaching of steady state was controlled in a preliminary study where different agitation times were performed and pH measurements after 72 hours did not lead to further change in pH values above 0.1 pH unit. A two cases scenario was carried out to see the influence of atmospheric gas phase on samples buffer capacity. In the first protocol, for MLS-A and CS, reaction bottles were regularly opened during the 72 h agitation ensuring renewal of gas phase whereas, in the second case (MLS-B and TM), bottles were kept closed during the whole experiment. Conductivity, pH and Eh were measured after solutions addition and at the end of agitation. Finally, samples were centrifuged (4500 rpm, 10 min) and supernatants were filtered (0.45 µm) with syringe filters. Major elements were analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with a Jobin Yvon Ultima 2 instrument (NF EN ISO 11885, 2009). TE and anions concentrations were analyzed as described in section 3.2.3. Standard deviations between duplicates were systematically below 15% for Mo and Sb concentrations in the leachates.

### 3.2.6. Geochemical modelling

#### 3.2.6.1. General considerations

The geochemical model used was supported by the PHREEQC software (version 3.5.0.14000; Parkhurst and Appelo, 2013). Besides its ability to separate species between the gas, solid or liquid phases only based on mass equation law and thermodynamic data set associated with each species, the strength of PHREEQC comes to its adaptability to represent fairly laboratory experiments (especially through the keyword REACTION). A wide range of combinations can be used to describe a solid sample (mineral phases' definition, solid solutions, sorption at surface sites...) which makes it interesting for solid

wastes leaching behavior modelling. Geochemical modelling was therefore used to define mineral assemblages able to represent the behavior of each sample during pH dependence leaching tests and eventually link Mo and Sb concentrations evolution with selective mineral phase dissolution.

The geochemical modelling methodology was based on three main steps: (i) integration of the mineralogical assemblages of each excavated material based on XRD and EPMA results as input data, (ii) modelling of mineral assemblages and major elements behavior during pH dependence leaching tests and (iii) modelling of Mo and Sb behavior. A trials and errors approach has been used and step (ii) and (iii) were repeated until a satisfyingly match was found between experimental and modelling results. The goodness of the fit was evaluated through visual comparison and computation of the logarithm of the Root Mean Square Error ( $RMSE_{\log}$ ) to control the proportion of experimental data represented by modelling results within one order of magnitude (Dijkstra et al., 2009). The method of calculus and goodness-of-fit results for geochemical models discussed in this paper are given in Annex C<sup>1</sup> (Figure C-1). Improvement or degradation of representation between each iteration were assessed according several hypotheses. These hypotheses are described below and they were mainly focused on solid phase and Mo/Sb speciation (from the initial mineral phase quantities to the way of taking into account Mo/Sb-bearing phases).

Initial simulations of pH dependence leaching tests were realized using quantities for each mineral phase as analyzed by XRD. Comparison with experimental data of general parameters (pH, Eh and conductivity) as long as major elements behavior over the pH range has led us to make adjustments through adaptation of mineral phases initial quantities and/or the addition of phases likely to precipitate during batch leaching tests. Tableau A-5 (Annex A)<sup>1</sup> presents mineral phases quantities used in geochemical modelling for each excavated material. All thermodynamic data used for solid phase modelling are summarized in Table 3-1. Most of them were extracted from Thermochemie v10a (Giffaut et al., 2014). This thermodynamic database contains a large set of major components representative of geological repository, which could be found in rocks and soils excavated from GPE construction sites. Occasional lacking mineral phases were added as reported in Table 3-1. Thermochemie can be found in a version in which activities of aqueous species are calculated through the Specific Ion Interaction Theory (SIT) instead of the classic Debye-Hückel equation used in Thermochem. In this study, SIT was used since it was shown to be more suitable to represent systems with high ionic strength as obtained at extreme pH during pH dependence leaching tests (Trémosa et al., 2014; Grenthe et al., 1997).

---

<sup>1</sup> Les données en Supplementary Information des articles sont reportées dans les Annexes du présent manuscrit sans perte d'information

Table 3-1: Mineral phases used to model pH dependence leaching tests with PHREEQC along with their dissolution reactions and the associated solubility constant at 25°C. <sup>a</sup>Giffaut et al. (2014); <sup>b</sup>Singer A. (1977); <sup>c</sup>Blanc et al. (2012); <sup>d</sup>Cornelis et al. (2012); <sup>e</sup>Marty et al. (2015)

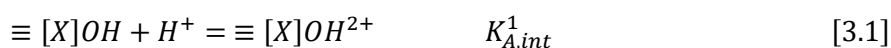
Name	Reaction	log <sub>k</sub> (25°C)	Kinetic control
<b>Mineral phases identified by XRD</b>			
Calcite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.48 <sup>a</sup>	No
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-}$	-17.13 <sup>a</sup>	No
Aragonite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.31 <sup>a</sup>	No
Quartz	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	3.74 <sup>a</sup>	Yes <sup>e</sup>
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.61 <sup>a</sup>	No
Celestite	$\text{SrSO}_4 = \text{SO}_4^{2-} + \text{Sr}^{2+}$	-6.63 <sup>a</sup>	Yes <sup>e</sup>
Illite (FeII)	$\text{K}_{0,85}\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{2,35}\text{Si}_{3,4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8,4 \text{H}^+ + 1,6 \text{H}_2\text{O} = 0,85 \text{K}^+ + 0,25 \text{Fe}^{2+} + 2,35 \text{Al}^{3+} + 3,4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	9.45 <sup>a</sup>	Yes <sup>e</sup>
Palygorskite	$\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) + 5 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	37.1 <sup>c</sup>	Yes <sup>e</sup>
Sepiolite	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 : 6\text{H}_2\text{O} + 8 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Mg}^{2+} + 6 \text{H}_4\text{SiO}_4$	31.42 <sup>b</sup>	Yes <sup>e</sup>
Microcline	$\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	0.05 <sup>a</sup>	Yes <sup>e</sup>
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	2.74 <sup>a</sup>	Yes <sup>e</sup>
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} : 26\text{H}_2\text{O} + 12 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + 6 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} + 38 \text{H}_2\text{O}$	56.97 <sup>a</sup>	No
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	24.92 <sup>a</sup>	No
<b>Mineral phases added by deduction and/or identified by SEM/EPMA analysis</b>			
Ferrihydrite	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	1.19 <sup>a</sup>	No
Goethite	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.39 <sup>a</sup>	Yes <sup>e</sup>
Pyrite	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-15.79 <sup>a</sup>	Yes <sup>e</sup>
<b>Mineral phases allowed to precipitate</b>			
Strontianite	$\text{SrCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Sr}^{2+}$	-9.27 <sup>a</sup>	No
CSH0.8	$\text{Ca}_{0,8}\text{SiO}_{2,8} : 1,54\text{H}_2\text{O} + 1,6 \text{H}^+ = 0,8 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,34 \text{H}_2\text{O}$	11.05 <sup>a</sup>	No
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	7.74 <sup>a</sup>	No
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	17.1 <sup>a</sup>	No
Powellite	$\text{CaMoO}_4 = \text{Ca}^{+2} + \text{MoO}_4^{-2}$	-7.9 <sup>a</sup>	No
$\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$	$\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	-12.55 <sup>d</sup>	No

In a context of pH dependence leaching tests modelling, time and pH influence on mineral phase's dissolution is of primary importance but often neglected. Our experimental results showed that major elements were far from being totally released even at the lowest pH (except for Ca and Mg) inferring incomplete dissolutions for most mineral phases. Thus, reaction rates were taken into account for dissolution and precipitation of initially present mineral phases (except for carbonated minerals and gypsum). Reaction rates used derived from the transition state theory (TST) for which Marty et al. (2015) proposed complete kinetics parameters for a list of 15 mineral phases. All the parameters were

used as computed by Marty et al. (2015) except for the mineral phase's reactive surface area (RSA) that we used as an optimization lever to describe the incomplete dissolution observed experimentally. Indeed, although values for RSA could be extracted from BET measurements for pure phases, large variation could occur for the same phase taken in a global mineral assemblage and measurement of independent RSA become difficult. Hence, by increasing or decreasing RSA (*i.e.* by accelerating or slowing dissolution rates), we attempted to represent major elements concentration maxima, which was often obtained at  $\text{pH} < 2$  and could be linked to the maximum dissolution of the corresponding mineral phases).

### 3.2.6.2. Trace Elements modelling

Mo and Sb were uploaded in the geochemical model in two different ways: (i) exchangeable and (ii) in association with a mineral phase. The exchangeable fraction was established from standardized leaching test results and surface complexation models. Although several iron phases might coexist in mineral assemblages, no direct assessments were made to decipher the major oxide types in our samples. Hence, TE complexation at iron (hydr-)oxides surfaces was taken into account considering a generic reactive iron (hydr-)oxides whose behavior has been linked to goethite ( $\text{FeOOH}$ ), given the fact that different iron (hydr-)oxides occurring in soils might react in a similar way. Thus, total moles of surface sites varied according to precipitation and/ or dissolution of goethite, which is convenient to qualitatively represent complexation at acidic pH where iron (hydr-)oxides are expected to (at least partially) dissolve. Iron (hydr-)oxides were introduced in the model through a goethite initial quantity settled at 25 wt.% of total Fe in each sample. Surface reactive sites were defined according to the Generalized Two Layer Model (GTLM) (Dzombak and Morel, 1990). Such approach needs available data for protonation and deprotonation of each type of surfaces as given by Equations [3.1] and [3.2].



where  $\equiv [X]OH$ ,  $\equiv [X]O^-$  and  $\equiv [X]OH^{2+}$  represent neutral, negatively and positively charged surfaces respectively;  $[X]$  represents Fe atoms,  $K_{A,int}^1$  and  $K_{A,int}^2$  represent the intrinsic acidity constant of protonation and deprotonation respectively.

Proportions of available strong and weak surface sites were fixed at 0.005 and 0.2 mol per mol of reactive iron (hydr-)oxides respectively and specific surface area at  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Dzombak and Morel, 1990). Thermodynamic data for complexation reactions with reactive iron (hydr-)oxides were implemented from Dzombak and Morel (1990). Updated values were used for Mo complexation according to Gustafsson (2003) recommendations, which have shown a good ability to describe

sorption impact on Mo speciation at pH < 7 (Dijkstra et al., 2009). Moreover, Sb complexation data has been used as optimized by Cornelis et al. (2012). All complexations reactions and their corresponding solubility constants used in our model are summarized in Table 3-2.

Table 3-2: Protonation/Deprotonation and complexation reactions with corresponding log(k) used in sorption calculations at reactive iron (hydr-)oxides surfaces (Hfo\_s and Hfo\_w). <sup>a</sup>Dzombak and Morel (1990); <sup>b</sup>Gustafsson (2003); <sup>c</sup>Cornelis et al. (2012); <sup>d</sup>Van Geen et al. (1994)

	Associated reactions	log_k
	<b>Protonation / Deprotonation reactions</b>	
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_sOH}_2^+$	7.29 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} = \equiv\text{Hfo\_sO}^- + \text{H}^+$	-8.93 <sup>a</sup>
	<b>Complexation reactions</b>	
Hfo_s	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_sOHCa}^{2+}$	4.97 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{Sr}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_sOHSr}^{2+}$	5.01 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_sSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7.78 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{SO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_sOHSO}_4^{2-}$	0.79 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Hfo\_sOMo}(\text{OH})_5$	17.98 <sup>c</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{MoO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_sOHMoO}_4^{2-}$	3.14 <sup>c</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{Sb}(\text{OH})_6^- + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_sSb}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	10 <sup>c</sup>
		<b>Protonation / Deprotonation reactions</b>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wOH}_2^+$	7.29 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} = \equiv\text{Hfo\_wO}^- + \text{H}^+$	-8.93 <sup>a</sup>
	<b>Complexation reactions</b>	
Hfo_w	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_wOCa}^{2+} + \text{H}^+$	-5.85 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Mg}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_wOMg}^{2+} + \text{H}^+$	-4.6 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Sr}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_wOSr}^{2+} + \text{H}^+$	-6.58 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Hfo\_wOSrOH} + 2\text{H}^+$	-17.6 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7.78 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{SO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_wOHSO}_4^{2-}$	0.79 <sup>a</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Hfo\_wOMo}(\text{OH})_5$	17.98 <sup>c</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{MoO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_wOHMoO}_4^{2-}$	3.14 <sup>c</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Sb}(\text{OH})_6^- + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wSb}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	13.2 <sup>c</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	12.56 <sup>d</sup>
	$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	20.62 <sup>d</sup>

As it will be discussed in section 3.3, Mo and Sb were considered in association with several bearing phases (namely celestite, pyrite, dolomite and ettringite). Mo and Sb were directly introduced in the bearing mineral phases definition with unchanged solubility constants. Although quite simplistic, such an approach has the ability to represent covariations between TE and major elements concentrations resulting from mineral phase's dissolution based on a possible inclusion mechanism. Table 3-3 sums up the quantity of each element incorporated in pyrite, celestite, dolomite and/or ettringite to obtain the best description of experimental results. The remaining quantity of Mo and Sb could be calculated from the difference between total amount of TE (total content analysis) and the quantity of TE



considered in the geochemical model. This quantity represents the non-leachable fraction of Mo in pH dependence leaching tests conditions, which might be partly (but not only) attributable to associations with silicate minerals.

*Table 3-3: Mass of Mo, Sb and Sr introduced in celestite for MLS-A, MLS-B and TM, in dolomite for CS and TM, in ettringite for TM and in pyrite for all samples. Results are given in milligrams of element per gram of mineral phase.*

Mineral	Element	MLS-A	MLS-B	CS	TM
Celestite	Mo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.08	0.08	-	0.06
	Sb ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.007	0.005	-	0.004
	Sr ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	477	477	-	477
Dolomite	Mo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	-	-	0.06	0.06
	Sb ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	-	-	0.002	0.002
	Sr ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	-	-	14.1	14.1
Ettringite	Mo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	-	-	-	0.008
	Sb ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	-	-	-	0.001
Pyrite	Mo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	8.0	8.0	8.0	8.0

### 3.3. Results and discussion

#### 3.3.1. Samples characterization

##### 3.3.1.1. Excavated soil characteristics

TCA results are shown in Table 3-4. As expected, calcium (Ca) was the predominant element in all samples with 36.7 wt.%, 33.0 wt.%, 17.2 wt.% and 19.2 wt.% for TM, CS, MLS-A and MLS-B respectively. For CS, all other elements (except for silicon, Si) were close or below 1 wt.% suggesting a mineral assemblage almost exclusively composed of calcium carbonates which was in agreement with XRD results (Table 3-5). Although carbonates were also dominant in MLS-A and MLS-B, two main differences have been outlined compared to CS. First, a lower content of carbonated minerals has been identified by XRD with 70 wt.% and 73 wt.% respectively, with, for both samples, dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) as the dominant mineral consistently with the high magnesium (Mg) content observed in TCA. Second, a higher content of sulfate bearing minerals (gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and especially celestite,  $\text{SrSO}_4$ ) was shown in MLS-A and MLS-B compared to CS as long as a non-negligible Strontium (Sr) concentration in these samples. Celestite content was higher in MLS-A (8 wt.%) than in MLS-B (1 wt.%) and, as a balance, the proportion of silicate minerals (illite, sepiolite, plagioclase and feldspath) in MLS-B was higher (20 wt.% versus 14 wt.% in MLS-A). XRD and TCA confirmed that TM shared characteristics with CS and MLS-A. As such, carbonated minerals were the most represented (86 wt.%) almost equally split between calcite and dolomite. The slightly higher Ca content could be a consequence of lime addition in the slurry treatment plan before sampling. TM also showed a non-negligible amount of celestite (*i.e.* 3 wt.%). Finally, lime addition might have contributed to mineral phases precipitation such as ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), which was not identified in CS or MLS-A. The pH increase following lime addition probably resulted in partial dissolution of silicate and sulfate minerals forming ideal conditions to ettringite precipitation by reaction with soluble Ca (Buttress et al., 2013).

Total Organic Carbon concentrations were low in all samples attesting a relative absence of organic matter in these geological formations. Furthermore, generic parameters for anion sorption onto humic and fulvic acids are still scarce (Milne et al., 2003) and reactive organic matter groups (mostly negatively charged) might not react extensively with anions. Hence, OM influence on Mo and Sb speciation has been neglected in the present study. It was confirmed that only low levels of TE concentrations occur. The highest concentrations for Mo and Sb were noticed in CS and MLS-A with 10.9 and 0.6  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively. Total Mo content of 4.8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  in TM was lower than both CS and MLS-A values, which was not consistent with the mix of CS and MLS-A geological formation represented in TM. This lower value might outline that a non-negligible Mo content was extracted

during the slurry treatment process and more precisely during water recover after mucks pressing. High pH values induced by liming created conditions favorable to both oxyanions leaching and potential bearing phase dissolution, thereby explaining such Mo impoverishment in TM. Finally, Sb was shown under the Quantification Limit (QL) of  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in MLS-B and TM.

Table 3-4: Total content results in CS, MLS-A, MLS-B and TM for major and trace elements expressed in mass percentage and  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of material respectively

	MLS-A	MLS-B	CS	TM
<b>Major elements atomic percentage</b>				
Al	1.0 %	1.0 %	0.4 %	1.5 %
Ca	17.2 %	19.2 %	33.0 %	36.7 %
Fe	0.7 %	0.6 %	0.4 %	< 1.0 %
K	0.3 %	0.2 %	0.1 %	0.6 %
Mg	7.6 %	8.6 %	1.0 %	7.1 %
Sr	4.1 %	0.6 %	0.2 %	1.0 %
Na	0.5 %	0.6 %	< 0.15 %	< 0.5 %
Si	7.4 %	7.1 %	4.3 %	6.6 %
Ti	0.1 %	0.1 %	0.04 %	0.1 %
TOC	0.3 %	< 0.1 %	0.4 %	0.6 %
<b>Total Content (<math>\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}</math>)</b>				
Mo	7.2	2	10.9	4.8
Sb	0.6	<0.5	0.4	<0.5
Se	1.4	<0.5	2.76	1.2

Considering uncertainties of 2 to 3 wt.% in XRD results, a good consistency between XRD and TCA was observed for Aluminum (Al), Ca, Mg, Potassium (K) and Si. Sr was also well retrieved as a celestite tracer for the two marly limestone samples and TM. Iron (Fe) was the only element for which XRD results led to underestimation of its total content in every samples. Such a result is not surprising since Fe is expected to be present mainly as iron oxy-(hydroxides), which could be ignored by XRD measurements given their poorly crystallized structures.

Molybdenum mobility was confirmed by the standardized leaching test NF 12457-2 results (Table 3-6). Mo release was above acceptance criteria in Inert Wastes Landfills (*i.e.*  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of Dry Matter (DM)) for TM, CS and MLS-A. As far as the untreated excavated earths are concerned, the overrun was more important in the case of CS with  $3.6 \pm 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of DM against  $0.66 \pm 0.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of DM for MLS-A. Concentrations of Mo leached in TM were even higher (*i.e.*  $3.8 \pm 0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of DM) and represented 80 wt.% of total Mo in the sample. Mo leaching in MLS-B was not concerning but, for this sample as long as in TM, it was noticed that fluorides leaching concentrations were above acceptance criteria in inert-waste landfill (*i.e.*  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of DM) with values of  $25 \pm 2$  and  $22 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of DM respectively.

Even though no particular mobility for Sb was shown in our sample, the close behavior expected for this element compared to Mo will help us to consolidate our observations.

Table 3-5: XRD results for CS, MLS-A, MLS-B and TM expressed in weight percentage of the total mineral assemblage. Hyphen marks are used for phases not identified while "tr" abbreviation is used when the phase was suggested to occur only in trace amounts.

	MLS-A	MLS-B	CS	TM
Calcite	9 ± 3 %	12 ± 2 %	82 ± 3 %	47 ± 2 %
Dolomite	61 ± 3 %	61 ± 5 %	4 ± 3 %	36 ± 2 %
Celestite	8 ± 3 %	1.0 ± 0.5 %	-	3 ± 2 %
Quartz	7 ± 3 %	4 ± 1 %	4 ± 3 %	3 ± 2 %
Sepiolite	6 ± 5 %	8 ± 2 %	-	tr
Palygorskite	4 ± 5 %	4 ± 1 %	2 ± 5 %	1 ± 3 %
Illite	4 ± 5 %	5 ± 1 %	tr	3 ± 3 %
Gypsum	1 ± 3 %	2 ± 1 %	2 ± 3 %	1.5 ± 2 %
Smectite	tr	-	tr	tr
Chlorite	tr	-	tr	tr
Plagioclase	-	2 ± 1 %	1 ± 3 %	-
Feldspath	-	1.0 ± 0.5 %	-	1 ± 2 %
Aragonite	-	-	5 ± 3 %	3 ± 2 %
Amphibole	-	-	1 ± 3 %	-
Kaolinite	-	-	tr	tr
Ettringite	-	-	-	1.5 ± 2 %
Talc	-	-	-	tr

Table 3-6: Leachates pH and concentrations obtained according to leaching tests at a Liquid/Solid ratio of 10 (NF EN 12457-2). Values were calculated as the mean result obtained with triplicates while uncertainties are the corresponding standard deviation. QL : Quantification Limit

	QL	MLS-A	MLS-B	CS	TM
<b>F</b> (mg·kg <sup>-1</sup> of DM)	1	10.7 ± 0.6	25 ± 2	9.0 ± 0.1	22 ± 1
<b>Mo</b> (mg·kg <sup>-1</sup> of DM)	0.001	0.66 ± 0.07	0.30 ± 0.03	3.6 ± 0.1	3.8 ± 0.1
<b>Sb</b> (mg·kg <sup>-1</sup> of DM)	0.001	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.009 ± 0.001	< 0.001
<b>Se</b> (mg·kg <sup>-1</sup> of DM)	0.001	0.08 ± 0.01	0.030 ± 0.008	0.102 ± 0.002	0.011 ± 0.001
<b>pH</b>	-	7.8 ± 0.2	8.8 ± 0.1	8.8 ± 0.1	12.2 ± 0.1

### 3.3.1.2. Mo and Sb bearing phases

Given the similarities between all samples regarding their major mineral phases, only CS and MLS-A were investigated by SEM/EPMA assuming that main information could be obtained through these two samples. Associations between Sb and particular mineral phases were not detected because of the low total content of Sb occurring in all samples. Pyrite, although undetected by XRD, was shown to be a systematic bearing phase for Mo in samples CS and MLS-A with Mo mass percentages (calculated

as the mean value of seven measurements for each sample) equal to  $0.8 \pm 0.2$  wt.% and  $1.0 \pm 0.2$  wt.% respectively (Figure 3-1a and b). Such associations are direct consequences of Mo chalcophile behavior and probably consist in solid solutions Mo-Fe-S. (Smedley and Kinniburgh, 2017; Harkness et al., 2017). However, samples overall observations showed that the number of pyrite grains remained low so that Mo-FeS<sub>2</sub> associated might only represent a small fraction of total Mo. Unlike CS, MLS-A has shown other bearing phases for Mo. Indeed, 14 different measurements were performed on celestites spread all over the polished section (Figure 3-1c). Mo was systematically identified associated with those minerals with a mass percentage of  $0.16 \pm 0.08$  wt.%. These observations have been used to feed the geochemical modelling of pH dependence leaching tests.

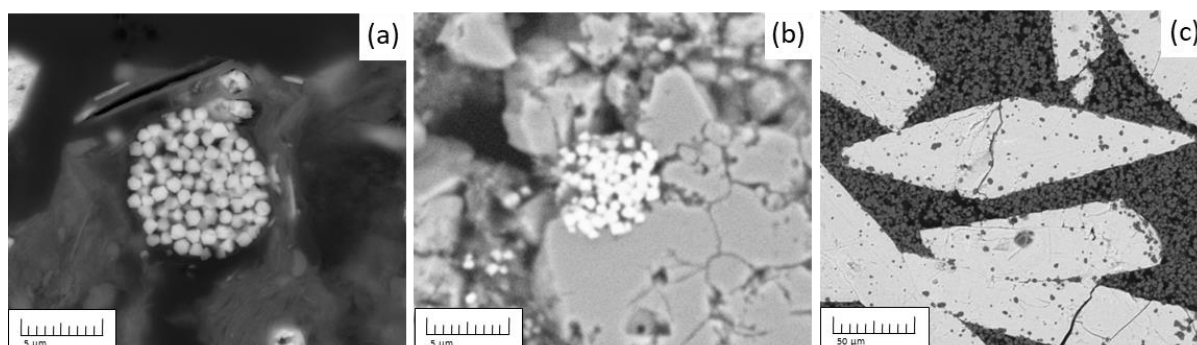


Figure 3-1: SEM images of Mo bearing pyrites in MLS-A (a) and CS (b) and Mo bearing celestites in MLS-A (c)

### 3.3.2. Geochemical modelling

#### 3.3.2.1. General description

As a preliminary stage, models reliability was estimated based on pH evolutions as a function of the quantity of acid or base added. First, a natural batch pH ( $pH_{nat}$ ) has been determined for each sample, which corresponds to batches in which solids were in contact with water only. Measurements made after 72 h of agitation were 8.2, 9.1, 8.7 and 12.1 for MLS-A, MLS-B, CS and TM respectively. The alkaline nature of the untreated soils was already acknowledged through pH measurement during standardized leaching tests (Table 3-6). In the case of TM, pH value above 12 was the consequence of lime addition. Modeled values were close to experimental results with a maximum difference of 0.2 pH units, which could be explained by the low buffer capacity from  $pH_{nat}$  observed in all samples. Figure 3-2 shows experimental pH curves along with modelling results. A maximum acid neutralization capacity was observed at pH of 6.3, 5.1, 6.5 and 5.8 for MLS-A, MLS-B, CS and TM respectively, which was expected given the predominance of carbonates in all mineral phase's assemblages. Moreover, buffer plateau lengths for each sample, which represent the quantity of protons ( $H^+$ ) needed to dissolve carbonate phases, were consistent with relative carbonates quantities determined by XRD and TCA. As such, CS have shown the most extended acid neutralization capacity (*ca.* 1.7 moles of  $H^+ \cdot L^{-1}$ )

followed by TM (ca. 1.6 moles of  $H^+ \cdot L^{-1}$ ), MLS-B (ca. 1.5 moles of  $H^+ \cdot L^{-1}$ ) and MLS-A (ca. 1.0 moles of  $H^+ \cdot L^{-1}$ ). Finally, one can note that CS and MLS-A showed higher experimental pH buffer values due to renewal of atmospheric gas phase as bottles were regularly opened during agitation.

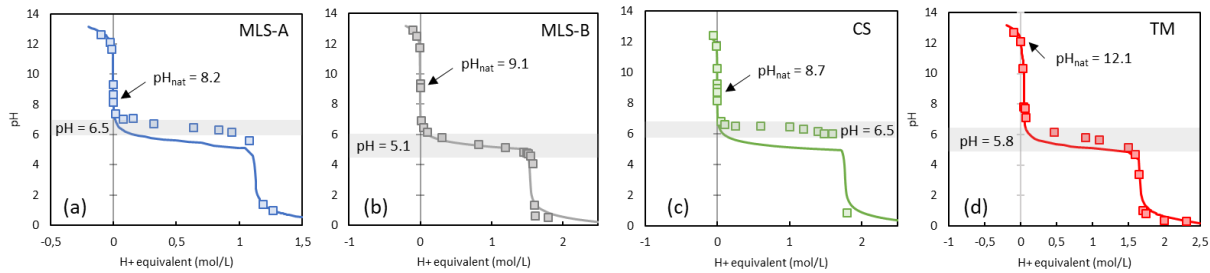


Figure 3-2: pH dependency curves for MLS-A (a), MLS-B (b), CS (c) and TM (d) as obtained during pH dependence leaching tests. Solid curves and marks represent modeled and experimental data respectively. Negative and positive values on the X-axis of pH dependency curves are defined for basic and acid batches respectively. Gray areas represent the carbonates buffer area with the retained value explicitly written in caption. Natural batch pH are also explicitly stated and represented by an empty mark.

### 3.3.3. Major elements

Beside the description of general parameters such as pH, major elements leaching concentrations during pH dependence leaching tests were used as tracers of mineral dissolution and/or precipitation. In the following sections, comparison between experimental and modelling results will be presented with particular attention paid on mineral phases susceptible to play a role in Mo and Sb speciation. For K and Si, results are presented in Annex C (Figure C-2).

#### 3.3.3.1. Calcium and Magnesium

The modelled and experimental concentrations during pH dependence leaching tests for MLS-A, MLS-B, CS and TM are presented in Figure 3-3. In each sample, decrease of pH following addition of acid solutions have resulted in a rise of Ca and Mg concentrations until complete dissolution of carbonate minerals. In TM, a shift was observed between experimental and modelling results for Ca and Mg concentrations increase during carbonates dissolution. This could be a consequence of liming, which might trigger the precipitation of more soluble polymorph of calcite (aragonite, vaterite, hydrated calcite), either through the presence of impurities (Boynton, 1980) or through carbonation of C-S-H and/or ettringite (Auroy et al., 2018). Finally, in TM, Ca concentrations increase with the very first acid addition (pH = 10.4) was linked to ettringite dissolution.

At pH values above  $pH_{nat}$  (i.e. after NaOH addition), Ca and Mg concentrations measured in each sample were found to decrease. For Ca in MLS-A (Figure 3-3a), concentrations diminution was only observed at  $pH > 11$  and a good fit was obtained by letting ettringite precipitate (Meima and Comans, 1998a). In these sulfate-rich samples, the close behavior of Mg (Figure 3-3e) might be explained by the

potential precipitation of a hydrotalcite-like (HT) mineral (Dou et al., 2017). Regarding TM, Ca concentrations decreased above  $\text{pH}_{\text{nat}}$ , which was explained by further precipitation of ettringite and hydrated silicate calcium (C-S-H). For MLS-B and CS (Figure 3-3b and c), the drop in Ca concentration was seen immediately after the first addition of base and could not be represented by ettringite precipitation, which was consistent with the much lower sulfates content compared to MLS-A. At  $\text{pH} > 11$ , Mg concentrations in MLS-B were reasonably well represented by dolomite equilibrium (Figure 3-3f). For CS, Mg concentrations below the Quantification Limit (QL) suggested the precipitation of at least one Mg bearing phase (Figure 3-3g). Brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) was the only supersaturated mineral phase able to improve Mg concentration description without interfering with the rest of the system. Mg behavior at  $\text{pH} > 10$  was already linked to brucite solubility in different context such as coal fly ash (Garavaglia and Caramuscio, 1994) or Municipal Solid Wastes incinerator residues (Dijkstra et al., 2006).

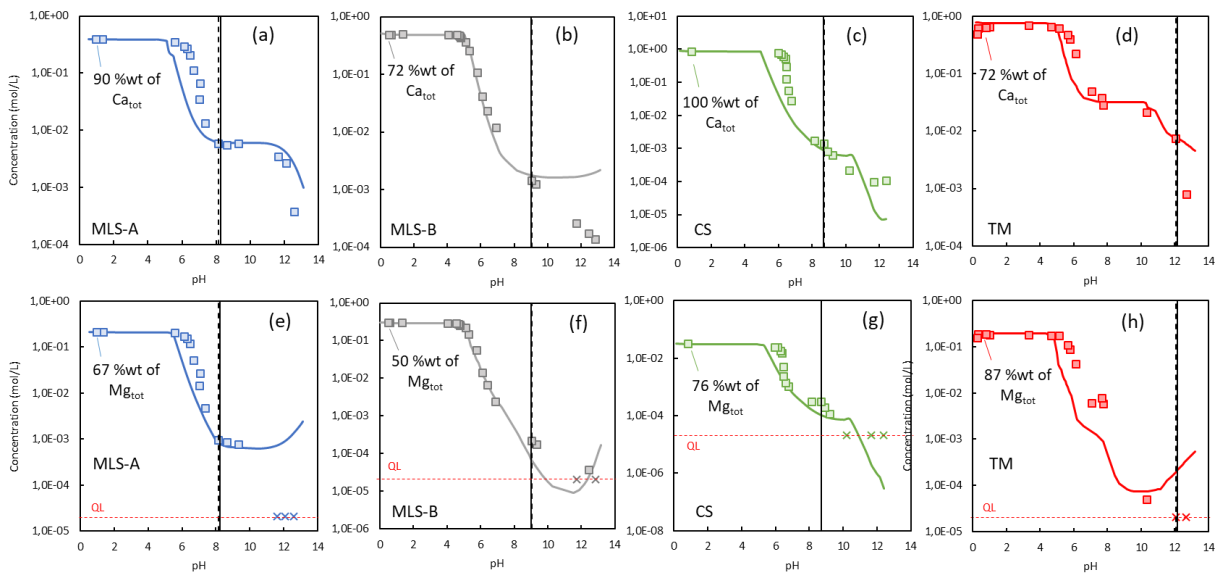


Figure 3-3: Experimental and modelling results of Ca and Mg concentrations as a function of pH during pH dependence leaching tests for MLS-A (a and e), MLS-B (b and f), CS (c and g) and TM (d and h). Marks and solid lines represent experimental and modelling data respectively, while cross marks represent value below the QL. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively.

### 3.3.3.2. Strontium and Sulfates

Figure 3-4 (a, b and d) show the good fit obtained between experimental and modelling data for Sr concentration as a function of pH in MLS-A, MLS-B and TM respectively. Legitimately considered as an exclusive tracer of celestite behavior, maximum Sr concentrations at  $\text{pH} < 2$  gave us the proportion of actually dissolved celestite, which was approximately 9 wt.%, 63 wt.% and 67 wt.% for MLS-A, MLS-B and TM respectively. The same RSA of  $0.04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  was fixed to represent the behavior of the natural celestite occurring in both marly limestone samples while a slightly lower value of  $0.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  was

used for TM (Tableau A-5). On the other side of the pH range, at pH values above 10, celestite dissolution inferred by modelling results was not experimentally correlated with an increase of Sr concentration, which could be explained by strontianite precipitation (Garavaglia and Caramuscio, 1994). SEM observations on solid residue for MLS-A after basic leaching test at pH = 12.6 (Figure 3-5) have shown a clearly altered celestite with a preferential dissolution at grains edges. Quantitative EPMA measurements inferred that in the attacked areas, grains were completely depleted in sulfates and Sr content was close to 60 wt.%, which is the ratio expected in strontium carbonates. For CS, assuming the presence of celestite (not seen by XRD analysis for this sample) resulted in a two orders of magnitude overestimation of Sr concentration at  $pH_{nat}$ . The higher proportion of carbonates in CS compared to MLS-A and MLS-B could have resulted in the incorporation of Sr as a solid solution in carbonated minerals (Lerouge et al., 2010), which was in better agreement with experimental results (Figure 3-4c).

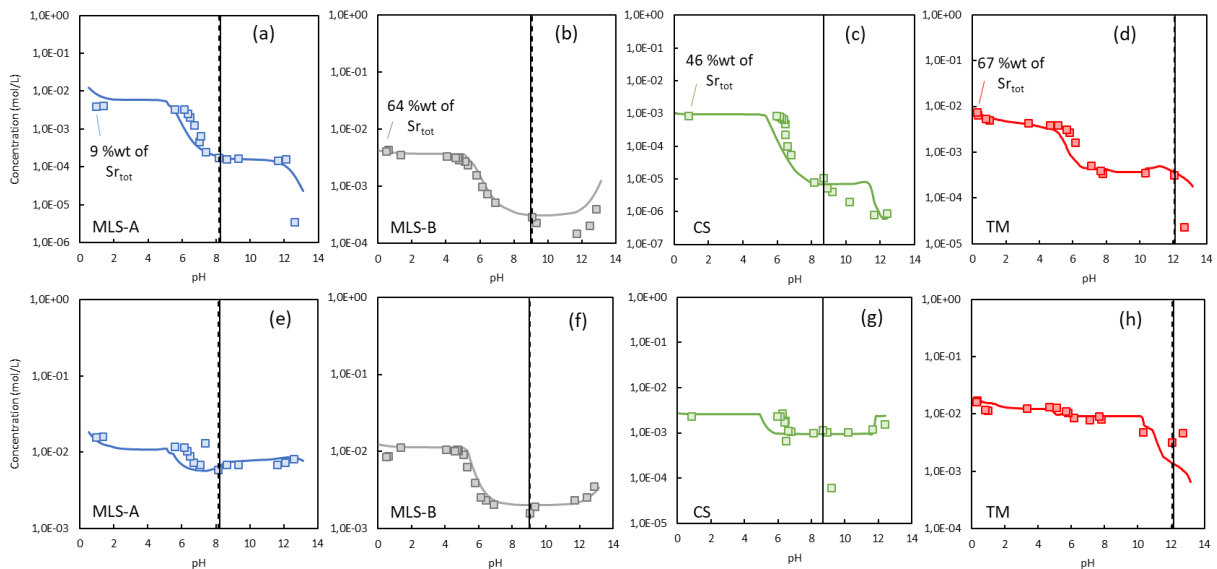


Figure 3-4: Experimental and modelling results of Sr and  $SO_4$  concentrations as a function of pH during pH dependence leaching tests for MLS-A (a and e), MLS-B (b and f), CS (c and g) and TM (d and h). Marks and solid lines represent experimental and modelling data respectively. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively

Unlike strontium, sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) concentrations can be impacted by the over- and undersaturation of several mineral phases so that it is often more difficult to discuss their evolutions. Celestite partial dissolution was shown to be responsible for at least a part of the rise in  $SO_4^{2-}$  concentrations at  $pH < 7$  in MLS-A (Figure 3-4e). At high pH values,  $SO_4^{2-}$  was a part of both contradictory mechanisms of celestite dissolution and ettringite precipitation so that its concentration did not depict strong variations. Modelling results for sulfates concentrations in TM (Figure 3-4h) were in agreement with experimental data at pH values below 10. For higher pH, and consistently with what was observed for Sr, concentrations were underestimated either because precipitation of ettringite was too high or



because celestite dissolution was underestimated. For MLS-B (Figure 3-4f),  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations were reasonably well described by celestite partial dissolution at pH values above  $\text{pH}_{\text{nat}}$ . However, the rise of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration at  $\text{pH} < 7$  could not be explained by celestite dissolution alone and it has been assumed that a part of  $\text{SO}_4^{2-}$  was trapped in carbonated minerals and especially in calcite as previously suggested by studies focused on alkaline fly ash leachates (Schramke J.A., 1992). The same assumption was made in the case of CS. Finally, even though pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) dissolution in carbonated systems was already recorded in both acid and basic areas during pH dependence leaching tests (Drapeau C., 2018), no direct insights of pyrite oxidation was observed in the present study. Only basic conditions might lead to a partial dissolution as inferred by modelling results. In agreement with the low amount of iron sulfides noticed in our samples (below the XRD detection limit and only few grains observed by SEM), pyrite was only introduced in our model at trace levels so that its contribution on  $\text{SO}_4$  behavior would be negligible.

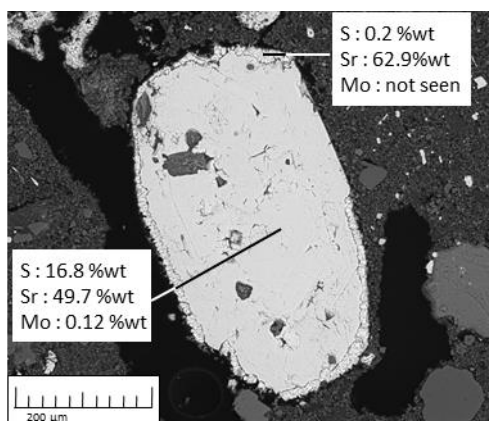


Figure 3-5: SEM images of partially dissolved celestite following basic leaching test at  $\text{pH} = 12.6$  in MLS-A. EPMA measurements are presented in weight percentage for two points: one at the grain core and one at the edge. Results inferred the disappearance of both sulfates and Mo at celestite edges while grains core still showed typical composition for Mo-bearing  $\text{SrSO}_4$ .

### 3.3.3.3. Iron and Aluminum

Fe behavior understanding is important since quantity of reactive surface sites for complexation phenomena would vary as iron oxides dissolve or precipitate. Experimental data have shown that Fe concentrations were often below or close to the QL of  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (*i.e.*  $4\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) at  $\text{pH} > 5$ , which could be explained by the oversaturation of iron (hydr-)oxides such as goethite and/or ferrihydrite for such slightly acidic to strongly alkaline conditions. However, this trend was less clear in CS and TM (Figure 3-6c and d), where Fe concentrations in solution were regularly above QL resulting in their underestimation by the geochemical model. One has to keep in mind that eluates were only filtrated at  $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ , which limits but not prevents colloidal particles from being analyzed. Since our samples are almost completely depleted in OM, colloidal iron might rather occur as amorphous oxides either

stable or being precursors for ferrihydrite precipitation (Van der Woude and De Bruyn, 1983). In all samples, at  $\text{pH} < 5$ , Fe concentrations increased sharply as dissolution of oxides became more and more important. For the most concentrated acid solution added in each sample, a maximum of Fe release was reached experimentally, which represented 25 wt.%, 44 wt.%, 21 wt.% and 36 wt.% of total Fe in CS, MLS-A, MLS-B and TM respectively. It pointed out the incomplete dissolution of both oxides and silicate minerals (Drapeau C., 2018), which was well described by modelling results after modification of RSA for Fe-bearing phases. The best results were obtained by representing iron (hydr-)oxides with two different mineral forms: (i) goethite with a dissolution kinetically limited and which was the seat of surface sites for complexation and (ii) amorphous ferrihydrite allowed to precipitate to control Fe leaching at  $\text{pH} > 5$  but not considered for complexation reactions.

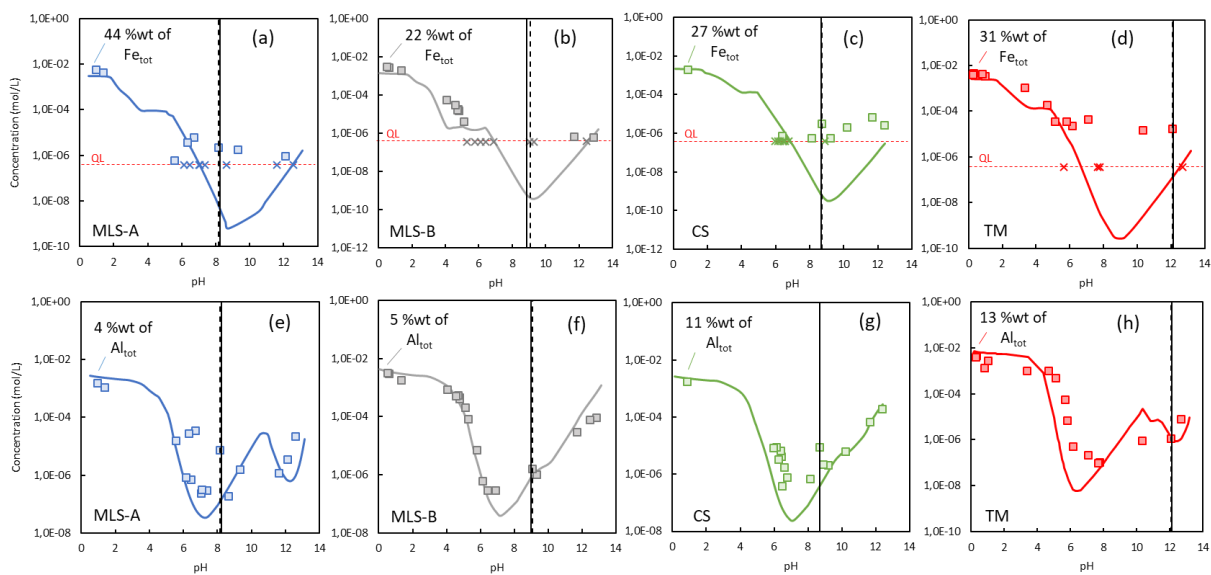


Figure 3-6: Experimental and modelling results of Fe and Al concentrations as a function of pH during pH dependence leaching tests for MLS-A (a and e), MLS-B (b and f), CS (c and g) and TM (d and h). Marks and solid lines represent experimental and modelling data respectively while cross marks represent value below the QL. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively.

As Aluminum was concerned, at both ends of the pH range, incomplete dissolution of silicate phases (illite, albite, kaolinite...) initially present in the total assemblage resulted in a rise of Al concentration (Dijkstra et al., 2006). For pH values included between 5 and 10 approximately, this rise was mitigated by gibbsite precipitation. All four samples therefore presented a V-shaped curve for Al concentrations as a function of pH (see Figure 3-6e, f, g and h). Inflections in the V-shaped curves were observed in MLS-A and TM between  $\text{pH} = 10$  and 12, consistently with ettringite precipitation as pH increased and ettringite dissolution as pH decreased for MLS-A and TM respectively.

### 3.3.4. Trace elements

Experimental and modelling results for Mo and Sb concentrations during pH dependence leaching tests are given for each sample in Figure 3-7 and Figure 3-8 respectively. Each pH dependency curve is presented along with a surface area plot representing repartition of Mo or Sb between solid and liquid phases over the whole pH range. These results are expressed in weight percentage calculated from modelling data and total TE content measured by TCA.

#### 3.3.4.1. Molybdenum

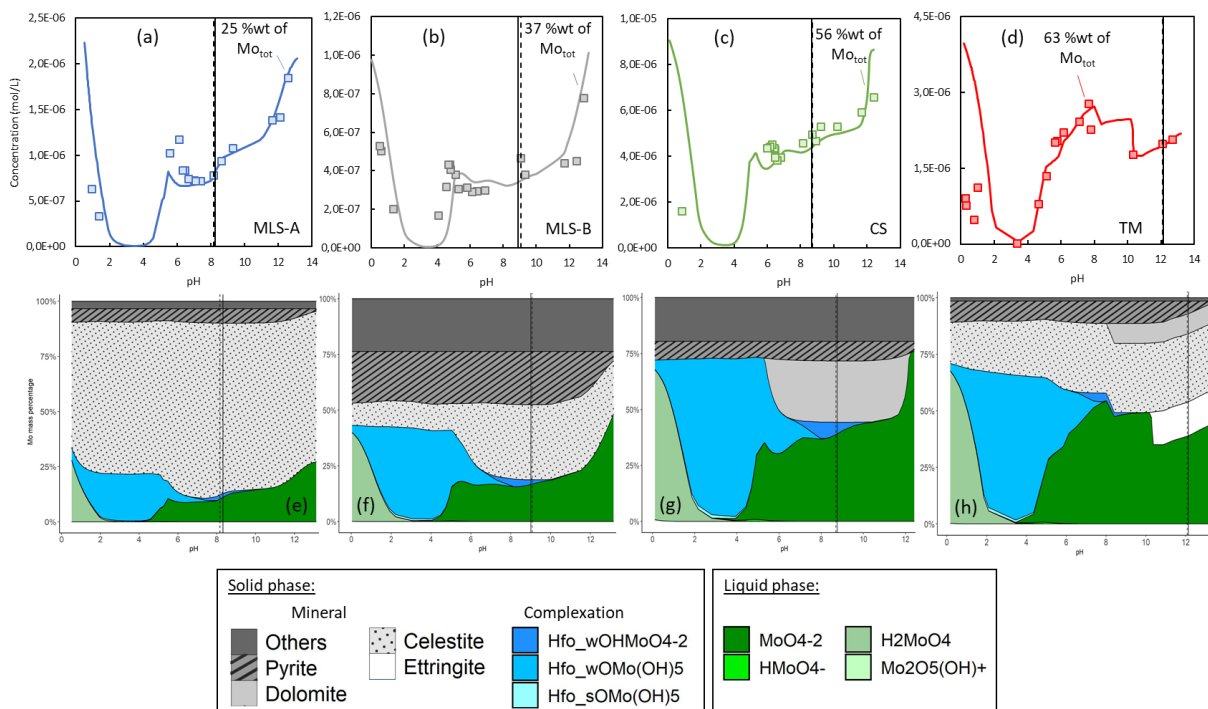


Figure 3-7: Experimental and modelling results of Mo concentrations as a function of pH during pH dependence leaching tests for MLS-A (a), MLS-B (b), CS (c) and TM (d). Marks and solid lines represent experimental and modelling data respectively. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively. For each pH dependency curve, a corresponding area plot representing Mo repartition between solid and liquid phase is given below. Mass balance has been made regarding the total Mo concentrations measured by total content analysis for each sample

Assuming 0.08 mg of Mo per gram of celestite in MLS-A and MLS-B allowed us to describe well Mo concentrations for pH > 5 (Figure 3-7a and b) directly confirming SEM/EPMA observations. For both samples, two leaching maxima were noticed in relation to celestite partial dissolution at pH = 6.2 and 12.5 for MLS-A and at pH = 5.5 and 12.5 for MLS-B. SEM/EPMA quantitative measurement on solid residue for MLS-A after basic neutralization capacity test (pH = 12.6) presented in Figure 3-5 have shown the attacked edges of celestite grains completely depleted in Mo. On the contrary, celestite core still presented a Mo content close to what was observed on the raw sample (*i.e.* 0.1 wt.%). To our knowledge, no direct associations have been referenced between Mo and evaporitic salts like celestite

(Smedley and Kinniburgh, 2017) even if evaporites have long been suspected to be a source of TE and especially oxyanions (Kohut and Dudas, 1993). As far as excavated earths are concerned, Tabelin et al. (2014) outlined significant associations between evaporitic salts (anhydrite, mirabilite, nahcolite...) and oxyanionic species (As, B and Se). Mechanisms of incorporation of these elements in trace amounts are related to ancient sedimentation in marine environment (Tabelin et al., 2018) which could be consistent with the Parisian basin enrichment scenario. Ong et al. (1997) inferred that in areas with high Mo contamination levels, the conditions recently created by saline agricultural evaporation ponds rather led to the precipitation of  $\text{CaMoO}_4$  than Mo incorporation in evaporites. Hence, one can suggest that low Mo content (as occurring in our samples) could be of primary importance for the emergence of such associations.

Mo behavior at  $\text{pH} < 6$  was similar in all samples. A drop of Mo concentrations was observed as complexation at oxides surfaces became more and more important until Mo was almost totally in solid form between  $\text{pH} = 2$  and 4. The simultaneous kinetically limited dissolution of Mo-bearing phases and goethite at  $\text{pH} < 2$  led to a final rise of Mo concentrations, mostly released in a doubly protonated form ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ). Other similarities could be seen in pyrite behavior for all samples, which systematically showed a partial dissolution at  $\text{pH} > 11$  accounting for a relatively small fraction of total Mo release.

For CS (Figure 3-7c), Mo behavior revealed a strong pH dependency, showing leaching minimum and maximum at  $\text{pH} = 1$  and 12.5 respectively. The first acid addition resulted in a small decrease of Mo concentration, as complexation at oxides surface sites was slowly favored. The subsequent dissolution of dolomite (modelled at  $\text{pH} = 6$  and observed at  $\text{pH} = 6.8$ ) triggered an increase of Mo concentration quickly compensated by the growing importance of complexation. In the basic area, first NaOH addition led to a slight Mo concentration increase due to Mo desorption as oxides surface charges became more and more negative. The final Mo increase ( $\text{pH} > 10$ ) was exaggerated by modelling results probably because of an overestimation of brucite precipitation (triggering dolomite dissolution and therefore Mo release). Our model failed to improve further Mo concentration description even considering time and pH dependencies for brucite precipitation (Dijkstra et al., 2006; Pokrovsky and Schott, 2004).

Consistently with the mix of CS and MLS-A geological formation represented in TM, both celestite and dolomite were considered to bear substantial quantities of Mo. Furthermore, lime addition disfavored complexation phenomena and created conditions ( $\text{pH} > 10$ ) for celestite partial dissolution enhancing Mo mobility. Part of this labile Mo was removed during slurry treatment process resulting in the Mo impoverishment outlined in section 3.3.1.1. Nevertheless, non-negligible amounts of Mo could also have been incorporated in ettringite (Cornelis et al., 2008a). Although not particularly favored by Mo

large size (Zhang and Reardon, 2003),  $\text{SO}_4^{2-}$  replacement by Mo during ettringite precipitation might explain the Mo concentrations increase between pH = 10 and 7 (Figure 3-7d). For such pH values, both celestite and dolomite were oversaturated so that no particular impact on Mo concentrations were expected. On the other hand, ettringite was shown to dissolve quickly at pH < 10, which allowed us to describe Mo behavior assuming 0.008 mg of Mo per gram of ettringite. At pH values below 7, Mo release triggered by successive celestite and carbonates dissolutions were hidden by complexation at oxides surfaces.

### 3.3.4.2. Antimony

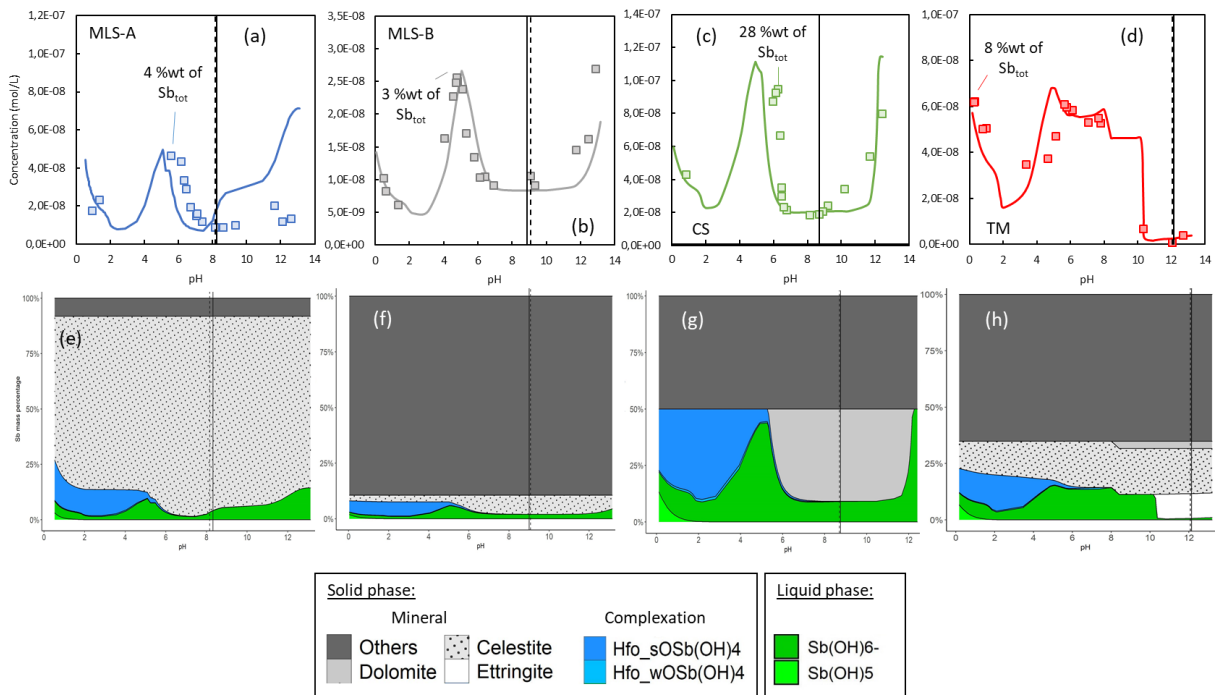


Figure 3-8: Experimental and modelling results of Sb concentrations as a function of pH during pH dependence leaching tests for MLS-A (a), MLS-B (b), CS (c) and TM (d). Marks and solid lines represent experimental and modelling data respectively. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively. For each pH dependency curve, a corresponding area plot representing Sb repartition between solid and liquid phase is given below. Mass balance has been made regarding the total Sb concentrations as measured by total content analysis for each sample

For each sample, Sb concentrations presented similar features compared to Mo over the whole pH range (Figure 3-8). Repartition of Sb was not investigated by SEM/EPMA analysis because of DL issues, but modelling results strongly suggested that celestite associations were also the main factor affecting its mobility during pH dependence leaching tests in MLS-A and MLS-B. This was particularly clear for MLS-B (Figure 3-8b), where assuming 0.005 mg of Sb per gram of celestite was sufficient to describe Sb concentrations evolutions at pH > 4.5. At the end and after the carbonates buffer area (pH = 4.5 and below), Sb concentrations drop off in all samples because of the growing importance of complexation at these favoring pH conditions. Assumptions made regarding Sb complexation occurring

through simple ligand exchange between reactive surface sites and  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  (Cornelis et al., 2012) satisfyingly described experimental observations. Sb seemed to be proportionally more retained than Mo at low pH. This might be due to its aqueous speciation in those pH and redox conditions, where a part of Sb was still under the  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$  form directly concerned by complexation while the only Mo aqueous form at  $\text{pH} < 2$  ( $\text{H}_2\text{MO}_4$ ) was not expected to be involved in complexation. One can note that surface plot presented for MLS-B and TM (Figure 3-8f and h) might largely overestimate the non-leachable Sb proportion since it was computed by fixing a Sb total content equals to QL. Despite the slightly higher proportion of 0.007 mg of Sb per grams of celestite, the main difference between Sb behavior in MLS-A and MLS-B was seen at pH above  $\text{pH}_{\text{nat}}$ . Indeed, for MLS-A, the leaching maximum corresponding to celestite acidic partial dissolution ( $\text{pH} = 6.2$ ) was not symmetrically retrieved at  $\text{pH} > 12$ , where Sb concentrations remained relatively low ( $< 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Sb concentrations were systematically under-saturated regarding calcium antimonate because of the low Sb total content. We suggest that Sb was incorporated in ettringite structure during pH dependence leaching tests at  $\text{pH} > 10$  by replacement of  $\text{SO}_4^{2-}$  (Cornelis et al., 2008b). Indeed, on one hand, ettringite was clearly shown to precipitate in MLS-A (see section 3.3.3.1) and, on the other hand, this behavior was not acknowledged in MLS-B or CS where no ettringite was formed. Figure 3-8e could be used to point out the importance of celestite on Sb overall speciation in MLS-A. Moreover, at  $\text{pH}_{\text{nat}}$ , Sb seemed to be mainly associated with unreactive mineral, consistently with its relatively low mobility compared to Mo.

Sb concentrations in CS (Figure 3-8c) during pH dependence leaching tests could be described by assuming a speciation close to what was stated for Mo. Indeed, considering a proportion of 0.002 mg of Sb per grams of dolomite, we managed to represent both acid and basic maximum leached concentrations, which were highly impacted by dolomite dissolution.

Finally, results for TM could be used to outline the main factor affecting Sb behavior (Figure 3-8d). Precipitated ettringite was suggested to control Sb release between  $\text{pH} = 7$  and 13. The lowest Sb concentration in solution was seen at  $\text{pH}_{\text{nat}}$  because of ettringite initial presence and subsequent precipitation during experiment, which was likely to have a stabilizing effect. Representation of Sb complexation at oxides surfaces in TM was not as satisfactory as for other samples. Indeed complexation was first overestimated between  $\text{pH} = 6$  and  $\text{pH} = 8$  resulting in a drop of Sb concentrations inconsistent with experimental results. A second shift between modelling and experimental results occurred at acidic pH resulting in considering a too high proportion of Sb in the solid phase. Although some discrepancies persisted between modelling and experimental results in TM, it is interesting to point out that hypothesis made to describe CS and MLS-A major and trace elements speciation were also applicable to define this more complex material having undergone

particular pretreatments (liming, filtration...). These conclusions might shed light to the fact that, upon contact with air in a storage scenario, Sb and in a lesser extent Mo mobility in tunnel mucks might be increased. Indeed, pH is expected to decrease following carbonation until an endpoint of 8 is reached (Dijkstra et al., 2019), which will trigger the release of TE incorporated in ettringite. Such conclusions consolidate the usefulness of geochemical modelling to help overcome issues in the management of excavated materials untreated or with particular treatments.

### 3.4. Conclusion

Excavated earths from Grand Paris Express construction sites often present high mobility regarding particular trace elements. This study was aiming to present a complete overview of Mo and Sb speciation in four different excavated rocks and soils through direct and indirect analysis coupled with geochemical modelling. Among the four samples, three were raw materials only representing one geological formation, while the fourth was a mix of two geological formations, which had been treated (liming, filtration...) in a slurry treatment plan before sampling for the present study. All samples were mainly carbonated and TE natural contamination only occurred through low levels. Total mineral assemblages were modelled assuming kinetically dependent dissolution for each mineral phases (excepted carbonates and gypsum). This approach could be determining to help us understand the global behavior of excavated earths and soils in different scenarii (*e.g.* reuse, storage...). Mo was seen in association with pyrite in all samples probably incorporated as a solid solution. The Mo associated with pyrite was suggested to be released only under basic conditions. Complexation at iron (hydro)oxides surfaces was seen to control Mo and Sb at acidic pH and was satisfyingly described by the Generalized Two Layer Model. Mo and Sb associations with celestite were clearly identified in both marly limestones so that, in celestite-rich samples, celestite dissolution should be monitored to predict Mo and Sb long-term mobility. In the calcareous sample, an ambiguous behavior of Mo and Sb was noticed, where incorporation into carbonates was preferred to describe their speciation compared to celestite associations. Although only assumed from indirect characterization methods, it could partly explain the highest mobility attested in this sample were Mo exchangeable fraction would therefore be impacted by a large proportion of Mo associated with carbonates. Finally, hypothesis made for modelling both calcareous and marly limestone samples were extended to describe satisfyingly Mo and Sb behavior in the tunnel boring mucks, in which incorporation of both oxyanions during ettringite precipitation has mitigated their leaching at the natural pH of the mucks. In terms of environmental management of the excavated materials, the results presented here emphasize the importance of pH on TE leaching behavior especially for alkaline tunnel mucks, which would undergo a pH decrease upon contact with the air in a context of storage.



## CHAPITRE 4

---

### Selenium speciation and mobility in excavated rocks and soils from the Parisian basin

**Maxime Brandely<sup>a,b,c</sup>, Samuel Coussy<sup>a</sup>, Denise Blanc-Biscarat<sup>b</sup>, Rémy Gourdon<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 3 av. C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

<sup>b</sup> Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 69621 Villeurbanne, France

<sup>c</sup> Bouygues Travaux Publics, 1 avenue Eugène Freyssinet, 78280 GUYANCOURT, France



#### 4.1. Introduction

Over the past decades, several studies reported high concentrations of naturally occurring Trace Elements (TE), particularly Selenium (Se), in some geological formations of the Parisian basin. For instance, Se concentrations above the Upper Crust Continental (UCC) levels of  $0.083 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Hans Wedepohl, 1995) were regularly observed in the northern Parisian basin (Sterckerman et al., 2006). Although such enrichments were found in all geological layers, strong discrepancies were reported depending on the parent materials composition. Naturally high Se concentrations were related mainly to the presence of Eocene, particularly in Ypresian, and Oligocene formations (Chabart et al., 2006; Gourcy et al., 2011; Cary et al., 2014). Concentrations above  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  and as high as  $695 \text{ mg.kg}^{-1}$  were reported in clay minerals from the Ypresian formations (Gourcy et al., 2011). Other horizons such as alluvial deposits, chalks from the later Cretaceous and Carboniferous limestones revealed lower but still significant enrichments (Sterckerman et al., 2006).

In a more global context, some authors reported that the process of natural geological Se enrichment was linked to its redistribution from rocks through various phenomena of alteration, water/rocks interactions, and biological activity (Wang and Gao, 2001). This was notably observed in clayey fractions of sediments, in black shales with high contents of Organic Matter (OM) and in phosphatic rocks showing affinities between phosphate and selenate ions (Fordyce, 2013). Se was often found in association with sulfides minerals (pyrite, chalcopyrite, galena...) by substitution of sulfur (S) because of its chalcophile behavior (Masscheleyn et al., 1991). Oxidation of sulfides was even suggested to be the main mechanism of Se release leading to naturally high concentrations in groundwater of the Seine-Normandy basin (Gourcy et al., 2011). Finally, carbonated soils and rocks were reported to exhibit low levels of Se. Recently published studies on Japanese tunneling works focusing on sedimentary rocks with high Se mobility were reviewed by Tabellin et al. (2018). The authors showed that Se was mainly located in an exchangeable fraction of clayey rocks from marine environment (Tabelin et al. 2012). Moreover, it was suggested that Se mobility was mainly related to the dissolution of Se-bearing salts such as anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and nahcolite ( $\text{NaHCO}_3$ ) (Tabelin et al., 2014).

Naturally occurring Se enrichments have driven increasing attention with the development of the Grand Paris Express (GPE) project. This project aims at the implementation of 200 km of mostly underground train lines, with 68 new train stations (SGP, 2019). It is expected that more than 40 million tons of rocks and soils will be excavated, causing major issues regarding their management. Applicable regulations and legislations control the fate of excavated materials based on their leaching potential. Hence, acceptation criteria for several parameters (including Se leachable concentrations) are listed in

the Annex II (OJEC, 2003) of the European Landfill Directive (OJEC, 1999). A recent unpublished survey of GPE construction sites conducted more than 9,000 leaching tests. The study showed that although Se total contents were generally low, its mobility regularly overpassed the threshold limits set for storage in Inert Wastes Landfill (IWL).

The objective of the present study was to describe Se speciation in five excavated rocks and soils of different origins. Four of the studied materials were raw rocks and soils, excavated from specific geological formations of the GPE area. The fifth sample was a slurry excavated by a tunnel-boring machine at the interface of two geological formations. Unlike the other samples, the slurry was submitted on the excavation site to a multistep treatment (scalping, liming, dehydration...) in order to facilitate its evacuation. The complete characterization of the five types of excavated materials included mineral phase's identification and quantification and Se-bearing phase's detection using both direct and indirect methods. Geochemical modelling was used to describe the pH-dependent leaching behavior of major and trace elements. This approach was already used in other studies (Cornelis et al., 2008b; Peyronnard et al., 2009; Drapeau C., 2018) and by the authors to describe the speciation and mobility of Mo and Sb in 4 of the 5 excavated materials selected here (Brandely et al., 2022). The present study focuses on Se behavior. Its objective is to generate scientific knowledge on Se speciation and leaching behavior in naturally contaminated rocks and soils to contribute to the development of proper solutions to limit environmental risks and extra costs linked with the disposal of excavated materials.

## 4.2. Material and Methods

### 4.2.1. Origins of the excavated materials selected for the study

Excavated materials were sampled by Bouygues Travaux Publics Company between March and July 2018 from three different construction sites. A Calcareous Sample (CS) was collected in Courbevoie (Hauts de Seine, France) during train station earthworks within a Lutetian inferior formation from the Eocene. Two Marly Limestone Samples (MLS-A and MLS-B) were excavated under the city of Vitry-sur-Seine (Val-de-Marne, France) in different geological formations (*i.e.* Lutetian superior, Eocene and Montian, Paleocene respectively). A tunnel muck (TM) was excavated by a tunnel-boring machine at the interface of CS and MLS-A geological formations. Finally, a Loamy Sample (LS) was collected in Clamart (Hauts de Seine, France) within a Ypresian inferior clayey formation (Eocene).

X-Ray Diffraction (XRD) patterns were recorded on dried (< 38 °C) and micronized (20 µm) samples using a Bruker D8 Advance Da Vinci diffractometer equipped with a Cu K $\alpha$  radiation tube at a scanning speed of 0.03°2 $\theta$ .s<sup>-1</sup>. Crystallized and clayey fractions were identified by performing analysis on powders and oriented aggregates mounts respectively. The quantitative analysis was performed with the SIROQUANT™ V.4. software, which used the Rietveld method (Rietveld, 1969). The method is based on describing the pattern with the use of structural models (Albinati and Willis, 2006).

Total Content Analysis (TCA) of major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si and Ti) was realized by X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF; NF EN 15309, 2007) on a fused bead prepared with a lithium tetraborate smelter after sample calcination (1025 °C). Se total content was quantified by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS; NF EN ISO 17294-2, 2016) after a two steps digestion using hydrofluoric and perchloric acids and hydrochloric acid. Total Organic Carbon (TOC) was also determined by dry combustion analysis after carbonates removal using hydrochloric acid (NF ISO 10694, 1995).

The characteristics of the four carbonated samples (*i.e.* CS, MLS-A, MLS-B and TM) were already detailed in a previous paper dealing with Mo and Sb mobility (Brandely et al., 2022). Therefore, analytical results for these four samples are only summarized in Annex B (Tableau B-1 and Table B-2).

### 4.2.2. Electron Probe MicroAnalysis (EPMA)

EPMA was used on carbon coated (20 nm using a CRESSINGTON 308Carbon) polished sections to quantify Se presence on potential bearing phases in samples showing the highest Se total content, namely LS, CS and MLS-A. Pre-selection of regions of interest was made by Scanning Electron Microscopy (SEM) to limit the number of areas on which EPMA quantitative measurements would have

to be performed. By doing so, it was intended to reduce issues linked with the Detection Limit (DL) by focusing the electron beam on small areas. In practice, an electron probe microanalyser CAMECA SXFive (CAMECA, Gennevilliers, France) equipped with five wavelength dispersive X-Ray spectrometers (WDS) was used with an accelerating voltage of 15 kV and a beam current comprised between 20 and 40 nA. Ca K $\alpha$ , S K $\alpha$  were measured on PET, Fe K $\alpha$  on LiF and Si K $\alpha$ , Al K $\alpha$  and Mg K $\alpha$ , on TAP. Standards used for calibration were Albite for Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Al, Andradite for Ca, BaSO<sub>4</sub> for S, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Fe. The phi-rho-Z method X-Phi (Merlet, 1992; 1994) was used for quantitative calculation.

#### 4.2.3. Extractions and leaching tests

##### 4.2.3.1. Standardized Batch Leaching Tests (SBLT)

SBLT (NF EN 12457-2, 2002) were used to control leaching potential of each sample according to the European Landfill Directive (OJEC, 1999). Samples were dried (38 °C) and crushed (< 4 mm). SBLT were carried out in triplicates using a Liquid/Solid ratio ( $R_{L/S}$ ) of 10 using ultrapure water. Agitation was ensured during 24 h by an end-to-end agitator. After centrifugation (30 min, 2,000 g) and filtration (< 0.45  $\mu$ m), Se concentrations in the leachates were analyzed by ICP-MS.

##### 4.2.3.2. Citrate Buffered Dithionite extraction

A one step extraction using a Citrate Buffered Dithionite (CBD) solution as the extracting agent was performed to get insights about the quantity of reactive iron (hydr-)oxides likely to occur in LS. The extraction scheme followed the standardized protocol (NF EN ISO 12782-2, 2012) and takes advantage of the oxidizing power of dithionite to dissolve most of iron (hydr-)oxides (crystalline and amorphous) (Mehra and Jackson, 2013). The CBD solution was prepared by dissolving 60.4 g of dehydrated trisodic citrate and 28.6 g of sodium acetate in 1 L of ultrapure water. Then 50.3 g of dithionite were added and solution pH was adjusted to 4.8 using concentrated acetic acid. A crushed (< 4 mm) test portion of 25 g was put in contact with 500 mL of CBD solution and agitation was ensured using a water-bath rotary agitator (3.5 h, 60 °C). Supernatants were recovered by centrifugation (30 min, 3,000 g) and analyzed after filtration (< 0.45  $\mu$ m) for their concentrations in Fe (analyzed by ICP-OES) and Se (analyzed by ICP-MS). Solid residues were then digested with aqua regia to compare Fe and Se quantities extracted through the extraction scheme with the ones measured by TCA.

##### 4.2.3.3. pH dependence leaching tests

pH dependence leaching tests have been widely used on various types of solid materials to investigate TE leaching behavior and their original speciation in bulk samples. Indeed, by modifying acidity or basicity of leaching solutions, one can expect specific dissolution/precipitation of mineral phases

according to their buffer capacity. Measurements of major elements concentrations in the leachates would thus allow the identification of the relevant mineral phases. Simultaneous measurements of TE concentrations might point out correlations likely to be synonym of TE associations. Nevertheless, since correlations could be difficult to identify and dissolution/precipitation are not the only mechanism controlling TE behavior over the pH range, pH-leaching tests are often coupled with geochemical modelling.

The protocol used in the present study was adapted from the standardized reference (NF EN 14429, 2015) and other studies (Coussy et al., 2011; Drapeau C., 2018). Leaching solutions were prepared from reagent grade nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and sodium hydroxide (NaOH) and concentrations to be used to cover the whole pH range were determined by preliminary titrations carried out on each sample. Agitation was ensured by an end-to-end rotator at 60 rpm during 72 h, which was shown to be sufficient to reach steady state in a preliminary study where pH did not vary significantly after 72 h of agitation. A  $R_{L/S}$  of 10 was used and general parameters (pH, redox potential and conductivity) were measured at the end of the agitation. After centrifugation (3,000 g, 10 min) and filtration ( $< 0.45 \mu\text{m}$ ), Se released concentrations were measured by ICP-MS while major elements were analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with a Jobin Yvon Ultima 2 instrument (NF EN ISO 11885, 2009). Finally, sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) concentrations were analyzed by ionic chromatography (DIONEX). Depending on the composition of the considered material, and especially depending on its buffer capacity, different number of acid and base solutions were used. For LS, only 9 different concentrations were employed, among which two were realized in duplicates. For carbonated samples, the number of concentrations ranged from 16 to 19 with 4 to 5 duplicates. Standard derivations for Se concentrations in the leachates calculated based on the tests realized in duplicates were systematically below 11 % for CS, MLS-A, LS and TM. Slightly higher values (13 % and 21 %) were seen with two out of the five duplicates carried out for MLS-B.

#### 4.2.4. Geochemical Modelling

Geochemical modelling was used to represent experimental data from pH dependence leaching tests. Two main objectives were aimed. First, a general mineralogical assemblage was defined for each sample. They were designed to be consistent with the preliminary analysis (XRD, SBLT, TCA, SEM-EPMA) and to describe fairly the behavior of major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, S, Si and Sr) during pH dependence leaching tests. Second, the modelling approach was used to link Se concentrations evolutions as a function of pH variations with its speciation in each sample. The geochemical model was supported by the PHREEQC software (version 3.5.0.14000; Parkhurst and Appelo, 2013).

The methodology used was based on a trial and error approach following three steps:

- (i) a first simulation was realized using the analytical parameters obtained as presented above (mainly XRD, EPMA and leaching tests)
- (ii) parameters were adjusted to improve the simulation of experimental data for pH, Eh and conductivity and the evolutions of major elements concentrations
- (iii) Se was integrated in the model under different forms (see section 4.2.4.2) depending on the excavated materials considered

Steps (ii) and (iii) were repeated until a satisfactory match was reached between modelling and experimental data for each sample. While the goodness of the fit was mostly acknowledged by visual comparison between each steps of the trial and error approach, a statistical indicator (the logarithm of the Root Mean Square Error;  $RMSE_{\log}$ ) was also calculated to confirm that most experimental data were represented by modelling results within one order of magnitude (Dijkstra et al., 2009). The corresponding results can be seen in Annex D (Figure D-1 to Figure D-7).

#### 4.2.4.1. Definition of the general mineralogical assemblage

Mineral phases composing the mineralogical assemblage for each sample were defined mainly based on XRD analysis. Pyrite ( $FeS_2$ ) was added in trace amounts following SEM observations, which have shown presence of small framboidal pyrites in all samples. Other mineral phases were allowed to precipitate during the pH dependence leaching tests to improve description of major elements. Equilibrium with a gas phase (atmospheric air) of fixed volume was considered to account for the gaseous sky existing in experimental bottles as well as exchange with atmospheric air when the bottles were opened (at the beginning and at the end of the experiment). The final geochemical model retained for each excavated materials is presented in Annex A (Tableau A-5). For all mineral phases, input concentrations are given and compared with the one suggested by XRD quantification. Finally, to account for the incomplete dissolution expected for some mineral phases (*i.e.* sulfides, silicates, celestite, iron oxides), pH and time dependent kinetics of dissolution were incorporated following the approach of Marty et al (2015). Rate laws for dissolution and precipitation of the considered mineral phases were derived from a Transition State Theory for which a set of parameters have been compiled from literature data and non-linear regressions. In this study, all parameters were employed as proposed by Marty et al., (2015) exception made for the Reactive Surface Area (RSA). Indeed, RSA was used as an optimization tool considering that high differences could arise between values measured for a pure phase (by BET method for instance) and actual RSA of the same phase in a natural excavated material (Palandri and Karakha, 2004; Mertz et al., 2021).

The Charge Distribution Multi Site Complexation (CD-MUSIC) model (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996) was used to model surface complexation of both major and trace elements at Fe (hydr-)oxides



(Hfo) surfaces. In this study, it was decided to consider only one type of Hfo able to host complexation reactions per mineralogical assemblage. Although several natural iron (hydr-)oxides surely coexist in our excavated materials, they are expected to react in similar ways against pH variations. Considering only one mineral phase as a surrogate for the total quantity of Hfo, it was possible to make total surface sites concentration vary according to potential dissolution and precipitation of the considered mineral phase. Since no measurements were carried out to quantify Hfo concentration in the four mainly carbonated samples (CS, MLS-A, MLS-B and TM), it was set to 25 % of total Fe. Goethite (FeOOH) was chosen as the surrogate for the total quantity of Hfo in these samples since this iron oxide is ubiquitous in natural system. On the other hand, for LS, hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was identified by XRD analysis (1 wt.%). Furthermore, Fe concentration measured after CBD extraction was consistent with the hematite content suggested by XRD quantification (see section 4.3.1.1) so that this value was used as the input Hfo concentration in LS geochemical model. Two types of surface sites (singly and triply coordinated) were considered in each case. Surface sites characteristics are summarized in *Table 4-1* for both goethite (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996) and hematite (Yue et al., 2020). Complexation reactions with Organic Matter (OM) were not taken into account because all samples were largely depleted in OM. Moreover, simulation of oxyanions (like Se) complexation at OM surfaces still suffers from the lack of thermodynamic data (Milne et al., 2003).

*Table 4-1: Surface sites properties used in the present study for CD-MUSIC modeling. Data were taken from Hiemstra and van Riemsdijk (1996) and from Yue et al. (2020) for goethite and hematite respectively.*

	Goethite <sup>a</sup>	Hematite <sup>b</sup>
Singly coordinated site density (sites.nm <sup>-2</sup> )	3.45	10.11
Triply coordinated site density (sites.nm <sup>-2</sup> )	2.7	1.5
Inner-Layer capacitance (F.m <sup>-2</sup> )	0.9	1.1
Outer-Layer capacitance (F.m <sup>-2</sup> )	0.9	1.1
Specific Surface Area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	100	12
pH <sub>PZC</sub>	9	9.3
Excavated materials	CS, MLS-A, MLS-B and TM	LS

Silicate minerals are known to develop non-zero surface charge either by isomorphic substitution or by ionization of their surface groups (Maubec N., 2010). This disequilibrium is often compensated by exchange reactions between ions in solution and ions in the solid phase. To account for this phenomenon expected to have an influence on cationic major elements (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>) behavior, an exchanger was defined through PHREEQC modelling. Its input concentration was estimated from the Cationic Exchange Capacity (CEC) measured by saturation of the exchange sites with ammonium ions (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). The quantity of exchange sites was then calculated with a spectrophotometric dosage of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions concentrations displaced by percolation of a sodium chloride (NaCl) solution (NF X31-130, 1999). CEC was much higher in LS (45.9 meq.100 g<sup>-1</sup>) than in CS (2.9

meq.100 g<sup>-1</sup>) and below the Quantification Limit (QL) in all other samples. Therefore, exchange reactions were only considered in LS, which was mainly composed of silicate minerals (kalonite and smectite).

The thermodynamic database used for this study was Thermochemie (Giffaut et al., 2014) with occasional addition to consider lacking mineral phases (*i.e.* palygorskite, sepiolite...). Thermodynamic data for all mineral phases used in our geochemical models are given in Annex A (Tableau A-2). Thermochemie was used in a version considering the Specific ion Interaction Theory (SIT), which was expected to be more suitable to calculate aqueous species activities at high ionic strength likely to be obtained during pH dependence leaching tests (Trémosa et al., 2014; Grenthe et al., 1997). Complexation reactions used for major anions (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>) were written under CD-MUSIC formalism (Tableau A-3) as proposed by Rahnemaie et al., (2006). Selectivity constant for exchange reactions were taken from Tournassat et al. (2009) (Table D-1).

#### 4.2.4.2. Modelling Se behavior

Se input concentrations were incorporated in each geochemical model within two different forms: (i) exchangeable and (ii) associated with mineral phases. Exchangeable fractions were implemented directly in solution. Since Se is a redox sensitive element, simulation of its speciation was expected to be influenced by the calculated redox potential. Given the fact that redox reactions have particularly low kinetics (Bonhoure et al., 2006), it was decided to consider Se various oxidation states independent of the redox potential following the approach of Cornelis et al. (2008b). Once this has been stated, it remained to implement independently Se<sub>VI</sub> and Se<sub>IV</sub> input quantity. Retention of Se by the solid phase is known to be strongly pH dependent (Balistrieri and Chao, 1990). At pH values between 8 and 9 (corresponding to all natural batch pH – pH<sub>nat</sub> – except for TM), selenate ions were unlikely to be retained (Loffredo et al., 2011) while selenite ions were already seen to form complexes with iron (hydr-)oxides at pH values up to 10 (Su and Suarez, 2000). Hence, the concentration released at neutral batch pH was considered as the exchangeable Se<sub>VI</sub>. Then, the difference between the concentration released at pH = 11.5 and the one released at neutral batch pH was identified as the exchangeable Se<sub>IV</sub> considering that, at this pH value, the quantity initially retained by the solid would most likely be released. Overall, this approach has led to consider a Se<sub>VI</sub>:Se<sub>IV</sub> ratio equals to 1:1 in all excavated materials except for CS, which depicted a 3:1 ratio.

Modeled Se was also implemented in association with mineral phases mainly based on SEM-EPMA. Incorporations have been considered by adding trace amounts of Se in the definition of the considered mineral phases (*i.e.* pyrite, celestite, dolomite and ettringite) without modifying the associated

solubility constants. This hypothesis consisted in a strong simplification, which did not take into account the impact of a change in Se-bearing phase crystallographic structure (due to Se incorporation) on its global behavior. However, it was used here as an approximation to identify correspondence between major and trace elements release as a response of bearing phase dissolution. This was enough to confirm the occurrence of suspected associations although the exact mechanisms could not have been deduced from modelling results.

Se exchangeable fraction and Se released following bearing phases dissolution was allowed to equilibrate with the surface defined in section 4.2.4.1. Complexation reactions for selenite and selenate at Hfo surfaces have long been studied and several associated thermodynamic data have been suggested. Our choice was based on reactions showing consistency with spectroscopic analysis having studied the mechanisms responsible for Se retention. Selenate complexation at Hfo surfaces was seen to occur through both outer-spheric and inner-spheric complexes depending on pH and ionic strength conditions (Manceau and Charlet, 1994; Peak and Sparks, 2002; Fukushi and Sverjensky, 2007). Kersten and Vlasova (2013) accounted for these observations in their attempt to model selenate complexation at goethite surfaces using a CD-MUSIC model. As far as selenite is concerned, spectroscopic studies inferred a predominance of a single bidentate inner-spheric complex (Rietra et al., 1999; Hiemstra et al., 2007; Nie et al., 2017). Such a geometry for selenite complexation has been successfully applied by Yue et al. (2020) using CD-MUSIC modelling to fit adsorption isotherm data onto goethite and hematite. Formation reactions and associated thermodynamic data for selenium complexation used in the present study are given in Annex A (Tableau A-3).

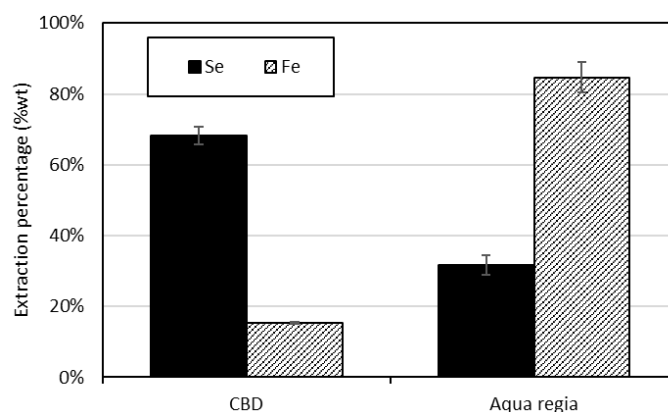
Finally, difference between Se total contents and Se concentrations incorporated in geochemical model was used to calculate the quantity of Se not considered in the simulations. This fraction was defined as “unreactive”, especially towards pH variations.

### 4.3. Results and discussions

#### 4.3.1. Excavated materials characterization

##### 4.3.1.1. General properties

Direct assessments of global mineralogical and chemical composition of the excavated materials were used to feed the geochemical model used to characterize Se speciation in each sample. *Table 4-2* and *Table 4-3* summarize XRD and TCA results for LS. As expected, silicates were the predominant components in LS. They were equally present as kaolinite (39 wt.%) and smectite (39 wt.%) according to the Rietveld quantification. The quantity of carbonated minerals (aragonite and calcite) was far below the one measured in the others studied samples. Finally, natural titanium (Ti) and Fe oxides have been identified in significant amounts (4 wt.% and 1 wt.% respectively). XRD quantification was consistent with TCA for all major elements except for Fe. Indeed, it was only identified in XRD in hematite (1 wt.%, *i.e.* a Fe total mass of 0.7 wt.%), while total Fe content in LS was measured by XRF at 5.1 wt.%. A first explanation could be the inability of XRD to identify amorphous iron (hydr-)oxides likely to be present in our excavated materials. Nevertheless, this assumption was not consistent with the one-step CBD extraction scheme carried out on LS. As mentioned in section 4.2.3.2, this extraction scheme has been designed to dissolve both amorphous and crystallized metallic (hydr-)oxides in order to quantify the total pool of free iron (hydr-)oxides in soil samples (Stucki et al., 2012; NF EN ISO 12782-2, 2012). In our case, 15 wt.% of total Fe was extracted using CBD solution (*Figure 4-1*). This amount represented 0.8 wt.% of sample total mass, which was in close agreement with the Fe content in hematite estimated by XRD (within the analytical technics uncertainties).



*Figure 4-1: Percentage of total Se and total Fe extracted using a Citrate Buffered Dithionite (CBD) extraction (NF EN ISO 12782-2, 2012) followed by an aqua regia mineralization of solid residues. Results corresponds to mean values of triplicates and standard derivations are presented on the graph.*

Although CBD extraction could not be considered as fully selective, correlations between CBD-extracted Fe and XRD-quantified hematite (and/or goethite) have already been reported (Kämpf and

Schwartzmann, 1982). Hence, hematite was considered as the predominant (if not the only) iron (hydr)oxide in LS. The remaining Fe was probably associated to silicate fraction, either in the form of nontronite-like mineral phases, or through isomorphic substitutions of Al<sup>3+</sup> which could incorporate large amounts of Fe (Stucki et al., 2012).

Table 4-2: Mass percentages of major mineral components in LS as analyzed by XRD

Mineral phase	Mass percentage
Smectite	39 ± 5 %
Kaolinite	39 ± 5 %
Quartz	11 ± 3 %
Anatase	4 ± 3 %
Aragonite	2 ± 1 %
Microcline	2 ± 1 %
Calcite	1 ± 1 %
Hematite	1 ± 1 %
Rutile	tr
Siderite	tr

Table 4-3: Total content of major elements in LS

Element	Total content (wt.% or mg.kg <sup>-1</sup> )
Al	11.8 wt.%
Ca	1.6 wt.%
Fe	5.1 wt.%
K	0.2 wt.%
Mg	0.6 wt.%
Si	22.6 wt.%
Ti	2.0 wt.%
TOC	< 0.1 wt.%
Sr	330 mg.kg <sup>-1</sup>

XRD and TCA results for the mainly carbonated samples (*i.e.* CS, MLS-A, MLS-B and TM) are given in Tableau B-1 and Table B-2 respectively. Their global composition was already extensively discussed in a previous work on the characterization of Mo and Sb speciation in these specific materials (Brandley et al., 2022). Here, one will only remind that CS was seen to be almost exclusively composed of carbonates (mainly calcite), which were shown to bear a substantial quantity of Mo and Sb oxyanions. MLS-A and MLS-B were mainly carbonated with a high dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) content. They both contained TE-bearing celestite (SrSO<sub>4</sub>) although MLS-A in a higher proportion. Finally, TM composition was consistent with a 50:50 mix between CS and MLS-A although the exact proportion of both geological formations represented in this excavated material was unknown. Unlike others materials, TM was treated in a Slurry Treatment Plan (STP) directly after its excavation. The treatment was made

of several consecutive steps aiming to change slurries physical properties to ease their evacuation. It has also been shown to have an impact on TM chemical and mineralogical composition. Notably, liming was responsible for ettringite precipitation as long as celestite partial dissolution due to pH increase. Both mineral phases were deeply involved in Mo and Sb speciation and mobility (Brandely et al., 2022).

#### 4.3.1.2. Mineralogical assemblage definition

The methodology described in section 4.2.4 and used in the present study to define Se speciation in naturally contaminated excavated materials mainly relied on pH dependence leaching tests modelling. Before attempting to represent Se reactivity, the considered mineralogical assemblage for each sample needed to be consistent with general parameters (pH and Ionic Strength, IS) and major elements concentration measured during pH dependence leaching tests. From the first mineralogical assemblage defined according to XRD analysis, several adjustments were made until satisfactory matches between modelled and experimental data were found. The corresponding mineralogical assemblages are presented in Annex A (Tableau A-5) for each excavated materials. Here again, results will only be presented in depth for LS since discussions regarding general behavior of CS, MLS-A, MLS-B and TM as a function of pH variations could be found elsewhere (Brandely et al., 2022).

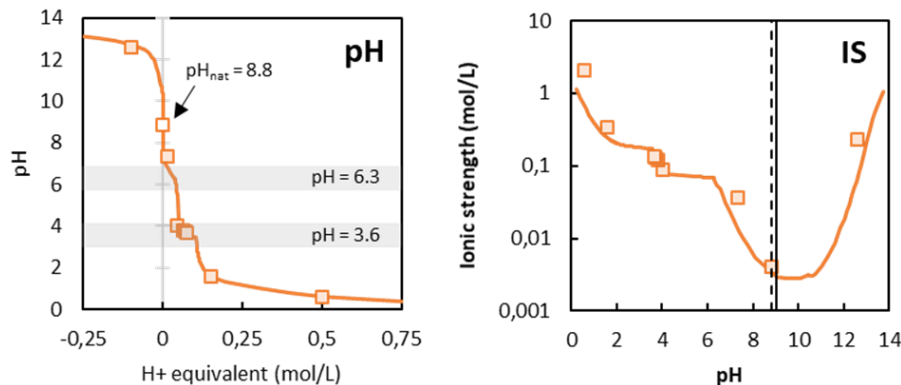


Figure 4-2: Evolutions of pH and Ionic Strength (IS) during pH dependence leaching tests carried out on LS. Marks and solid lines represent experimental and modelled data respectively. Negative and positive values on the X-axis of the pH dependency curves are defined for basic and acid batches respectively. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively.

Figure 4-2 represents pH and Ionic Strength (IS) evolutions during pH dependence leaching tests carried out on LS. Modelled curves obtained were in good agreement with experimental data for both parameters. The experimental natural batch pH ( $pH_{nat}$ ) of 8.8, which is the pH obtained at the end of the experiment without acid or base addition, was seen to be higher than the one measured during SBLT ( $pH = 7.8$ ). This difference could be explained by the longer mixing time in pH dependence leaching tests compared to SBLT (72 h versus 24 h), which might have resulted in a higher dissolution of carbonates. Although in minority, these mineral phases were most likely the ones imposing their pH

under natural conditions among the other identified minerals (silicate, oxides...). Despite the low buffer capacity of LS, modelling results inferred that carbonates dissolutions occurred at pH = 6.3 and resulted in a small pH plateau (Stumm and Morgan, 2012; Drapeau et al., 2021a). Even if not captured by the frame of the experimental data, such behavior was well integrated in the pH curve as long as in major elements descriptions (Figure 4-3). Furthermore, the associated release of bicarbonate ions was responsible for the IS increase observed experimentally between pH 8.8 and 7.4. As seen in Figure 4-3, Ca, Mg and Sr concentrations increased with the first acid additions following calcite, dolomite and aragonite dissolutions. Sr was incorporated in carbonates through a solid solution between aragonite and strontianite ( $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ ) using thermodynamic constants from Plummer and Busenberg (1987). Sr-enriched carbonates have already been assumed to model Sr leaching behavior for the Calcareous Sample (CS) (Brandely et al., 2022) while such enrichments were regularly observed in natural rocks and soils of varying composition (Apollaro et al., 2011; Gillon et al., 2010; Lerouge et al., 2010).

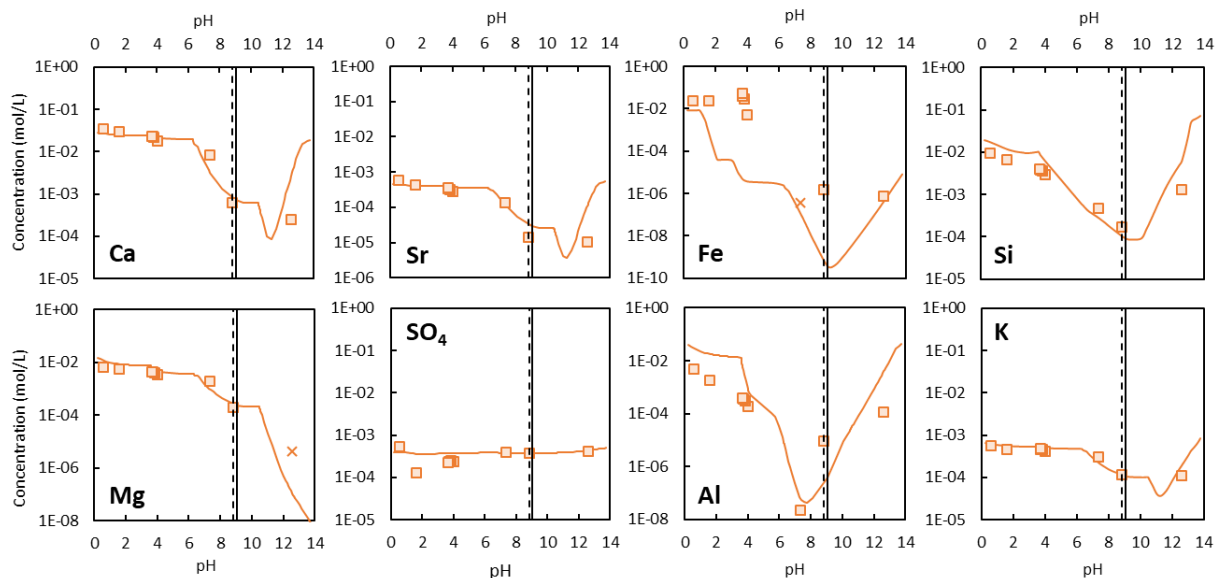


Figure 4-3: Major elements concentrations evolutions during pH dependence leaching tests carried out on LS. Marks and solid lines represent experimental and modelled data respectively. Vertical dashed and solid lines represent experimental and modelled natural batch pH respectively. Cross marks stands for experimental values measured below the Quantification Limit (QL)

At pH = 3.6, another small pH plateau was observed through experimental results. Such a value was too low to be considered as resulting from carbonates dissolution, which lowest buffer areas were acknowledged around pH = 4.5 in systems without any exchange with  $\text{CO}_2$  atmospheric (Stumm and Morgan, 2012). Silicate minerals, especially illite or smectite, could account for the second pH-buffering plateau observed as already demonstrated (Drapeau C., 2018). Associated thermodynamic data vary greatly depending on the structure and the composition of the silicate, which might result in variations regarding pH-buffering capacity (Yong et al., 1990). The general composition of the studied material could also influence the rate of silicate minerals dissolution (Yong et al., 1990). In our case,

the best fit of experimental data (*i.e.*, apparition of a pH plateau around 3.6) was obtained with a montmorillonitic smectite ( $\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_{1.4}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4.45\text{H}_2\text{O}$ ) allowed to reach steady state equilibrium. Nevertheless, such a consideration for the whole quantity of smectite identified by XRD (*i.e.* 390  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) would result in a great overestimation of both the length of the buffer area and the associated major elements release at  $\text{pH} = 3.6$ . This was directly linked with time and pH dependent kinetic phenomena for clays, which will only result in a partial dissolution of the considered minerals under pH dependence leaching tests conditions (Drapeau et al., 2021b). To account for these observations, 10 % of the identified smectite have been introduced in the model at equilibrium while the remaining 90 % were associated with a kinetically limited dissolution rate (Marty et al., 2015). The easily dissolved fraction has already been linked with defects in clays structure and/or preferential dissolutions of the finest grains and/or the heavily constrained areas located on large grains surfaces (Rozalén et al., 2008). The partial dissolution of montmorillonite at  $\text{pH} = 3.6$  was accompanied with a more or less important increase of all cationic elements concentrations. Taking into account cationic exchange reactions based on the measured CEC allowed the geochemical model to fairly retrieved this trend for elements constitutive of the selected montmorillonite (such as Ca or Mg) as well as for elements initially not represented in the mineral composition (such as Sr and K). At pH values above 4, Al and Fe concentrations were seen to be controlled by oversaturation of the corresponding hydroxides (*i.e.* gibbsite and ferrihydrite), which explained the low released concentrations observed (Figure 4-3). Experimental data showed that, for lower pH values, leached concentrations increase was more important for Fe than Al. Both increases were concomitant with montmorillonite partial dissolution but, since the considered montmorillonitic smectite did not contain Fe, it resulted in a great underestimation of Fe release. In the meantime, modelled Al concentrations were overestimated and presented a shape close to the one observed for Fe experimental concentrations evolutions at acidic pH. One might suppose here that the smectite occurring in LS should present a high rate of Al isomorphic substitutions by Fe (Sposito et al., 1999). This assumption would have to be considered to improve the poor fit obtained for these two elements (see Figure D-1 and Figure D-3). However, although tools are now available to obtain reliable thermodynamic constants for phyllosilicate minerals with particular compositions (Blanc et al., 2021), it could rapidly become time consuming. As it will be discussed in section 4.3.2.1, clay minerals did not seem to play a role in Se speciation and reactivity so that such an optimization of the geochemical model would not serve the purpose of the present paper. It was therefore chosen to stick with the above-mentioned montmorillonite.



### 4.3.2. Selenium speciation

This study couples direct assessments of Se presence and mobility in excavated materials with geochemical modelling in order to propose a fine description of Se repartition between different fractions, whose nature depends on each studied materials. The following paragraphs will therefore present results based on direct measurements and the associated limitations due to quantification limits issues. Then, exploitation of pH dependence leaching tests through the help of geochemical modelling will be presented and discussed with an emphasis on Se speciation consequences in terms of excavated materials management.

#### 4.3.2.1. Direct observations

Se total contents and leached concentrations during SBLT are presented for each sample in Table 4-4 and Table 4-5 respectively. Out of the five studied materials, LS was shown to have the larger amount of Se and the highest associated mobility. Nevertheless, it should be noted that Se total contents were only limited to values below  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  in all samples. Such low concentrations were in contrast with the high mobility observed, especially in LS, for which Se release during SBLT overpassed IWL threshold value by a factor 7 (and represented 15 % of total Se). Selenium leachability in the mainly carbonated samples was less concerning, with only a small overpass of IWL acceptance criteria in the case of CS.

Table 4-4: Se total contents measured by ICP-MS (after acid digestion) in LS, CS, MLS-A, MLS-B and TM

Excavated material	Se total content ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )
LS	4.2
CS	2.8
MLS-A	1.4
MLS-B	< 0.5
TM	1.2

Interestingly, both Se total content and release in TM was below expected values for this sample, which was composed of a mix between CS and MLS-A geological formations. This observation was already made for Mo in TM and was related to an impoverishment due to the specific treatment carried out after material excavation (Brandely et al., 2022). In particular, liming created disfavoring conditions for oxyanions retention due to pH increase (augmentation of the net negative charge, TE-bearing celestite dissolution...). Based on a 50:50 mix of CS and MLS-A, the impoverishment ratios<sup>2</sup> of Se and Mo after mud treatment were equal to 1.75 and 2.15 respectively. Although close, the smaller impoverishment

---

<sup>2</sup> Impoverishment ratios were calculated by dividing the expected TE total content for a 50:50 mix of CS and MLS-A by the actual value measured in TM by ICP-MS after acid digestion

ratio for Se could be linked with its better ability to be incorporated in ettringite structure compared to Mo (Cornelis et al., 2008a; Cornelis et al., 2008b). Oxyanions behavior during mud treatment should be carefully considered since there is a possibility of uncontrolled release during dehydration steps following liming. Indeed, waters exiting from muds filter presses could be significantly enriched in oxyanions especially if they are recycled several times in the same process (and therefore put in contact with a growing amount of naturally contaminated excavated materials).

*Table 4-5: Results of standardized batch leaching tests (NF EN 12457-2, 2002) carried out on LS, CS, MLS-A, MLS-B and TM. Results are only presented for pH and Se. For the latter, a percentage of extraction during leaching tests has been calculated from Se total contents. Values in bold are above the Inert Wastes Landfill (IWL) acceptance criteria (0.1 mg.kg<sup>-1</sup> for Se). QL : Quantification Limit.*

Parameter	QL	LS	CS	MLS-A	MLS-B	TM
Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	0.001	<b>0.7 ± 0.2</b>	<b>0.10 ± 0.01</b>	0.08 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.01
Se extracted (wt.%)	-	17 wt.%	3.6 wt.%	5.7 wt.%	> 6 wt.%	0.08 wt.%
pH	-	7.8 ± 0.2	8.8 ± 0.1	7.8 ± 0.2	8.8 ± 0.1	12.2 ± 0.1

EPMA carried out on LS, CS and MLS-A helped identifying potential Se-bearing phases as well as outlining issues linked with the low total content of Se. In LS, small framboidal pyrite grains were seen to carry substantial amounts of Se (*Figure 4-4a*), which was in direct agreement with previous works focused on Se occurrence in pyrite-rich clayey geological formations of Parisian basin (Gourcy et al., 2011). Quantification of such associations in LS showed a heterogeneous repartition of Se among pyrites with measurements as high as 10 g of Se per kg of pyrite and others grains completely depleted in Se. Same observations were made for CS with lower highest values of approximately 4 g of Se per kg of pyrite. In contrast, for MLS-A, measurements made on 9 different pyrite grains had not allowed Se quantification above the Detection Limit (DL). Nevertheless, associations between Se and pyrite in MLS-A were not ruled out given the heterogeneity observed in the other samples. In light of these observations and through the visual impression obtained during SEM analysis that pyrite grains were in minority, Se mobility in the studied samples might only be weakly impacted by pyrite dissolution. The impact of sulfide oxidation was seen to control Se concentrations in groundwater in contact with pyrite-rich rocks and soils such as clayey and marly geological formations from the Parisian basin (Gourcy et al., 2011), wastes rocks in coal mines areas (Lussier et al., 2003) or shales exposed to oxidizing conditions (Al Kuisi and Abdel-Fattah, 2010). On the other hand, although acknowledged, pyrite oxidation was only weakly involved in Se mobility from sedimentary rocks and soils presenting comparable Se (0.59 mg.kg<sup>-1</sup>) and pyrites (trace amounts) total contents (Tamoto et al., 2015).

For CS, no other Se-bearing phases than pyrite were identified among the mineral observed (calcite, dolomite, silicate and ilmenite). For MLS-A, consistent quantification of associations between Se and

celestite were acknowledged for 14 different measurements. Values suggested were close but almost systematically above the DL with a mean concentration of 0.3 gram of Se per kilogram of celestite. Tabelin et al., (2017) already pointed out the importance of evaporites salts in Se speciation and short-term mobility, especially in naturally contaminated excavated rocks and soils from marine origin.

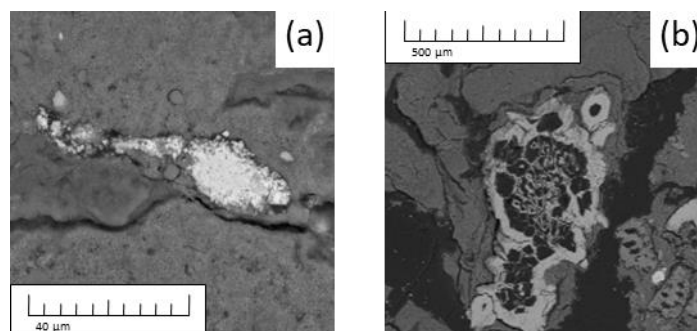


Figure 4-4: SEM images of a pyrite (a) and a natural iron (hydr-)oxide (b) observed in LS. EPMA measurements on these mineral phases have shown non-negligible Se concentrations.

In LS, natural iron (hydr-)oxides were assumed as a potential host for Se through heterogeneous associations (Figure 4-4b). Indeed, quantification was not reproducible with three out of the six analyzed oxides depleted in Se. Iron (hydr-)oxides are known as a sink for TE in natural rocks and soils (Schwertmann and Taylor, 1989). Se can be associated through precipitation, co-precipitation and/or adsorption phenomena (Meima and Comans, 1998b). Given the low concentrations involved, adsorption should be prioritized although it has been demonstrated that it could be difficult to decipher between surface precipitation and adsorption (Young, 2013). Finally, Se is known to interact with silicate minerals such as kaolinite, montmorillonite or illite (Goldberg and Glaubig, 1988; Goldberg, 2014). Nevertheless, it was not possible to identify clearly such associations with EPMA results. Se presence was suggested in 10 measurements spread through the polished section's but quantification was systematically below the DL so that further investigations should be performed.

#### 4.3.2.2. Modelling Se speciation

Se behavior during pH dependence leaching tests carried out on all samples was simulated in order to seek consistency between geochemical modelling and insights accumulated on Se speciation. Figure 4-5 presents experimental and modeled Se leached concentrations as a function of pH for all samples. Each pH dependency curves (on the left part of Figure 4-5) are given simultaneously with area plots of the estimated repartition of Se among the identified fractions (*i.e.* in solution, associated with a mineral phase, complexed at oxides surfaces or unreactive). Table 4-6 summarizes the quantity of Se added on each bearing mineral phases to obtain the leaching patterns presented in Figure 4-5.

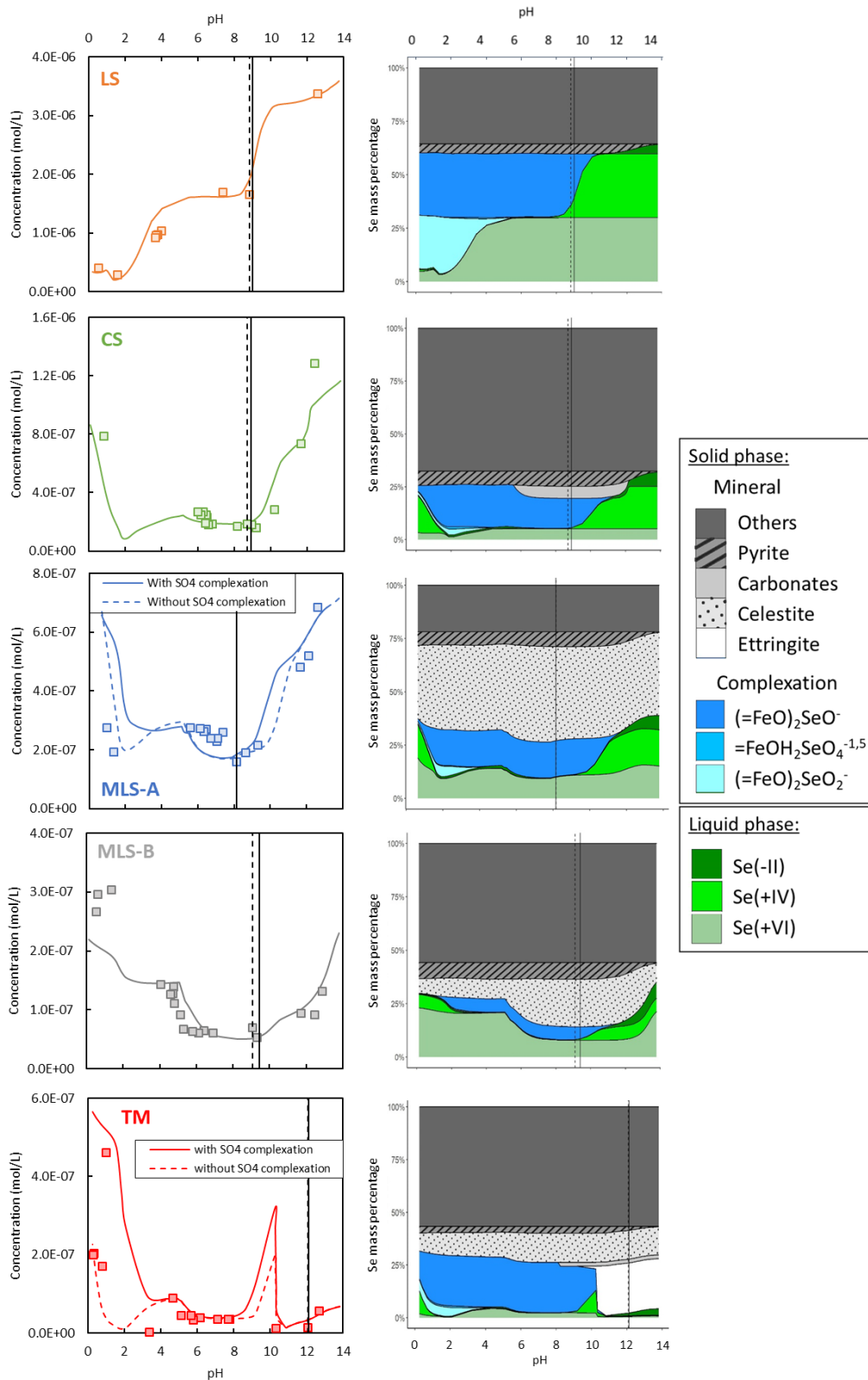


Figure 4-5: Experimental and modelling results of Se concentrations as a function of pH during pH dependence leaching tests for LS (a), CS (b), MLS-A (c), MLS-B (d) and TM (e). Marks and solid lines represent experimental and modelling data respectively. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively. For each pH dependency curve, a corresponding area plot representing Se repartition between solid and liquid phase is given below. For MLS-A and TM, the area plot corresponds to modelling results without taking into account  $SO_4^{2-}$  complexation at iron (hydr-)oxides surfaces (dashed curves). Mass balance has been made regarding the total Se concentrations measured by total content analysis for each sample

Table 4-6: Input Se concentrations in geochemical models incorporated either in bearing mineral phases or in solution (for further equilibration with available surface sites). Values are given in mg of Se per kg of material added on each bearing mineral phase in geochemical models for all samples. Values are given in mg of Se per g of mineral phase.

Mineral	LS	MLS-A	MLS-B	CS	TM
Celestite	-	0.66	0.12	-	0.15
Dolomite	-	-	-	0.17	0.02
Ettringite	-	-	-	-	0.29
Pyrite	0.2	0.1	0.1	0.2	0.04
Initial Se quantity in solution	2.53	0.36	0.06	0.54	0.008

#### *Clayey excavated materials*

The pH dependence leaching test carried out on LS suffered from the lack of experimental points (especially between pH = 4 and 7 and between pH = 9 and 12) due to the low buffer capacity occurring in this sample. Nevertheless, hypotheses taken into account for Se behavior modelling resulted in a good agreement between available experimental and modelled data. In the considered scenario, exchangeable Se was equally split between selenite and selenate, which were allowed to equilibrate with the hematite surface sites as defined in section 4.2.4.1. At natural batch pH (*i.e.* 8.8), most of leached Se was under  $Se_{VI}$  form, while  $Se_{IV}$  was suggested to be mainly complexed at natural hematite surfaces. The high mobility of Se in this sample should therefore be linked with the high proportion of exchangeable  $Se_{VI}$ , which was probably initially weakly adsorbed on components of the material (most likely natural iron (hydr-)oxides but possibly carbonates or silicates). The alkaline natural pH of LS was strongly disfavoring such weak complexations and contact with pure water was enough to cause the high Se release observed. As regularly observed in the literature (Goldberg and Glaubig, 1988; Loffredo et al., 2011), selenite seemed to be more strongly bound to iron (hydr-)oxides, even at pH values up to 10. Further additions of base were needed to release the extent of  $Se_{IV}$  still retained at hematite surfaces, which eventually allowed reaching the maximum Se leached concentration. This maximum was therefore almost exclusively related to initially adsorbed Se (except for a small fraction attributed to pyrite dissolution) and was consistent with the quantity of Se extracted using CBD solution (*Figure 4-1*). On the other side of the pH range, acid additions have resulted in a strong decrease of Se concentrations for pH values below 5. This was the result of the evolution of natural hematite surface sites charge, which became more and more positive as proton were introduced in excess (van der Sloot and Dijkstra, 2004). At pH < 2, Se was still mainly retained in solid phase given the low solubility of hematite (Stucki et al., 2012), which still provided a sufficient amount of reactive surface sites. Hence released concentrations were the smallest with a repartition mainly influenced by complexation phenomena and others unidentified associations, which were seen to remain stable over the whole pH range.

*Carbonated excavated materials*

As far as the mainly carbonated excavated materials (*i.e.* CS, MLS-A, MLS-B and TM) were concerned, hypotheses about Se speciation were also able to describe fairly its leaching behavior through the whole pH range. For all samples, Se was shown to be mainly unreactive under pH dependence leaching tests conditions. Indeed, in CS, MLS-B and TM, more than 50 % of total Se were assumed to be borne by unidentified mineral phases through stable associations. This quantity might have been overestimated in MLS-B since Se total content for mass balance calculation has been set to the ICP-MS quantification limit ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). In all cases, Se release at  $\text{pH}_{\text{nat}}$  was therefore relatively low, which was consistent with the corresponding mobilities observed in SBLT. Under such conditions, Se release was supposed to be almost exclusively influenced by the leaching of initially weakly adsorbed selenate, while the majority of Se was still in solid phase: either strongly retained at iron (hydr-)oxides surfaces (through complexation of selenite) or associated with the previously identified bearing mineral phases.

Se leaching patterns were close in both samples containing celestite (*i.e.* MLS-A and MLS-B). Considering a small amount of Se associated with celestite in the geochemical model (see *Table 4-6*) led to a fair representation of the observed correlations between Se, Sr and  $\text{SO}_4$  concentrations, which all showed a simultaneous increase at  $\text{pH} < 6$ . This was a confirmation of the important role played by celestite in oxyanions speciation and mobility in marly limestone samples already acknowledged for the case of Mo and Sb (Brandely et al., 2022). The leaching behavior of Se in CS was similar but, in the absence of celestite, concentrations evolutions were linked with carbonates (dolomite) dissolution, as they are known for their ability to scavenge TE (Cornelis et al., 2008b; Mhanna et al., 2021). For all samples, further additions of  $\text{HNO}_3$  creating more acidic conditions, triggered the apparition of complexes between selenate and iron (hydr-)oxides, which compensated Se release due to celestite and dolomite dissolutions. One has to note here that for the two materials showing the highest sulfates content (*i.e.* MLS-A and TM), selenate complexation was not suggested by modelling results unless ignoring sulfate complexation. This might be due to a weakness in surface complexation models as used here, which were unable to represent selenate/sulfate competition when high sulfate concentrations occurred. In all cases, selenate complexation led to a minima of Se mobility at  $\text{pH} = 2$  according to modelling results. Smaller pH values have systematically resulted in a new increase of Se concentrations because of progressive proton-induced dissolution of iron (hydr-)oxides.

On the other side of the pH range, base additions resulted in a systematic increase of Se released concentrations for all samples. This was the result of both dissolution of Se-bearing mineral phases (pyrite, dolomite and celestite) and release of initially adsorbed selenite. For TM, experimental data showed a significantly lower increase of Se leached concentration after base addition. In this material,

a strong pH increase was already induced by lime addition during mud treatment carried out after its excavation ( $\text{pH}_{\text{nat}} = 12.1$ ). As discussed in section 4.3.1.1, this treatment might have caused an impoverishment of total Se content, which was partially mitigated by incorporation in the freshly precipitated ettringite (Cornelis et al., 2008a; Cornelis et al., 2008b). Since further pH increase due to NaOH addition was not expected to dissolve ettringite (as confirmed by modelling results), Se was still mainly retained in the solid phase and the small release was due to partial dissolution of the remaining Se-bearing celestite and pyrite (Drapeau et al., 2021a). On the other hand, first acid addition (at  $\text{pH} = 10.3$ ) appeared to trigger ettringite dissolution leading to a significant release of the associated Se. Nevertheless, this rise was rapidly compensated by selenite complexation at iron (hydr-)oxides surfaces.

#### 4.4. Conclusion

This study was conducted to characterize different types of naturally contaminated rocks and soils excavated from Grand Paris Express construction sites. Standard batch leaching tests revealed that Se was more mobile in clayey formation from the Ypresian than in carbonated materials. Although iron sulfides were shown to be potential Se-bearing phases in the five samples, their contribution in the Se leaching patterns was limited. Each sample revealed specificities in Se speciation. The highest leachability recorded in clayey sample was attributed to the presence of a high proportion of exchangeable selenate, which was weakly adsorbed to hematite (although weak interactions with clays or carbonates may exist). Celestite and carbonates were found to play a strong role on pH-dependent Se leaching in two marly limestones samples (MLS-A and MLS-B) and in one calcareous sample (CS), respectively. Se speciation in the tunnel mud (TM) was found more complex because (i) the material was excavated at the interface between MLS-A and CS geological formations and (ii) it was treated onsite before sampling. The treatment included liming, which modified the mineralogical and chemical composition of the initial material. In particular, the resulting precipitation of ettringite was likely to retain part of the leachable Se. In addition, mass balance considerations suggested that a significant fraction of Se was removed from the TM material during the onsite treatment operations.

Regarding the disposal options of the excavated materials, the associations of Se with natural iron (hydr-)oxides by complexation of selenite was considered as the major issue in all samples. Indeed, the stability of the associations remains uncertain after disposal of the excavated materials. Results from this study revealed that pH increase would most likely induce the release of the naturally adsorbed Se. Such conditions might occur in field operations since rocks and soils are regularly treated with alkaline reagents (cements, hydraulic binders, lime...) to improve their physical properties (van der Sloot and Dijkstra, 2004). As shown specifically for TM, ettringite precipitation under alkaline conditions could retain a high fraction, but not all, of leached Se. However, pH should be maintained above 10 to guarantee ettringite stability and prevent Se release. This would demand regular amendments with alkaline materials since natural carbonation would otherwise reduce pH down to 8 (Dijkstra et al., 2019). Associations with other mineral phases (celestite, pyrite and carbonate minerals) might also result in further Se release because of pH decrease or increase. Finally; Se is a redox-sensitive element, whose speciation at iron (hydr-)oxides surfaces might be influenced by electron transfer mechanisms at the oxide/water interface (Charlet et al., 2007). Depending on the environmental conditions, either oxidation or reduction could occur resulting in either a weaker or a stronger adsorption of Se (Gruebel et al., 1995; Myneni et al., 1997). In the present study, Se oxidation states were considered independently so that complementary investigations would be needed to determine more specifically the role of redox on Se speciation and mobility.



## À retenir

---

La singularité des études présentées dans les Chapitres 3 et 4 provient principalement des faibles teneurs en ETM rencontrées qui compliquent l'identification des phases porteuses. Pour permettre une caractérisation de la spéciation malgré des quantités en ETM initialement faibles, nous avons couplé des analyses directes ayant servies à préciser la composition chimique et minéralogique des échantillons, avec des analyses indirectes. Ces dernières concernaient principalement des lixiviations avec dépendance au pH permettant de mettre en évidence des corrélations entre le relargage des éléments majeurs (suite à la dissolution d'une phase minérale) avec celui d'ETM pouvant être synonymes d'associations particulières. Néanmoins, l'exploitation de ce type de corrélation peut vite devenir subjective et l'utilisation de la modélisation géochimique permet de vérifier les hypothèses de spéciation.

La méthodologie de modélisation utilisée a permis **d'éditer des modèles géochimiques cohérents avec les analyses directes réalisées sur chaque échantillon et représentant efficacement le comportement des éléments majeurs** sur l'ensemble de la gamme de pH. La réactivité vis-à-vis des variations de pH des oxyanions étudiés (Mo, Se mais aussi Sb) a également été fidèlement représentée par le modèle. Leur spéciation aux pH naturels ( $pH_{nat}$ ) des terres étudiées montre des similitudes comme par exemple les phases minérales porteuses identifiées (*e.g.* **célestine, carbonates, pyrites, etc.**) pour chaque échantillon qui sont communes aux trois éléments étudiés. Des différences ont également été mises en évidence comme **la part plus importante de Se en association avec les (hydr-)oxydes naturels de Fe**. Ceci expliquerait en partie la plus faible mobilité du Se dans les échantillons carbonatés par rapport au Mo. La rétention de ce dernier par des mécanismes d'adsorption aux (hydr-)oxydes naturels de Fe ainsi qu'à d'autres composés minéraux (*e.g.* carbonates, silicates) serait moins forte que pour le Se (notamment aux  $pH_{nat}$ ) et donc rapidement rompue lors des essais de lixiviation normés utilisés pour l'acceptation des terres en ISDI selon la réglementation en vigueur.

Dans un contexte de gestion des terres excavées, nous avons confirmé **les fortes mobilités** empêchant le stockage de ces matériaux en ISDI. **La variabilité constatée de la spéciation du Mo et du Se en fonction de la formation géologique** d'origine de l'échantillon considéré complique nécessairement la prise de décision quant au devenir de chaque type de terre. En particulier, la considération de la stabilisation chimique pour réduire la mobilité du Mo et du Se devra passer par une étude de faisabilité sur chacune des formations géologiques concernées.



# Troisième Partie

---

Synthèse de l'étude laboratoire visant la sélection d'un agent stabilisant



## Préambule

---

Cette partie présente une étude charnière pour la thèse puisqu'elle exploite les résultats ayant abouti à la sélection d'un additif performant pour la stabilisation du Mo et du Se dans les terres excavées caractérisées dans la 2<sup>ème</sup> partie de ce manuscrit. Rédigé sous la forme d'un article scientifique proposé pour publication dans Journal of Hazardous Materials, l'unique chapitre de cette partie exploite les essais de stabilisation réalisés par le laboratoire central de Bouygues Travaux Publics. Plus de 45 formulations de stabilisants (additif seul ou combinaison d'additifs) ont été testées et pas moins de 500 essais de lixiviations normés (NF EN 12457-2, 2002) ont été réalisés. Ici, nous avons choisi de réduire l'exploitation des résultats à deux grandes familles de stabilisants à savoir **les stabilisants à base de composés métalliques** (oxydes métalliques et leurs précurseurs) et **les liants minéraux alcalins** (chaux, liants hydrauliques et ciments). Les tentatives de combinaison de plusieurs agents stabilisants n'ont pas montré de réel intérêt vis-à-vis de l'immobilisation du Mo et du Se et n'ont donc pas été inclus à la présente restitution de cette étude.

L'efficacité d'un additif donné sur un échantillon de terres excavées a été considérée au regard de sa **capacité à diminuer la mobilité du Mo et du Se sous les seuils d'acceptation en ISDI** (cf. section 1.2.2.1). L'impact sur la mobilité des anions fluorures (F<sup>-</sup>) et sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) est aussi discuté étant donné que des dépassements des seuils sont également constatés pour ces paramètres chimiques dans certaines formations géologiques. Le but de cette étude n'est pas de discerner précisément les mécanismes d'immobilisation du Mo et du Se associés à chaque type de stabilisant. Nous cherchons plutôt à **mettre en avant les critères objectifs ayant conduit à retenir un additif unique pour la suite de la thèse** et notamment pour l'étude sur la pérennité des mécanismes de stabilisation.



## CHAPITRE 5

---

### Influence of the composition of rocks and soils excavated from the Parisian basin on the performance of various stabilizing treatments aiming to reduce Selenium, Molybdenum, Sulfates and Fluorides mobility

**Maxime Brandely<sup>a,b,c</sup>, Samuel Coussy<sup>a</sup>, Denise Blanc-Biscarat<sup>b</sup>, Rémy Gourdon<sup>b</sup>, Gaëtan Blanck<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 3 av. C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

<sup>b</sup> Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 69621 Villeurbanne, France

<sup>c</sup> Bouygues Travaux Publics, 1 avenue Eugène Freyssinet, 78280 GUYANCOURT, France





## 5.1. Introduction

With the development of more than 200 km of train lines and 68 new train stations (SGP, 2019), the Grand Paris Express (GPE) project will drastically increase the production of excavated rocks and soils in Paris area. Objectives have been set to limit the landfilled proportions and promote the reuse of these materials, as long as regulatory constraints are respected. However, some geological formations from the Parisian basin present natural enrichments in Trace Elements (TE) such as Molybdenum (Mo) and Selenium (Se) and/or anions such as fluorides (F<sup>-</sup>) and sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Excavated materials transported outside of their construction site have to be considered as waste according to environmental regulations. Their reuse or disposal in one of the three main categories of waste landfills is based on their leaching behavior as stipulated by Annex II (OJEC, 2003) of the European Landfill Directive (OJEC, 1999). A non-published survey covering more than 900 boreholes from various geological formations was conducted in the early 2010s over the entire GPE territory. More than 2000 leaching tests were done on the whole set of collected samples and revealed that Mo, Se, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and F<sup>-</sup> measured concentrations were above Inert Waste Landfills (IWL) criteria in 15%, 6%, 40% and 9% of the leaching tests respectively. Although these results should be considered cautiously due to high disparities between geological formations, the survey suggested that important amounts of excavated rocks and soils from the GPE would need to be disposed of in suitable landfills at high costs.

Se and Mo enrichments have been reported in several geological formations of the Parisian basin (Gourcy et al., 2014; Carabrerizo et al., 2020; Diaz Casalles et al., 2021; Brandely et al., 2022). High Mo contents were mainly found in calcareous formations from the Lutetian (Eocene) in which exchangeable fractions could easily overpass 40 wt.% of total Mo content. In marly limestones where Mo was assumed to be mainly associated with celestite (SrSO<sub>4</sub>), leachable amounts were less important but still of concern regarding IWL threshold values. Although sharing similarities with Mo speciation in carbonated excavated materials, highly leachable Se in Parisian basin was rather observed in clayey rocks and soils from the Ypresian (Eocene inferior) (Vernoux et al., 1998). A previous work (results not shown) focusing on Se speciation in such geological formation suggested that complexation to natural iron (hydr-)oxides played a key role in its mobility over a wide pH range. Sulfates leaching from excavated rocks and soils can be explained by the presence of gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) at concentrations above 0.1 wt.%, which are likely to induce release above IWL acceptance criteria (Diaz Casalles et al., 2020). Finally, presence of fluorine has been less studied but preliminary measurements on GPE samples suggested leached concentrations above IWL threshold values for various geological formations with a particular concern regarding clayey rocks and soils from the Ypresian (SGP, 2017a). The observed high release of fluorides could be explained by fluorite (CaF<sub>2</sub>) dissolution or desorption from silicate minerals (Lions et al., 2016).

Stabilization has been widely studied as a potential *in situ* or *ex situ* technique to remediate contaminated soils. However, (oxy-)anions stabilization has received relatively little attention, except in the fields of drinking waters or wastewaters treatments (Mohapatra et al., 2009; Sandy and Disante, 2010; Runtti et al., 2018; Verbinen et al., 2013). In a recent review paper, Palansooriya et al. (2020) reported that among the few published articles considering specifically (oxy-)anions, most addressed the remediation of arsenic and chromates contaminated soils. Same observation could be made when focusing on field studies dealing about *in situ* stabilization of TE contaminated soils (Kumpiene et al., 2019). Sulfates and fluorides stabilization in soils was generally considered by the addition of alkaline materials (lime, hydraulic binders, cements...) through the incorporation and/or adsorption of the anions with the precipitated phases formed (Calcium Silicate Hydrate, CSH; ettringite...) (Kamei et al., 2015; Diaz Caselles et al., 2020). Alkaline reactants were also studied to stabilize Se and Mo in artificially contaminated materials (Moon et al., 2009; Diaz Caselles et al., 2021). Although retention of both oxyanions was reported, the stabilization efficacy could be limited because of competition phenomena (Cornelis et al., 2008a). Iron (hydr-)oxides are probably the most widely used stabilizing agents for TE contaminated soils. Interactions between iron (hydr-)oxides and Se or Mo are well documented through basic sorption studies with varying conditions (Goldberg et al., 1996; Goldberg S., 2010; Geng et al., 2013; Duc et al., 2006; Loffredo et al., 2011). This sorption capacity has been used in Mo/Se contaminated soils using both natural and synthetic oxides (amorphous or crystalline) or iron-based compounds such as iron sulfates ( $\text{FeSO}_4$ ) or zero valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) (Maning and Burau, 1995; Rashid et al., 2002; Mancini et al., 2020; Tian et al., 2020; Wang et al., 2021). In most cases, stabilization occurs through complexation and depends on environmental conditions and on iron (hydr-)oxides characteristics. Similar mechanisms are involved when using different kinds of metallic (hydr-)oxides such as Aluminum (Al) or Manganese (Mn) (Goldberg S., 2010; Loffredo et al., 2011). Other published studies showed that fluorides and sulfates also have affinities with metallic (hydr-)oxides (Bhatnagar et al., 2011; Essington and Stewart, 2018). Although other stabilizing agents could be mentioned, the present study focused on alkaline materials, which were widely investigated in soil treatment operations, and metallic-based compounds for their ease of provisioning and relative low-cost.

This paper aims to discuss the impact of these stabilizing agents on Mo, Se, sulfates and fluorides mobility in four excavated rocks and soils representative of GPE construction sites. Stabilization efficiency was assessed by comparison between results of standardized Batch Leaching Tests (SBLT) done on raw and stabilized samples. This experimental approach allowed us to evaluate the performance of the treatments over the short term and select the stabilizing agents likely to be further considered in long-term studies. Moreover, given the disparity of behavior and composition of

excavated materials, the influence of their characteristics on stabilization efficiency was investigated with a particular emphasize on initial leachable elements speciation.

## 5.2. Material and methods

### 5.2.1. Excavated rocks and soils

Four samples of excavated rocks were collected from GPE construction sites. Their main characteristics are gathered in Table 5-1 while their origins and natures are summarized below:

- A calcareous sample (CS) mainly composed of carbonates from the Eocene period (Lutetian inferior, (depth. 24 – 27 m) was collected by a mechanical excavator in Courbevoie (Hauts-de-Seine, France) in March 2018.
- A marly limestone samples (MLS-A) was extracted in Vitry-Sur-Seine (Val-de-Marne, France) in March 2018 and corresponded to sulfate rich carbonates from the Eocene period (Lutetian superior, depth. 13 – 14 m).
- A loamy sample (LS) was collected in Clamart (Hauts de Seine, France) in November 2018. It was mainly composed of clayey minerals from the Eocene period (Ypresian inferior, depth. c.a. 15 m).
- A Tunnel Muck sample (TM) was extracted by a tunnel-boring machine below the city of Vitry-sur-Seine (Val-de-Marne, France). Its digging horizon was at the border between CS and MLS-A geological formations (depth. 30 – 40 m). This material followed several steps of treatment carried out directly in a slurry treatment plan located on the construction site. In particular, lime was added to the slurry to facilitate subsequent de-watering operations.

### 5.2.2. Stabilizing reagents

The stabilizing reagents described below were used on two of the four samples to evaluate their ability to reduce Mo, Se and F<sup>-</sup> release in priority. CS and LS were chosen because preliminary leaching tests on raw materials showed the highest mobility for Mo and for Se and F<sup>-</sup> respectively. Then, a short-list of reagents was tested on the two others samples (MLS-A and TM) to assess the reproducibility of the stabilization on different geological formations containing high levels of sulfates. Table 5-2 presents a summary of all stabilizing treatments having been applied to each sample as long as the number of replicates involved.

The stabilizing reagents tested were either natural (hydr-)oxides : magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and manganite (MnO(OH)) or synthetic materials : Al hydroxides (Acros Organics, > 99 %), iron sulfates (FeSO<sub>4</sub>) (VWR, > 99 %) and Zero Valent Iron (Fe<sup>0</sup>) (VWR, > 98 %). Alkaline materials were also tested for stabilization. They were selected from the reagent materials classically used for soil treatments: lime (CaO), calcium sulfoaluminate clinker (CSA) and a hydraulic binder (PC/CaO) mainly composed of Portland Cement with high lime content (> 30 %).

Table 5-1: Overview of raw excavated materials main characteristics. A scale for (oxy-)anions mobility commonly observed in each sample is proposed based on Standardized Batch Leaching Tests results (NF EN 12457-2, 2002) : (-) weak mobility – leached concentrations systematically below IWL acceptance criteria; (+) slight mobility – leached concentrations occasionally over IWL acceptance criteria; (++) strong mobility – leached concentrations systematically above IWL acceptance criteria ; (+++) highly concerning mobility – leached concentrations leading to evacuation in more constraining waste landfills.  $pH_{nat}$  refers to the natural pH of soils

Sample	Geological formation	Excavation site	Main characteristics	(oxy-)anions mobility	Trace elements speciation
CS	Lutetian Limestone (Eocene, Lutetian inferior)	Courbevoie	Almost exclusively composed of carbonated minerals (mainly calcite)	Mo +++ Se + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - F <sup>-</sup> +	Mo mainly exchangeable and presenting associations with pyrites and carbonated minerals Se exchangeable fraction at $pH_{nat}$ only represent 5% of total Se
MLS-A	Lutetian Marly Limestones (Eocene, Lutetian superior)	Vitry-Sur-Seine	Mainly carbonated (calcite, dolomite) with high content of sulfates (gypsum, celestite)	Mo ++ Se + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +++ F <sup>-</sup> +	Mo and Se mainly associated with celestite TE exchangeable fractions represent 10 wt.% of total TE
LS	Ypresian Clays (Eocene, Ypresian inferior)	Clamart	Mainly composed of clay minerals (smectite and kalonite) Presence of natural oxides (Ti, Fe)	Mo - Se +++ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - F <sup>-</sup> +++	Mo almost exclusively insoluble Se mainly exchangeable with equal repartition between Se <sub>VI</sub> and Se <sub>IV</sub> , the former being retained at oxides surfaces at $pH_{nat}$
TM	Lutetian Limestone and Lutetian Marly Limestones	Vitry-Sur-Seine	Mainly carbonated (calcite, dolomite) Presence of sulfate (gypsum, celestite) Composition impacted by liming carried out after excavation (precipitation of ettringite, partial dissolution of celestite, Mo impoverishment)	Mo +++ Se - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ++ F <sup>-</sup> +	Mo highly exchangeable with small incorporation in ettringite and associations with celestite, carbonated minerals and pyrite Se mostly insoluble with similar associations

### 5.2.3. Stabilization protocol

Stabilization treatment was performed by mechanical mixing using cutting mixer during approximately 5 minutes. This duration was long enough to obtain a good homogeneity of the mixture except for LS where manual breaking of clayey blocks and a longer time of mechanical mixing were needed. The mass of stabilizing agent to add,  $m_{stab}$ , was calculated using equation [5.1] to obtain the targeted mass percentage (W):

$$m_{stab} = \frac{W \times (m_{sol} \times DMC)}{1 - W} \quad [5.1]$$

whith

- $m_{sol}$  the quantity of excavated material to stabilize,
- DMC the Dry Matter Content.

The curing period, which represents the time between stabilizing agent addition and Standardized Batch Leaching Tests (SBLT), was set to 5 days to account for the necessity of obtaining a fast immobilization of labile elements.

### 5.2.4. Standardized Batch leaching tests

SBLT were carried out on raw samples and on the mixtures obtained after the stabilization treatments according to NF EN 12457-2 protocol. Raw and treated samples were crushed (< 4 mm), dried (38 °C) and contacted with water at a liquid/solid ratio ( $R_{L/S}$ ) of 10 mL.g<sup>-1</sup> for 24 h in an end-to-end agitator. pH of the eluates was measured and supernatants were analyzed after centrifugation (30 min, 2000 g) and filtration (< 0.45 µm). Leached concentrations of Mo and Se were determined by ICP-MS while F<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were analyzed with potentiometric (NF T90-004, 2002) and spectrophotometric UV/vis (NF ISO 15923-1, 2014) detection respectively.

Table 5-2 : Summary of the treatment (stabilizing agent + dosage) tested for each excavated material. For each case, the number of replicates used is indicated. When a dash is mentioned, the corresponding treatment has not been tested.

Treatment	CS	LS	MLS-A	TM
Raw sample	9	7	6	6
Zero Valent Iron (Fe <sup>0</sup> )				
1 %	4	2	2	1
2 %	4	-	1	1
3 %	4	2	1	1
Iron sulfate (FeSO <sub>4</sub> )				
1 %	3	2	-	-
2 %	2	-	-	-
3 %	2	2	-	-
Aluminum hydroxide (Al(OH) <sub>3</sub> )				
1 %	2	2	1	1
2 %	2	-	-	1
3 %	4	2	-	1
Magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )				
1 %	2	2	2	-
2 %	2	-	2	-
3 %	2	2	-	-
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				
1 %	2	2	2	-
2 %	2	-	2	-
3 %	2	2	-	-
Manganite (MnOOH)				
1 %	2	2	2	-
2 %	2	-	2	-
3 %	2	2	-	-
4 %	1	-	-	-
Lime (CaO)				
1 %	2	-	-	1
2 %	-	2	1	1
4 %	2	2	1	1
Calcium Sulfoaluminate clinker (CSA)				
2 %	4	4	-	-
3 %	-	-	-	2
4 %	3	4	-	-
Portland cement + lime (PC/CaO)				
1 %	1	-	2	1
2 %	-	5	-	1
4 %	8	5	-	1

### 5.3. Results

Figure 5-1 to Figure 5-4 show SBLT results obtained for each excavated material, in the form of graphs plotting leached concentrations of monitored elements as a function of pH for raw and stabilized agents. Detailed analytical results on each stabilized sample are presented in Annex E (Table E-1 to Table E-4).

#### 5.3.1. Calcareous Sample

Se and more particularly Mo were released above Inert Wastes Landfill (IWL) threshold limits (0.5 and 0.1 mg.kg<sup>-1</sup> for Mo and Se respectively). Overall, their leached concentrations were modified in a similar manner by the different stabilizing agents, but some specificities were observed. First, Mo and Se leaching was strongly reduced by the treatment with Fe<sup>0</sup> (Figure 5-1a and b) down to leached concentrations almost systematically below IWL limits. The leaching of both elements was also strongly reduced by the treatment with FeSO<sub>4</sub>, below IWL limits using a 3 wt.% amendment ratio. The use of oxides as stabilizing agents was less effective. Fe oxides did not affect Mo mobility and seemed to enhance slightly Se release. The use of Al and Mn oxides allowed reducing Se leached concentrations below IWL limits in most of the SBLT carried out (Figure 5-1b). However, although also reduced, Mo leaching was still systematically above IWL acceptance criteria (Figure 5-1). The main difference between Se and Mo behavior in stabilized CS was observed when pH was increased. On one hand, Mo released concentrations were not significantly influenced by lime, CSA or PC/CaO additions (Figure 5-1a). On the other hand, Se leached concentrations were strongly pH dependent (Figure 5-1b). While the leached concentrations were higher from stabilized than raw samples at pH values between 9 and 11, the opposite was observed at pH > 11. Se mobility was even further reduced by a factor 2 and more at the highest pH values.

Fluorides mobility in the raw sample was slightly above IWL limit (10 mg.kg<sup>-1</sup>). Treatments with Fe<sup>0</sup> and Al oxides were found to reduce only slightly fluorides leaching, while a stronger decrease was observed with CSA material, which systematically led to leached concentrations below the Quantification Limit (QL; 5 mg.kg<sup>-1</sup>) (Figure 5-1c). Fluorides mobility was also significantly reduced with the use of PC/CaO and lime but only for pH values above 11 (as noticed for Se). This trend was also observed for sulfates stabilization (Figure 5-1d), which was only efficient using lime or PC/CaO at pH above 11.5. All other stabilizing agents were ineffective to reduce SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mobility, which remained close IWL limit (1 000 mg.kg<sup>-1</sup>). The use of sulfates bearing materials as stabilizing agents even resulted in a strong increase of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> release.



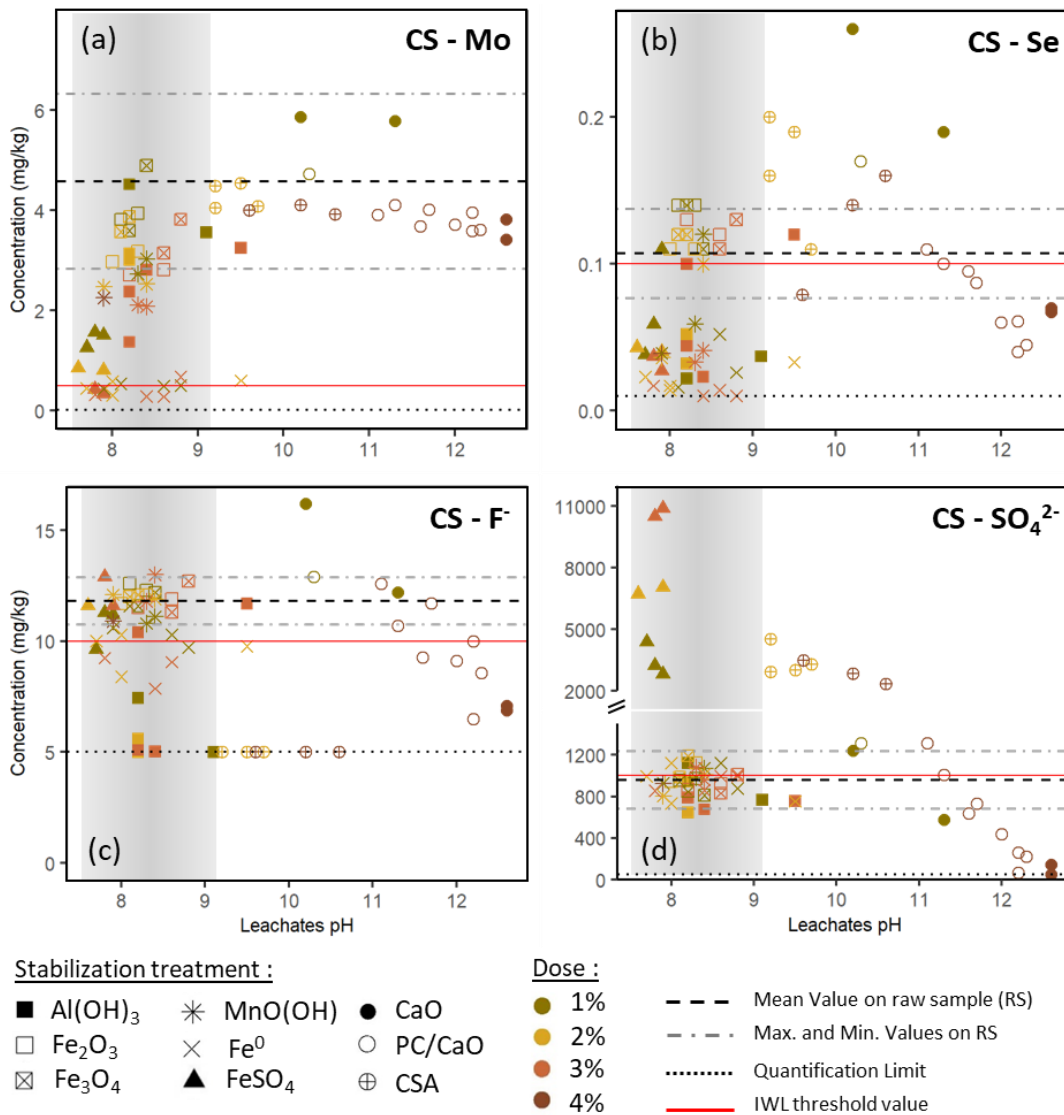


Figure 5-1 : Mo (a), Se (b), fluorides (c) and sulfates (d) concentrations in the leachates of standardized leaching tests as a function of pH and of the stabilizing treatment in CS. Vertical gray areas represent samples natural pH commonly observed. Dashed and dot dashed horizontal lines represent the mean value and the extrema values observed on raw sample. Red solid lines represent Inert Wastes Landfill (IWL) acceptance criteria and dotted lines the limit of quantification. Attention has to be paid on the gap in the y-axis of  $\text{CS-SO}_4^{2-}$  (d)

### 5.3.2. Loamy Sample

In LS,  $\text{Fe}^0$  reduced Se leaching only when used at concentrations of 3wt.% and more (Figure 5-2b). It was the only stabilizing agent to decrease leached concentrations below IWL limits. Using  $\text{FeSO}_4$  or ZVM reduced leaching only slightly, while metallic oxides did not affect significantly Se release (leached concentration between the mean and the maximum values observed in raw samples). With pH increase, Se release was further enhanced, especially when using small amounts of stabilizing agents (*i.e.* 2wt.% of lime, CSA or PC/CAO). For higher dosages (*i.e.* 4 wt.%), Se leaching concentrations were close to the mean value observed in raw sample, suggesting that the negative effect of pH increase was somehow compensated. Mo release from unstabilized LS was always below IWL limits and even

occasionally below QL. It can be noted that when using stabilizing agent having limited impact on pH (*i.e.*  $\text{Fe}^0$ , oxides,  $\text{FeSO}_4$ ...), the leached concentrations remained below the mean value observed in raw sample, while pH increase induced higher leached concentrations (Figure 5-2a). Fluorides were highly leachable in LS and most of the stabilizing agents used had little effect on their release (Figure 5-2c).  $\text{FeSO}_4$  and lime or PC/CaO at high dosages (with  $\text{pH} > 11$ ) divided by 2 fluorides leaching concentrations, which remained however above IWL limits.  $\text{Fe}^0$  addition was almost ineffective. When pH was buffered between  $\text{pH} = 9$  and 11 by addition of lime, CSA or PC/CaO, the trend was clearly an increase of fluorides leaching. Finally, LS was the only material for which sulfates leaching was not of concern given the absence of sulfated minerals in this sample (Figure 5-2d).

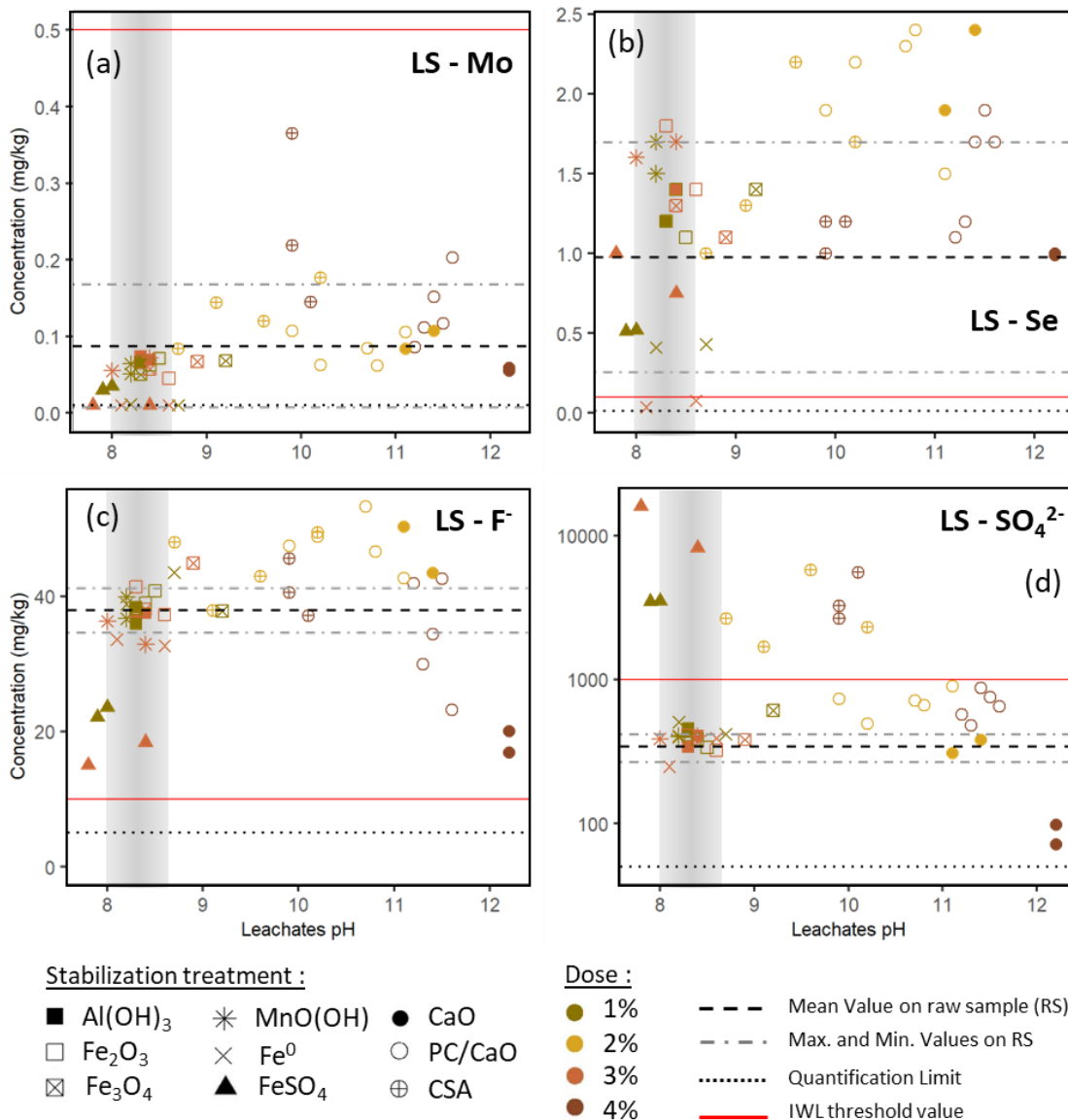


Figure 5-2 : Mo (a), Se (b), fluorides (c) and sulfates (d) concentrations in the leachates of standardized leaching tests as a function of pH and of the stabilizing treatment in LS. Vertical gray areas represent samples natural pH commonly observed. Dashed and dot dashed horizontal lines represent the mean value and the extrema values observed on raw sample. Red solid lines represent Inert Wastes Landfill (IWL) acceptance criteria and dotted lines the limit of quantification. Attention has to be paid on the logarithm scale for  $\text{LS-SO}_4^{2-}$  (d).

### 5.3.3. Marly Limestone Sample

Only six stabilizing agents were tested for MLS-A.  $\text{Fe}^0$  was found to reduce Mo leaching below IWL limits. Mn oxides also reduced Mo leaching but to concentrations close to the threshold value (Figure 5-3a). Other oxides (Al and Fe) did not have any effects. The increase of pH following the addition of lime or PC/CaO increased leached Mo concentrations by a factor 2 and more. The same effects were observed on Se leaching, excepted at high pH. Indeed, at  $\text{pH} > 10$ , Se leached concentrations remained below the mean value observed on raw sample and were not further increased as observed at pH between 9 and 10 (Figure 5-3b). Dosages of at least 2 wt.% of  $\text{Fe}^0$  were needed to reduce fluorides leached concentrations below (but close to) IWL limit (Figure 5-3c). Here again, oxides had no particular effects and pH between 9 and 10 led to further increase of  $\text{F}^-$  leaching. Sulfates were released in high concentrations from MLS-A mainly because of gypsum presence. A significant reduction of sulfates leaching was achieved only when using lime. The resulting leached concentrations were above IWL threshold value (Figure 5-3d) but below the threshold limit for Non Dangerous Wastes Landfill (NDWL) of  $3\,000\text{ mg.kg}^{-1}$ .

### 5.3.4. Tunnel Muck

Five stabilizing agents were tested on this sample ( $\text{Fe}^0$ , Al oxides, CSA, PC/CaO and lime). Although a small reduction of Mo and  $\text{F}^-$  leaching was observed with all the reagents, the effect was very low (Figure 5-4a and c). A more significant decrease was observed for sulfates leaching but leached concentrations remained above IWL limit. The efficiency of the stabilizing agents ranged as follows: CSA > Al oxides > lime = PC/CaO >  $\text{Fe}^0$  (Figure 5-4d).

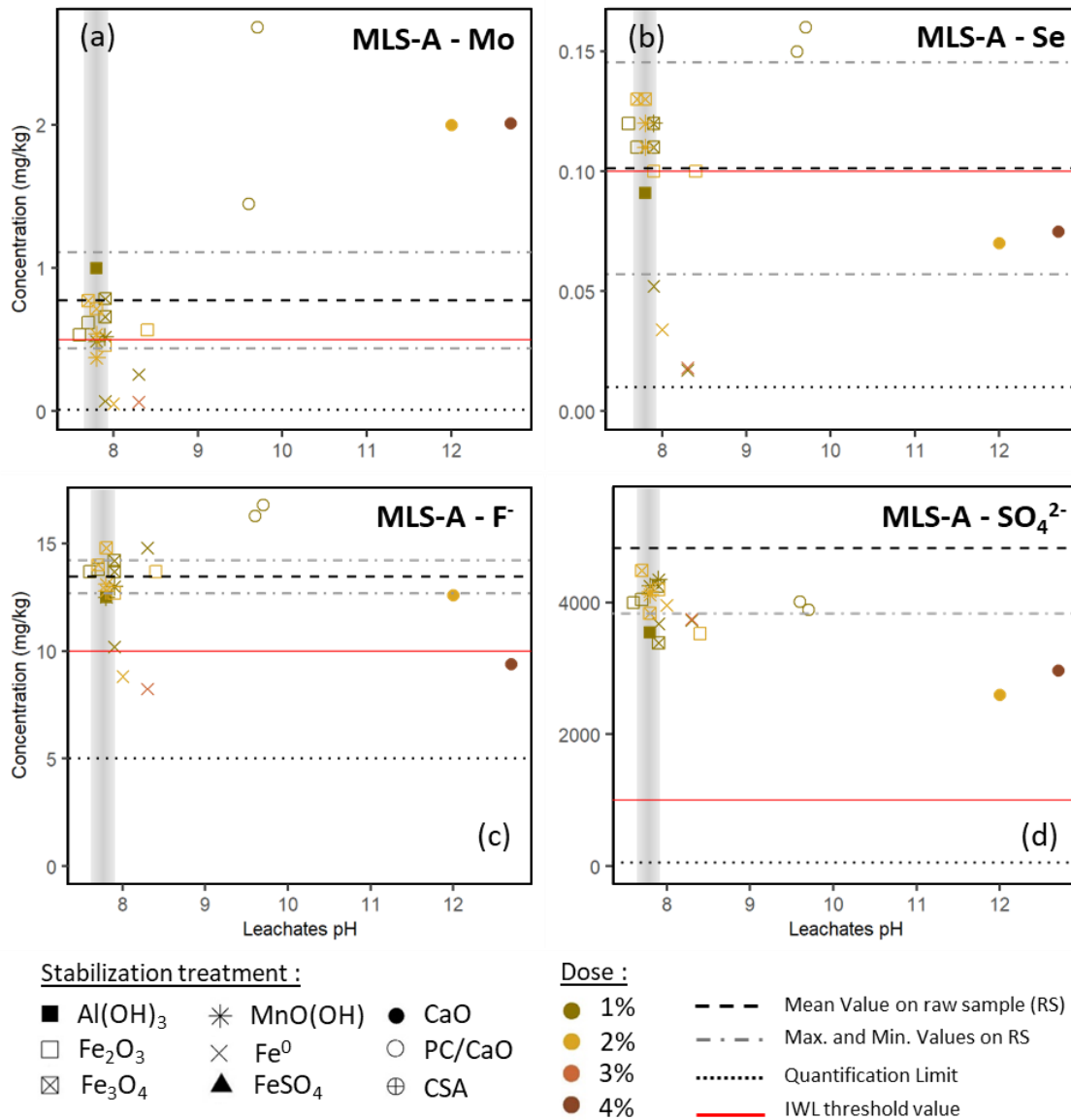


Figure 5-3 : Mo (a), Se (b), fluorides (c) and sulfates (d) concentrations in the leachates of standardized leaching tests as a function of pH and of the stabilizing treatment in MLS-A. Vertical gray areas represent samples natural pH commonly observed. Dashed and dot dashed horizontal lines represent the mean value and the extrema values observed on raw sample. Red solid lines represent Inert Wastes Landfill (IWL) acceptance criteria and dotted lines the limit of quantification.

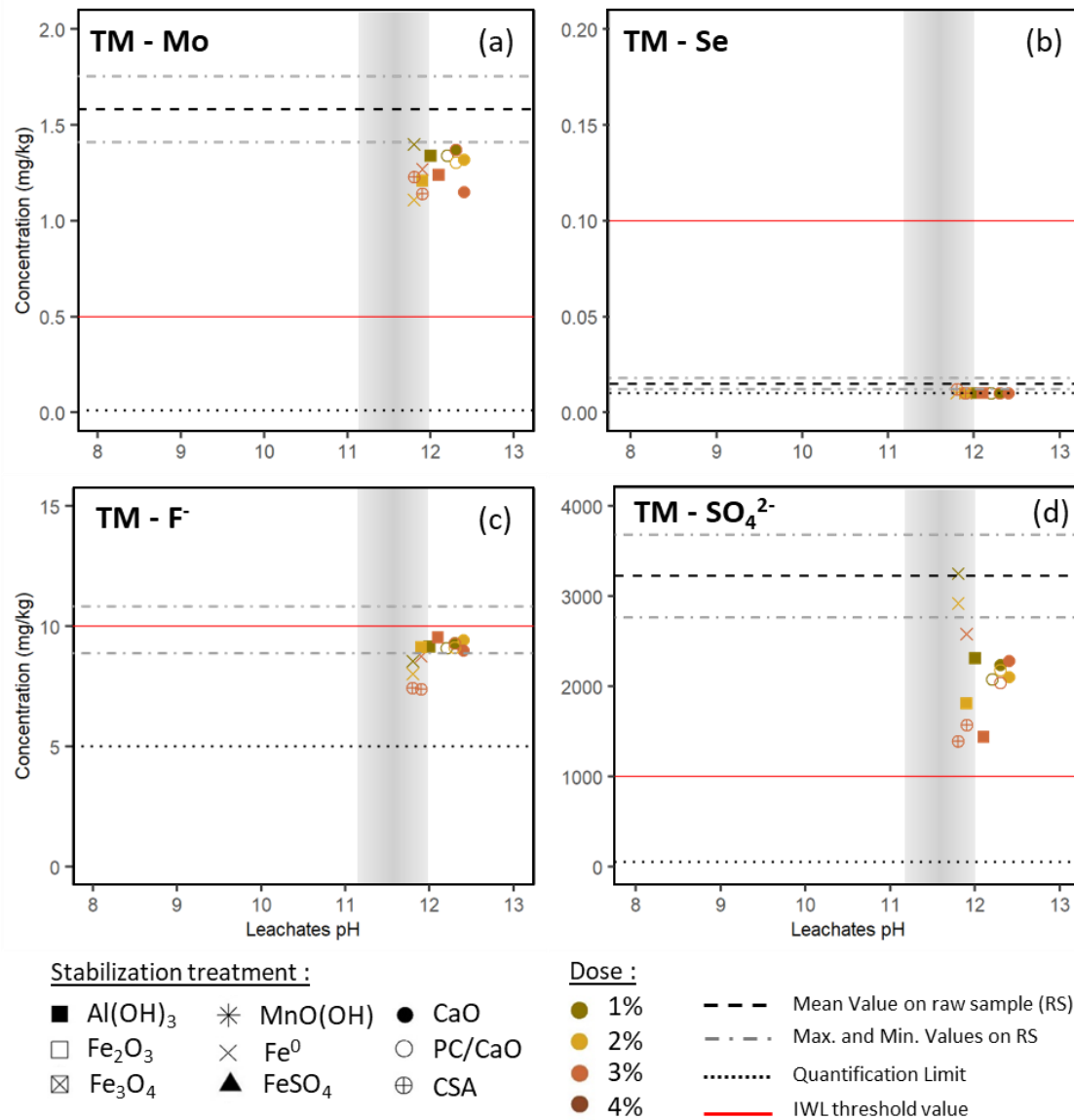


Figure 5-4 : Mo (a), Se (b), fluorides (c) and sulfates (d) concentrations in the leachates of standardized leaching tests as a function of pH and of the stabilizing treatment in TM. Vertical gray areas represent samples natural pH commonly observed. Dashed and dot dashed horizontal lines represent the mean value and the extrema values observed on raw sample. Red solid lines represent Inert Wastes Landfill (IWL) acceptance criteria and dotted lines the limit of quantification.

## 5.4. Discussion

### 5.4.1. Effect of Metal based reagents

The efficiency of metal oxides to reduce TE mobility strongly depends on parameters such as pH, oxides type and competition between ions (Komarek et al., 2013). Under oxic conditions, Mo and Se are likely to be found under their oxyanionic forms (molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; selenite  $\text{SeO}_3^{2-}$  and selenate  $\text{SeO}_4^{2-}$ ) (Smedley and Kinniburgh, 2017; Sharma et al., 2015). Complexation would then be favored at acidic pH, where oxides surface sites are mainly positively charged (Dzombak and Morel, 1990). Hence, the slight (CS, LS and MLS-A) to strong (TM) alkaline pH occurring in the studied excavated materials could explain why all (hydr-)oxides used here (Fe, Al or Mn) had only little impact on Mo and Se leaching behavior. Although sulfates were not expected to have a strong competitive effect on Mo adsorption at oxides surface sites (Xu et al., 2006), their presence at very high levels (especially in MLS-A) might have prevented TE immobilization by limiting the available number of surface sites. Competition for adsorption sites could also occur with (bi)-carbonate ions (van Geen et al., 1994) in the predominantly carbonated samples (CS and MLS-A). The use of iron oxides precursors ( $\text{Fe}^0$  and iron salts) led to a significant decrease of Mo and Se mobility in CS, MLS-A and LS whereas it was ineffective in the case of TM because of the high pH due to liming after material excavation. Oxidation of zero-valent iron along with  $\text{FeSO}_4$  decomposition were expected to produce amorphous iron (hydr-)oxides (Kumpiene et al., 2008). Using iron sulfates, precipitation would result in sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) production, which, although not having a significant impact on pH because of carbonates buffering capacity, would eventually enhance protonation of oxides surface sites. Hence, (oxy-)anions complexation might be favored compared to direct iron (hydr-)oxides amendments. In addition, it can be noted that, at a same dosage of stabilizing agent,  $\text{Fe}^0$  had the advantage to present a higher proportion of Fe compared to iron (hydr-)oxides or salts (Kumpiene et al., 2008). Hence, the sink for oxides precipitation was larger and would eventually lead to the creation of a more important number of surface reactive sites. Long-term efficacy of stabilization might also benefit from the fact that  $\text{Fe}^0$  oxidation was kinetically limited and fresh amorphous iron (hydr-)oxides would be produced over a longer period of time as compared to  $\text{FeSO}_4$  (Kumpiene et al., 2008). The higher efficacy of  $\text{Fe}^0$  or  $\text{FeSO}_4$  compared to iron oxides could also be linked to the formation of amorphous oxides such as ferrihydrite ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Indeed, such poorly crystalline mineral phases are known to have a larger specific surface area (Schwertzmann and Taylor, 1989), which is expected to favor complexation phenomena compared to crystalline iron oxides. Finally,  $\text{Fe}^0$  could both induce oxidation or reduction reactions through the release of Fe(II) species (Leupin and Hug, 2005; Tang et al., 2014). The significant Se immobilization observed in LS and CS with  $\text{Fe}^0$  amendments was not consistent with an oxidation path, which would disadvantage complexation at the excavated materials natural pH. Hence,  $\text{Fe}^0$  might be assumed to act as a reductant

and convert to some extent the highly leachable selenate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) ion into a selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) ion, which would be more likely to adsorb at alkaline pH (Balistreri and Chao, 1990). Se reduction is a stepwise reaction, which might eventually lead to the production of insoluble elemental selenium ( $\text{Se}_0$ ) and/or selenides ( $\text{Se}_{-II}$ ). However, this path was mostly acknowledged for Se removal from solutions during batch experiments (Yoon et al., 2015, Sandy and DiSante, 2010) and no evidences have been found in a context of low contaminated excavated materials stabilization.

Sulfates leaching was not significantly modified in CS and LS, where the sink of leachable sulfates was initially low. On the other hand, the leaching was more reduced in MLS-A, where sulfates were initially highly leachable. The stabilization effect remained however relatively low with leached concentrations from stabilized samples never lower than the lowest value observed on raw samples. These results suggested that sulfur total content (especially gypsum) in MLS-A was simply too high to be immobilized by complexation onto oxides surfaces using reasonable dosages (up to 3 wt.%) of metal-based reagents. Interestingly, it was observed that sulfates leaching was reduced in TM by the addition of Al (hydr-)oxides. Given the alkaline pH of this material, complexation was probably not the stabilizing mechanism, which more likely occurred through the precipitation of ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ). Indeed, the instability of Al (hydr-)oxides in pH regions over 10 would result in Al release (Kumpinene J., 2010). Yet, the presence of Al was the limiting factor for ettringite precipitation in TM since all other conditions were gathered (*i.e.* pH > 10 due to liming, available Ca due to carbonated minerals and liming and available sulfates due to gypsum and celestite) (Dou et al., 2017). Such mechanism was consistent with experimental observations since the highest dosage of Al oxides led to the lowest sulfates release.

Fluorides release was reduced by  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeSO}_4$  and Al (hydr-)oxides amendments in CS, and by  $\text{Fe}^0$  in MLS-A, which could probably be attributed to complexation under the slightly alkaline conditions observed (Mohapatra et al., 2009). Quantitatively, the additions of  $\text{Fe}^0$  and  $\text{FeSO}_4$  led to a higher stabilization of fluorides in LS as compared to CS. Since immobilization mechanisms were expected to be identical, this observation suggested different fluorides initial speciations in the samples, due to the different characteristics of the excavated materials. In LS, the presence of smectite in large amounts might be a sink for exchangeable fluorides, which are known to interact weakly with clay minerals surface sites (Pickering W.F., 1985). On the other hand, in carbonated materials such as CS, fluorides might rather be present as calcium fluorides ( $\text{CaF}_2$ ) which are poorly soluble under near-neutral conditions and low temperatures (Henry R.L., 2018). Therefore, the higher proportion of exchangeable fluorides in LS as compared to CS would explain their higher stabilization observed in LS by the addition of metal-based reagents.

Figure 5-5 allows a direct visualization of  $\text{Fe}^0$  impact on Mo, Se, F and  $\text{SO}_4^{2-}$  mobility as a function of the quantity added for each sample. The relative inefficiency acknowledged for sulfates and fluorides in all samples as long as for Mo in TM is confirmed here. One can see a difference between Mo stabilization in CS and MLS-A, which was significant with the smallest addition of  $\text{Fe}^0$  (1 wt.%), and Se stabilization in LS, for which a 3 wt.% amendment was necessary to reduce Se leaching below IWL acceptance criteria. This might be a consequence of the slightly different mechanisms mentioned before. The exchangeable Mo was expected to be present in a  $\text{MoO}_4^{2-}$  form easily adsorbed by the freshly formed iron (hydr-)oxydes. On the other hand, exchangeable Se in LS was expected to be split between its  $\text{SeO}_4^{2-}$  and  $\text{SeO}_3^{2-}$  forms. Hence, the adsorption through weak interactions of  $\text{SeO}_4^{2-}$  and/or its reduction into  $\text{SeO}_3^{2-}$  might have needed higher concentrations of  $\text{Fe}^0$ .

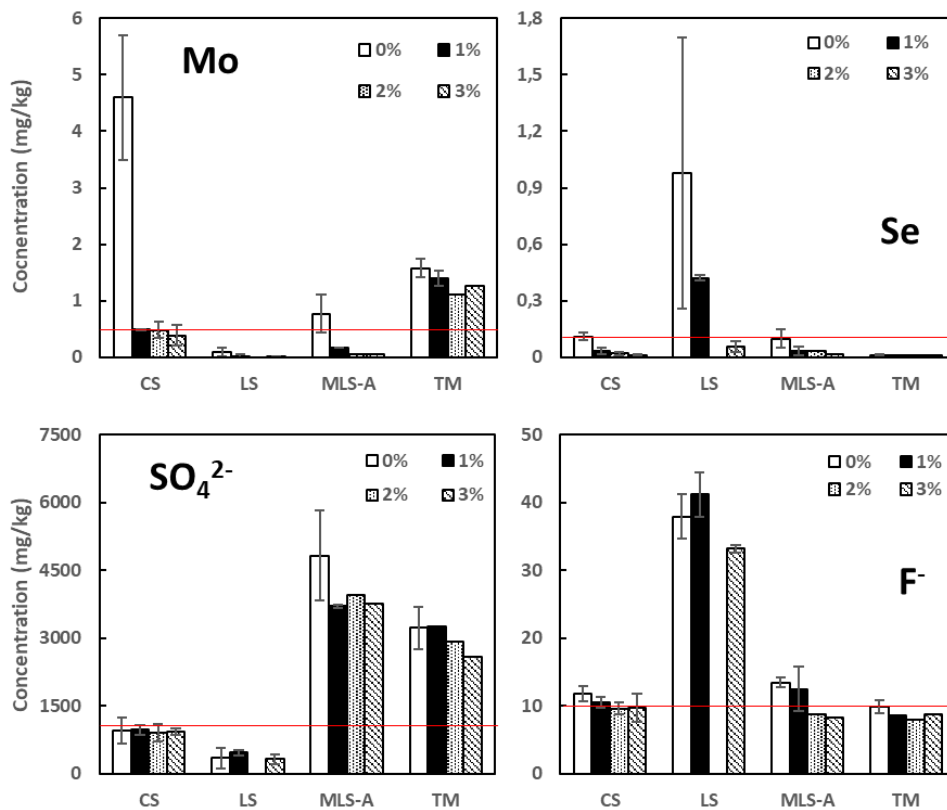


Figure 5-5 : Concentrations of Mo, Se, sulfates and fluorides in the leachates of batch leaching tests (NF EN 12457-2) as impacted by the percentage of Zero Valent Iron added in CS, LS, MLS-A and TM. If no bars are presented for a given percentage, then this percentage has not been tested for the sample concerned. Red horizontal lines refer to the IWL threshold value.



#### 5.4.2. Effects of alkaline reagents

The addition of PC/CaO and lime was observed to increase pH above 10 whereas CSA addition increased pH less strongly to values between 9 and 10. As a result, F<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> leaching was reduced here by alkaline reagents except for sulfates with CSA amendments. At pH above 11, where ettringite precipitation was favored, leached concentrations of sulfates were reduced below the lowest value observed on raw carbonated samples (CS, MLS-A and TM). In LS however, no significant decrease was observed in sulfates leached concentrations after lime or PC/CaO addition, suggesting that ettringite did not precipitate due to relative scarcity of sulfates. On the other hand, under the same conditions (pH > 11) a decrease of fluorides leaching was observed with all excavated materials, including LS. Although fluorides incorporation in ettringite was reported in some studies dealing with fluorides removal from water using wastes materials (Kamei et al., 2015), this phenomenon was unlikely to occur in LS. Thus, precipitation of calcium fluorides (CaF<sub>2</sub>) (Bathnagar et al., 2011) and/or interactions with CSH might rather be considered as the main stabilizing mechanisms. Under slightly lower pH values (between 9 and 10), higher fluorides leached concentrations were observed, probably due to the combined effect of a slight undersaturation of initial bearing minerals (fluorite) and unfavorable conditions for F<sup>-</sup> complexation. At such pH values, both effects were not compensated by F<sup>-</sup> incorporation in ettringite or adsorption onto CSH. Finally, one can note that the slurry treatment preceding TM sampling involved addition of lime so that ettringite precipitation might already have reached equilibrium. Hence, the use of lime as a stabilizing agent in TM induced only a small reduction of sulfates leaching. On the other hand, provisioning the system with Al (through sulfoaluminate CSA addition) further enhanced ettringite formation, leading to a slightly stronger stabilization (Figure 5-4c and d).

It has been reported that the stabilization of oxyanions can occur by substitution of sulfates by selenate and/or molybdate ions in ettringite structure during its precipitation (Cornelis et al., 2008a). Hence, Se and Mo concentrations would be expected to decrease with pH increase especially above 11. This phenomenon was observed here only in CS (Figure 5-1a and b), suggesting that in this sample both oxyanions were mainly exchangeable and readily available for incorporation into ettringite. Selenium was relatively more incorporated than Mo, which was consistent with the interaction preferences reviewed by Cornelis et al. (2008a). In MLS-A, Se was poorly affected while Mo concentrations in the leachates strongly increased with pH, which was radically different from the observations made on CS. This result may be attributed to the initial speciations of these elements in MLS-A, where celestite was the main Mo-bearing phase. In a previous work (Brandely et al., 2022), the authors observed that the addition of sodium hydroxide (NaOH) to MLS-A induced similar evolution patterns of Mo leached concentrations under alkaline pH. It was shown by geochemical modelling and Scanning Electron

Microscopy coupled with Electron Probe MicroAnalysis (SEM-EPMA) that the phenomenon was explained by the partial dissolution of celestite. Although celestite was suspected to bear a small quantity of selenium as well, Se exchangeable fraction was proportionally higher as compared to Mo. Since Se incorporation in ettringite was favored, it was considered that the mechanism of stabilization was compensated by celestite dissolution, resulting in the globally unchanged leached concentrations observed (Figure 5-3b). Finally, for LS, Mo and Se release was increased by the addition of alkaline materials, revealing their poor sorption onto natural oxides surface sites. Indeed, a previous study (results not shown) addressing Se speciation in LS had inferred that, at material natural pH, almost one third of total Se was retained through inner-sphere complexation of selenite onto natural iron oxides. Furthermore, since ettringite precipitation was unlikely to occur in this sample, no stabilizing effect of alkaline material was observed. Hence, even the highest dosage of lime tested here did not succeed to reduce significantly TE leaching.

## 5.5. Conclusion

Metal-based compounds and alkaline reagents were investigated for their capacity to reduce the leaching of anions and oxyanions (fluorides, sulfates, Mo and Se) from four types of rock materials excavated from the civil works operations of the Grand Paris Express (GPE) project. Results from standard leaching tests showed that none of the stabilizing agents tested were able to reduce simultaneously the leaching of all considered (oxy-)anions to comply with Inert Wastes Landfill threshold values. Nevertheless, Zero Valent Iron was identified as a promising reagent to control Mo and Se release through complexation onto oxides surfaces. A decrease of fluorides and sulfates leaching was also observed, but the stabilization effect was not sufficient when applied to the excavated materials with the highest initial leachability. Conversely, alkaline materials, particularly PC/CaO and lime, were found to reduce efficiently the leaching of sulfates and fluorides but were unsuccessful in TE stabilization due to pH increase. It was found in particular that alkaline reagents induced an undesirable increase of leaching when applied on TE-bearing celestite rich materials, due to SrSO<sub>4</sub> partial dissolution.

Overall, this study showed that the efficiency of stabilizing agents depended on the targeted element and its initial speciation in the excavated material. Consequently, the design of the proper conditions to implement stabilization treatments impose a good knowledge of (i) the composition and characteristics of the excavated materials, and (ii) the probable mechanisms of stabilization. The latter point was addressed here through the combination of experimental leaching assays and literature investigations. Finally, this work did not address long-term behavior of stabilized materials which is critical for stabilization to be used safely either in a context of storage or recycling. Hence, future studies should be focused on this particular issue.



## À retenir

---

Plusieurs enseignements issus de l'étude présentée en Chapitre 5 ont influencé la suite de cette thèse. Tout d'abord, en ce qui concerne le choix du stabilisant, il est apparu que l'ajout de  $\text{Fe}^0$  entraîne une réduction significative de la mobilité du Mo et du Se dans les terres excavées naturelles. Pour ces deux ETM, les seuils d'acceptation en ISDI ont été atteints avec des dosages de stabilisation variables selon les terres mais toujours inférieurs ou égaux à 3 wt.%. Ceci ainsi que le temps réduit nécessaire à l'obtention de l'effet stabilisant font de la stabilisation chimique un outil crédible pour obtenir le reclassement de terres naturelles initialement considérées comme non inertes. Il est toutefois important de préciser que certaines formations géologiques ont montré des dépassements des seuils ISDI pour les anions sulfates (Marnes et Caillasses et Calcaire Marneux) et fluorures (Argile Plastique) qui n'ont pas pu être contrôlés par l'ajout de stabilisant. Enfin, aucune stabilisation des oxyanions dans le marin de tunnelier (TM) n'a été obtenue en raison du traitement par chaulage effectué sur le site de son excavation. Ce traitement, bien que nécessaire à l'évacuation des boues, altère certaines des caractéristiques chimiques et minéralogiques des terres composant l'échantillon. En particulier, le pH fortement basique ( $\text{pH} > 12$ ) résultant est défavorable à la rétention d'espèces chargées négativement à la surface des (hydr-)oxydes de fer formés suite à l'oxydation du  $\text{Fe}^0$ . L'inefficacité des solutions de stabilisation testées sur ce type de terre nous a poussé à l'écarter de l'étude sur les mécanismes de stabilisation présentée en 4<sup>ème</sup> Partie.

De manière générale, il est apparu que l'efficacité de la stabilisation était fortement dépendante de l'élément considéré, de sa spéciation et des caractéristiques chimiques et minéralogiques de la terre. Par exemple, l'incapacité des matériaux alcalins à réduire la mobilité des oxyanions a été en partie reliée à la création de conditions défavorables à la rétention d'espèces chargées négativement. La caractérisation des terres brutes réalisée en 2<sup>ème</sup> Partie a permis d'ajouter à ce constat la possibilité d'une dissolution partielle de phases porteuses (*e.g.* célestine) pouvant aller jusqu'à entraîner une augmentation de la mobilité, soit l'effet inverse de celui désiré initialement.

Au vue de ces résultats, la suite de nos travaux s'est donc concentrée sur **l'utilisation du  $\text{Fe}^0$  comme agent stabilisant** avec pour objectif de déterminer **la nature et la pérennité des mécanismes physico-chimiques** à l'origine des changements de réactivité observés pour le Mo et le Se.



# Quatrième Partie

---

Identification des mécanismes d'immobilisation du Mo et du  
Se après stabilisation au fer zéro valent et étude du  
comportement sur le long terme





## Préambule

---

À l'heure actuelle, la législation française n'autorise le recours à la stabilisation que lorsque celle-ci est réalisée dans le but d'améliorer les caractéristiques géotechniques des terres (Hale et al., 2021). Dans une logique de stockage ou de revalorisation, **la stabilisation chimique ne peut donc pas être utilisée** sur des terres excavées naturelles **pour limiter le risque lié au relargage de contaminants**. Cependant cette solution pourrait permettre de désengorger les filières de stockage de déchets non-dangereux et dangereux voire même, à terme, d'étendre le champ des possibilités quant à la revalorisation de terres excavées présentant des enrichissements naturels en ETM. La partie précédente a permis de mettre en évidence l'efficacité du  $\text{Fe}^0$  pour diminuer la mobilité du Mo et du Se sur un panel varié de terres excavées issues des chantiers du GPE. Ce constat a été réalisé sur la base d'essais de lixiviation standardisés (NF EN 12457-2, 2002) qui caractérisent le relargage des ETM sur la seule base d'un contact solide/liquide. Néanmoins, dans le but de faire évoluer la considération de la stabilisation chimique, il est nécessaire de s'intéresser au **comportement des terres stabilisées sur le long terme** afin d'obtenir des **garanties sur la pérennité des mécanismes de stabilisation** (Coussy et al., 2014).

La 4<sup>ème</sup> Partie de ce manuscrit s'inscrit donc dans cet objectif. Pour cela, le Chapitre 6 est consacré à **l'identification des mécanismes de stabilisation** pouvant expliquer la diminution de la mobilité du Mo et du Se après ajout de  $\text{Fe}^0$  dans les terres excavées naturelles caractérisées en 2<sup>ème</sup> Partie. À l'image des Chapitres 3 et 4, la modélisation géochimique a été mobilisée pour tenter d'expliquer les différences de comportement du Mo et du Se au cours des lixiviations avec dépendance au pH sur les terres non stabilisées et stabilisées. Enfin, le Chapitre 7 exploite les résultats d'essais de vieillissement accéléré (soxhlet) pour évaluer **la résistance de la stabilisation à des conditions altérantes plus contraignantes** que celles obtenues au travers des expériences de lixiviation en batchs. La discussion est orientée sur la comparaison de la quantité d'ETM relarguée au cours des essais soxhlet réalisés sur les terres non stabilisées et stabilisées. De plus, **une modélisation hydrodispersive** permet de présenter **l'évolution de la qualité des eaux en aval d'une ISDI** accueillant des terres naturellement contaminées sans et avec stabilisation au  $\text{Fe}^0$  produisant un terme source extrait des essais de vieillissement accéléré.



## CHAPITRE 6

---

### Identification of Molybdenum and Selenium immobilization mechanisms in naturally contaminated excavated rocks and soils stabilized with zero valent iron

**Maxime Brandely<sup>a,b,c</sup>, Samuel Coussy<sup>a</sup>, Denise Blanc-Biscarat<sup>b</sup>, Rémy Gourdon<sup>b</sup>, Hicham Khodja<sup>d</sup>,**

<sup>a</sup>Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 69621 Villeurbanne, France

<sup>b</sup>Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 3 av. C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

<sup>c</sup>Bouygues Travaux Publics, 1 avenue Eugène Freyssinet, 78280 GUYANCOURT, France

<sup>d</sup>Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LEEL, 91191 Gif-sur-Yvette, France



## 6.1. Introduction

In the framework of ambitious public works project such as the Grand Paris Express (GPE), a growing interest has been put on Trace Elements (TE) fates after excavation of naturally contaminated rocks and soils. Indeed, their management fall under the restrictions fixed for waste materials by the European decision 2003/33/EC (OJEC, 2003), which regulates their storage in terms of leaching potentials rather than total contents. In GPE construction sites, a large amount of excavated materials was characterized by a relatively low TE total content but a high leaching potential (especially regarding Molybdenum, Mo and Selenium, Se), which rises specific environmental and economic issues associated with naturally contaminated materials. Environmental concerns mainly comes from the risk of groundwater contamination following TE release in a storage scenario, although uncertainties remained regarding the exact behavior of TE in naturally contaminated materials. To fill this scientific gap, studies have tried to discuss TE leachability by identifying their initial distribution in the host rocks for different types of naturally contaminated excavated rocks and soils (Tabellin et al., 2014). As far as the Parisian basin is concerned, a high diversity was acknowledged depending on the considered geological formation. Mo and Se releases were seen to be higher in carbonated and clayey rocks and soils respectively (Sterckeman et al., 2006; Cabrerizo et al., 2020; Diaz Caselles et al., 2021; Gourcy et al., 2011; Cary et al., 2014). Although specific associations with mineral phases (pyrites, carbonates, celestite...) were acknowledged, their dissolutions should not account for the easiest TE mobilization, which were more accurately linked to weak interactions with natural iron (hydr-)oxides, clayey fraction and/or carbonates (Brandley et al., 2022). The above-mentioned economic issues have to be related to the extra costs needed to evacuate naturally contaminated materials. Indeed, predicted costs linked with excavated rocks and soils management during GPE were calculated considering that a large amount of material would be evacuated in Inert Waste Landfill (IWL). However, operating kick-off of the project quickly showed that, depending on the construction site, a significant proportion of excavated materials might have to be evacuated in more restrictive (*i.e.* more expensive) landfills.

Because of its low cost, its rapidness and its ease of operation, chemical stabilization has been widely used to reduce toxic elements mobility in a large variety of context (Khalid et al., 2017, Beiyuan et al., 2016). The objective of chemical stabilization is to achieve the decrease of materials toxicity by trapping the contaminant in the solid bulk in a sustainable way (NF EN ISO 11074, 2015). The efficiency of the stabilization strongly depends on the physico-chemical mechanisms involved, which, in turn, depend on the type of contaminant, the selected stabilizing agent, the composition of the bulk material and the environmental conditions at which it will be exposed (Palansooriya et al., 2020). Overall, the choice of suitable stabilizing agents represents the most challenging step since almost each scenario is

specific and has to be considered through a case study. In a previous work (Chapitre 5<sup>3</sup>) testing the efficiency of different materials to reduce (oxy-)anions mobility in 4 types of excavated materials originated from GPE construction sites, zero valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) showed the most promising results to mitigate Mo and Se mobility based on standardized batch leaching tests (NF EN 12457-2, 2002).

$\text{Fe}^0$  based technologies have been widely used for on site or *ex situ* remediation of soils contaminated with inorganic toxic elements such as As, Cd, Cr, Cu, Pb or Zn (Houben et al., 2012; Kumpiene et al., 2006; Hartley et al., 2004; Tiberg et al., 2016; Mench et al., 2006). The observed mechanisms of stabilization involved mainly the high reactivity of  $\text{Fe}^0$  under most environmental conditions (Guan et al., 2015). Two major types of mechanisms were proposed: (i) stabilization using iron as a sorbent involving sorption and/or (co)-precipitation phenomena with freshly formed iron (hydr-)oxides, and (ii) reductive stabilization involving electrons coming from  $\text{Fe}^0$  oxidation to reduce contaminants into less mobile forms (Cundy et al., 2008). The two mechanisms may of course occur together. Regarding Mo or Se contamination, examples of soils treatment with  $\text{Fe}^0$  alone have not been reported yet. Recent studies rather focused on the use of enhanced materials such as biochar or polysulfide supported nanoscale  $\text{Fe}^0$  (Mandal et al., 2020; Wang et al., 2021). Nevertheless, the most common forms of Mo and Se under oxic environments, namely molybdate ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_{\text{VI}}$ ), selenate ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{Se}_{\text{VI}}$ ) and selenite ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{Se}_{\text{IV}}$ ), are known to interact strongly with iron (hydr-)oxides so that  $\text{Fe}^0$  addition have been efficiently used for wastewaters treatments (Vollprecht et al., 2019; Calugaru et al., 2021).

This article presents qualitative and quantitative evaluation of the efficiency of  $\text{Fe}^0$  addition for Mo and Se stabilization in four different excavated materials from the GPE construction sites. One of the specificity of the present study was the low total content of contaminants observed in all excavated materials ( $< 11 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Most published studies on the subject considered higher concentrations up to  $670 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Wang et al., 2021; Mancini et al., 2020; Mandal et al., 2020; Xie et al., 2015; Rashid et al., 2002). In a context of waste materials management, precise identification of physico-chemical mechanisms involved in TE immobilization will help consider stabilization as a viable solution to be incorporated in storage or recycling processes. To identify the mechanisms of Mo and Se immobilization and the behavior of  $\text{Fe}^0$  in the solid bulk, both direct and indirect observations were exploited. The latter were obtained by performing geochemical modelling of pH dependence leaching tests carried out on the samples spiked or not with  $\text{Fe}^0$  while the former involved powerful X-Ray analysis such as micro Proton Induced X-ray Emission ( $\mu\text{-PIXE}$ ) to circumvent detection limits issues related to the low levels of contamination.

---

<sup>3</sup> Les références aux Chapitres du présent manuscrit seront remplacées par des références aux articles correspondant dans la version à soumettre de chaque papier

## 6.2. Materials and methods

### 6.2.1. Samples

Four materials excavated from distinct geological formations of GPE construction sites were selected for the present study. A Calcareous Sample (CS) was collected in March 2018 during train station earthworks in Courbevoie (France). Almost exclusively composed of carbonated minerals, CS was originated from a geological formation of the Lutetian inferior (Eocene, depth 24 - 27 m). A Loamy Sample (LS) mainly composed of kaolinite and smectite-type minerals was excavated within a Ypresian inferior clayey formation (Eocene, depth *c.a.* 15 m) in Clamart (France), during metro station earthworks. Finally, two Marly Limestones were collected in Vitry-sur-Seine (France) either during train station earthworks (MLS-A) or during diaphragm walls construction (MLS-B). MLS-A was originated from a marly formation corresponding to Lutetian superior (Eocene, depth 13 - 14 m) while MLS-B was sampled within a deeper formation of the Montian (Paleocene, depth 12 - 13 m). Although sharing similarities, MLS-A and MLS-B mineralogical compositions mainly differ through the higher total content of sulfates occurring in MLS-A (especially celestite,  $\text{SrSO}_4$ ).

As it will be used to feed the discussion of the present paper, Mo and Se total contents are reminded in Table 6-1 while the main mineral phases composing each excavated materials are given in Annex B (Tableau B-1). For more complete and precise information about the global composition of these materials as well as Mo and Se speciation, the reader can refer to previous works (Brandely et al., 2022; Chapitre 4<sup>3</sup>).

Table 6-1 : Mo and Se total contents in CS, LS, MLS-A and MLS-B as measured by ICP-MS (after acid mineralization)

	CS	LS	MLS-A	MLS-B
Mo ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	10.9	1.6	7.2	2.0
Se ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	2.8	4.2	1.4	< 0.5

### 6.2.2. Chemical stabilization

As mentioned in section 6.1, a previous work (Chapitre 5<sup>3</sup>) has shown that zero valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) was efficient to reduce Mo and Se mobility in CS, MLS-A and LS (*i.e.* three out of the four samples considered in this study). The quantity of stabilizing agent needed to reach IWL acceptance criteria was also determined during this preliminary work and differed depending on the considered material as presented in Table 6-2. The  $\text{Fe}^0$  used as stabilizing agent in this study was provided by VWR (> 98 %). A X-Ray Diffraction (XRD) qualitative analysis of the dried (38 °C) and micronized (20  $\mu\text{m}$ ) commercial  $\text{Fe}^0$  was made using a Bruker D8 Advance Da Vinci diffractometer equipped with a Cu  $\text{K}\alpha$  radiation tube

at a scanning speed of  $0.03^{\circ}2\theta.s^{-1}$ . The diffractogram pattern presented in Annex F (Figure F-1) shows the almost exclusive presence of native Fe.

Table 6-2: Stabilization dose used for each sample considered in the present study based on a preliminary work showing Fe<sup>0</sup> efficiency to reduce Mo and Se leaching below IWL acceptance criteria

Excavated material	CS	LS	MLS-A	MLS-B
Stabilization dose of Fe <sup>0</sup>	3 wt.%	3 wt.%	1 wt.%	1 wt.%

Chemical stabilization was realized using a cutting mixer to ensure mechanical mixing for a short duration of approximately 5 minutes. Occasionally, and especially for the clayey material (LS), longer mixing time and manual breaking of clayey blocks were needed to reach a good homogeneity of the mixture. Before adding Fe<sup>0</sup>, a quantity of deionized water was added to reach an optimal water content (*i.e.* the one giving the highest dry bulk density). The mass of Fe<sup>0</sup> to add ( $m$ ) in order to reach the desired mass percentage ( $W$ ) was then calculated using:

$$m = \frac{W \times (M \times DMC)}{1 - W} \quad [6.1]$$

With  $M$  the mass of material and  $DMC$  the Dry Matter Content.

### 6.2.3. pH dependence leaching tests

pH dependence leaching tests protocol was adapted from the standard (NF EN 14429, 2015) and other references (Coussy et al., 2011; Drapeau C., 2018). It was applied on both raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized samples. A preliminary titration was carried out on raw materials to detect the main buffer area and to frame the maximum concentration of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and sodium hydroxide (NaOH) to add in order to cover the whole pH range. From these results, solutions with varying concentrations of HNO<sub>3</sub> or NaOH were prepared and used to recover previously dried (< 38 °C) and crushed (< 1 mm) solid samples with a Liquid/Solid ratio of 10 L.kg<sup>-1</sup>. The number of solution used varied from one material to another but at least 20 % were realized in duplicates to ensure the reproducibility of the experiment. Leaching tests were carried out in plastic bottles during 72 h with an agitation (60 rpm) ensured by an end-to-end agitator. The trial duration was also fixed by a preliminary study investigating pH variations after different agitation time. Three days of agitation were needed to obtain stability in pH measurements (variations below 0.1 pH unit) inferring that a steady state was reached. At the end of agitation, supernatants were first recovered by centrifugation (3 000 g, 10 min) and then filtrated (< 0.45 μm) before analysis. Major elements concentrations were analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with a Jobin Yvon Ultima 2 instrument (NF EN ISO 11885, 2009). Mo and Se concentrations were measured by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry



(ICP-MS) using a THERMO X Series II instrument according to (NF EN ISO 17294-2, 2016). Anions (Chlorides - Cl<sup>-</sup>, Fluorides - F<sup>-</sup> and sulfates - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) were analyzed by ionic chromatography (DIONEX).

#### 6.2.4. Geochemical Modelling

##### 6.2.4.1. General considerations for mineralogical assemblage modelling

The geochemical model was supported by the PHREEQC software (version 3.5.0.14000; Parkhurst and Appelo, 2013) fed up by the thermodynamic database Thermochimie (Giffaut et al., 2014). The database was occasionally modified by adding lacking mineral phases or implementing complexation reactions to be used by the surface complexation model described below. The modelling methodology employed to represent the global mineralogical assemblage reactivity during pH dependence tests was already described and used in previous works aiming the characterization of each studied material without any stabilization treatment (Brandely et al., 2022). The objective of the present study was to use geochemical models developed for raw materials to describe the reactivity of Fe<sup>0</sup>-stabilized materials towards pH variations with a particular emphasize on Mo and Se behavior. Briefly, initial models were decomposed in several parts to represent fairly the mineralogical assemblage of each raw material. The solid bulk was considered through a mix of mineral phases, some were expected to react until reaching thermodynamic equilibrium within the time of the leaching test (*i.e.* carbonates, gypsum) while others (*i.e.* silicate, sulfides, celestite, iron oxides) dissolution and precipitation were kinetically limited by a time and pH dependent rate law following the approach of Marty et al. (2015). Moreover, mineral phases (*e.g.* ettringite, strontianite, brucite, and ferrihydrite) were allowed to precipitate during the batch leaching tests to represent particular features of major elements leaching patterns. The initial quantity of all mineral phase considered in each material are given in Annex F (Table F-1) and compared with the quantity suggested by XRD analysis. The dissociation reactions considered for each mineral phases as well as the associated thermodynamic constants are also presented in Annex A (Tableau A-2).

A reactive surface was defined to account for complexation phenomena, which were shown to have a significant influence on major and trace element behavior. Complexation was only considered at metallic (hydr-)oxides surfaces since all samples were largely depleted in organic matter. Here, it has been chosen to consider only one mineral phase per material as a surrogate for the whole pool of metallic (hydr-)oxides likely to be involved in complexation reactions. In the mainly carbonated samples (CS, MLS-A and MLS-B), natural iron (hydr-)oxides were not detected by XRD so that a fixed quantity of goethite (FeOOH) was considered to host the reactive surface sites (*i.e.* equivalent to 25 wt.% of total Fe). For LS, a non-negligible amount of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was detected by XRD and therefore implemented in the complexation model. In all cases, the number of available reactive

surface sites varied along with precipitation and dissolution of the corresponding iron (hydr-)oxide. The formalism of the complexation model depended on the studied trace element. For Mo, the Generalized Two Layered Model (Dzombak and Morel, 1990) was used for its convenience of parametrization while, for Se, the Charge Distribution MultiSite Complexation (CD-MUSIC) model (Hiemstra and van Riemsdijk, 1996) was preferred given its ability to consider bidentate complexes and to differ between inner and outer sphere complexes. For GTLM, main characteristics of surface sites were fixed in agreement with the parameters specified by Dzombak and Morel (1990) for goethite in GTLM. Two types of reactive surface sites (Hfo\_s and Hfo\_w) were defined with surface sites densities of 0.005 mol.mol of Fe<sup>-1</sup> and 0.2 mol.mol of Fe<sup>-1</sup> respectively. Specific surface area varied depending on the iron (hydr-)oxide considered (Table 6-3). For CD-MUSIC, surface sites characteristics were taken from iron (hydr-)oxides crystallographic structures as proposed by Hiemstra and van Riemsdijk (1996) for goethite, Yue et al. (2020) for hematite and Gustafsson and Tiberg (2015) for ferrihydrite (Table 6-3). Complexation reactions were considered regarding both TE (Mo and Se) and potentially competing major elements. The associated thermodynamic data are presented in Annex A (Tableau A-3 for CD-MUSIC and Tableau A-4 for GTLM).

Table 6-3: Surface sites properties used in the present study for CD-MUSIC modeling. <sup>a</sup>Hiemstra and van Riemsdijk (1996); <sup>b</sup>Yue et al. (2020); <sup>c</sup>Gustafsson and Toberg (2015). Values of specific surface area were also applied to surface complexation modelling using the GTLM.

	Goethite <sup>a</sup>	Hematite <sup>b</sup>	Ferrihydrite <sup>c</sup>
Singly coordinated site density (sites.nm <sup>-2</sup> )	3.45	10.11	6.25
Triply coordinated site density (sites.nm <sup>-2</sup> )	2.7	1,5	1.55
Inner-Layer capacitance (F.m <sup>-2</sup> )	0.9	1.1	1.15
Outer-Layer capacitance (F.m <sup>-2</sup> )	0.9	1.1	0.9
Specific Surface Area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	100	12	650
pH <sub>PZC</sub>	9	9,3	8.1
Excavated materials	Natural oxides and oxidation products in raw and Fe <sup>0</sup> -stabilized CS, MLS-A, MLS-B	Natural oxides in raw and Fe <sup>0</sup> -stabilized LS	Oxidation product in Fe <sup>0</sup> -stabilized LS

Finally, Mo and Se were incorporated to the model in two different ways. First, depending on the considered material, identified mineral phases (*i.e.* pyrite, dolomite and celestite) were considered to bear a substantial quantity of Mo and/or Se as presented in Annex F (Table F-2). Then, an exchangeable quantity was directly implemented in the liquid phase and allowed to equilibrate with the available surface sites. For Mo the exchangeable quantity was set equal to the concentration released at materials natural pH (pH<sub>nat</sub>) while for Se, concentration released at alkaline pH was considered. This difference could be explained by the fact that, Mo initial distribution is mainly controlled by

incorporation in mineral phases (carbonates, celestite...), whose partial dissolution would contribute largely to the measured concentrations at alkaline pH. Thus, taking into account concentrations released at  $pH_{nat}$  for such materials will prevent from overestimating the exchangeable fraction of Mo allowed to equilibrate with available reactive surface sites. On the contrary, Se reactivity was suggested to be highly impacted by complexation at iron natural (hydr-)oxides surface even at the natural pH of the material. Furthermore, since Se is a redox sensitive element and given the slow kinetics of redox reactions (Bonhoure et al., 2006), it was chosen to make Se aqueous species independent regarding redox reactions following the approach of Cornelis et al. (2008b). As such, initial exchangeable Se quantity was split between  $Se^{VI}$  (concentration released at  $pH_{nat}$ ) and  $Se^{IV}$  (difference between concentration released at alkaline pH and the one released at  $pH_{nat}$ ).

#### 6.2.4.2. Modelling $Fe^0$ stabilized materials

Based on the here-above described geochemical models applied to raw materials,  $Fe^0$ -stabilization was simulated by adding iron (hydr-)oxides consistently with the actual mass of  $Fe^0$  used during stabilization protocols. Occasionally, minor adjustments of geochemical models were performed to describe small deviations between experimental observations made on raw and on  $Fe^0$ -stabilized materials. Among these adjustments, one can note that initial carbonates quantity were slightly modified in  $Fe^0$ -stabilized CS and MLS-A to account for discrepancies in the pH buffer plateau length or that a small quantity of nontronite-like mineral was considered in  $Fe^0$ -stabilized LS. All these differences are summarized in Annex F (Table F-1). Finally, unlike most major elements, Mo and Se concentrations were deeply impacted by stabilization so that geochemical models had to account for potentially immobilizing mechanisms. Precipitation and surface complexation were considered in this study. The main features of modelling scenarios developed to represent Mo and Se reactivity during pH dependence leaching tests are presented in Table 6-4 and Table 6-5 respectively.

Table 6-4: The modelling scenarios used to represent Mo reactivity in raw (Case 1) and  $Fe^0$ -stabilized (Case 2 and 3) materials. <sup>a</sup>Gustafsson (2003); <sup>b</sup>Dzombak and Morel (1990); <sup>c</sup>Kinniburgh and Cooper (2011);

	Case 1	Case 2	Case 3
Sample	Raw sample	$Fe^0$ -stabilized sample	$Fe^0$ -stabilized sample
Modelling $Fe^0$ addition	-	$Fe^0$ converted into Fe (hydr-)oxides	$Fe^0$ converted into Fe (hydr-)oxides
Surface complexation	Generalized Two Layer Model (GTLM) <sup>a</sup>		
Mo surface species	Non-protonated <sup>b</sup> : $\equiv Hfo\_OHMoO_4^{2-}$ Bi-protonated <sup>b</sup> : $Hfo\_OMo(OH)_5$	Non-protonated <sup>b</sup> : $\equiv Hfo\_OHMoO_4^{2-}$ Bi-protonated <sup>b</sup> : Mono-protonated <sup>a</sup> : $\equiv Hfo\_wMoO_4^2$	Non-protonated <sup>b</sup> : $\equiv Hfo\_OHMoO_4^{2-}$ Bi-protonated <sup>b</sup> : Mono-protonated <sup>a</sup> : $\equiv Hfo\_wMoO_4^2$ with <b>optimization</b> of the <b>formation constants</b> using Phreeplot software <sup>c</sup>
Precipitation	Control of the saturation ratio of ferromolybdate minerals: $FeMoO_4$ and $Fe_2(MoO_4)_3$		

Table 6-5: The modelling scenarios used to represent Se reactivity in raw (Case 1) and Fe<sup>0</sup>-stabilized (Case 2 and 3) materials. <sup>a</sup>Hiemstra and van Riemsdijk, 1996); <sup>b</sup>Yue et al. (2020); <sup>c</sup>Kersten and Vlasova (2013)

	Case 4	Case 5	Case 6
Sample	Raw sample	Fe <sup>0</sup> -stabilized sample	Fe <sup>0</sup> -stabilized sample
Modelling Fe <sup>0</sup> addition	-	Fe <sup>0</sup> converted into Fe (hydr-)oxides	Fe <sup>0</sup> converted into Fe (hydr-)oxides
Surface complexation	<i>Charge Distribution Multi Sites Complexation (CD-MUSIC)<sup>a</sup></i>		
Se surface species	<b>Se<sub>IV</sub></b> Inner sphere complex bidentate binuclear <sup>b</sup> : ≡(FeO) <sub>2</sub> SeO <sup>-</sup> <b>Se<sub>VI</sub></b> Inner sphere complex bidentate <sup>c</sup> : ≡(FeO) <sub>2</sub> SeO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Outer sphere complex monodentate <sup>c</sup> : ≡FeOH <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> <sup>-1,5</sup>		
Major anions competing for complexation	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> and CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> and CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<b>Only CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>
Precipitation	Control of the saturation ratio of ferrous selenite (Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> and FeSeO <sub>3</sub> ), ferrous selenate (Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> and FeSeO <sub>4</sub> ) and ferroselite (FeSe <sub>2</sub> )		

### 6.2.5. Nuclear Microprobe Analysis

Micro Proton Induced X-Ray Emission (μ-PIXE) and Micro Rutherford Backscattering Spectroscopy (μ-RBS) analysis were simultaneously carried out using a micro-proton beam (2x2 μm<sup>2</sup>) at 2.7 MeV and a current of 180 pA. Analyses were performed on Fe<sup>0</sup>-stabilized CS to detect and quantify the presence of Mo and/or Se on newly formed iron (hydr-)oxides following the addition of Fe<sup>0</sup>. Carbon coated (20 nm) polished sections were analyzed using the Laboratoire d'Étude des Éléments Légers (LEEL) nuclear microprobe in Saclay, France (Khodja et al., 2001). A preliminary Scanning Electron Microscope (SEM) investigation allowed to select potentially Mo/Se bearing iron (hydr-)oxides grains. μ-RBS was used to highlight the different phases located in the scanned region and to provide the major elements' composition. μ-PIXE, using previously assessed composition was used to evaluate Mo/Se trace element concentrations and limits of detection. It was also possible to use the O/Fe ratio to decipher whether TE immobilization had to be linked with particular types of iron (hydr-)oxides.

### 6.3. Results and discussions

#### 6.3.1. Qualitative impact of Fe<sup>0</sup> addition on Mo and Se leaching

As mentioned in section 6.2.3, pH dependence leaching tests were used to extend our understanding of Mo and Se behavior in Fe<sup>0</sup>-stabilized samples. Figure 6-1 and Figure 6-2 present Mo and Se concentrations (main y-axis) evolution during pH dependence leaching tests in raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized samples. For each material, a bar graph (secondary y-axis) is also presented to indicate the actual percentage of total Mo released at regular pH intervals. First, by taking the results as a whole (*i.e.* all samples and all elements confounded), one can notice that leached concentrations from stabilized samples were mainly inferior to the one obtained from raw materials. Only one exception was observed in MLS-A at pH < 2, for which stabilized material released a slightly higher quantity of Mo than raw material (Figure 6-1b). Nevertheless, it fell into the experimental uncertainties so that both concentrations should be considered similar.

More specifically, at natural batch pH (pH<sub>nat</sub>) which was measured between pH values of 8 and 9 in all materials, Mo release was significantly reduced by addition of Fe<sup>0</sup>. A minimum difference with the release from raw samples of one order of magnitude was observed (Figure 6-1). This was in strong agreement with SBLT results and, through mass balances calculation, one can visualize that the fractions of total Mo released after Fe<sup>0</sup>-stabilization became almost negligible. This was particularly clear for CS, for which total Mo released at pH<sub>nat</sub> decreased from 43 wt.% in unstabilized sample to only 1 wt.% in Fe<sup>0</sup>-stabilized sample. In the case of Se, mobility decrease at pH<sub>nat</sub> appeared to be less important, especially in the case of the mainly carbonated samples (*i.e.* CS, MLS-A and MLS-B). This was probably due to the low initial mobility of Se in those materials, which only provided a small quantity of exchangeable Se to be stabilized during the mechanical mixing used to add Fe<sup>0</sup>. Nevertheless, in LS, which presented the highest initial Se mobility, leached concentration at pH<sub>nat</sub> was reduced after Fe<sup>0</sup>-stabilization in a similar manner to Mo in CS, with a drop in the percentage of total Se released from 30 wt.% to 1.5 wt.%. This comforted the ability of Fe<sup>0</sup> to be also used for Se stabilization. Decrease of Mo and Se mobility was not limited to pH<sub>nat</sub> so that significantly lower concentrations were measured in Fe<sup>0</sup>-stabilized materials following both acid and base additions. Discrepancies were noticed between Mo and Se and between the different excavated materials. For example, Mo appeared to be strongly retained in the solid bulk in Fe<sup>0</sup>-stabilized CS over the whole pH range with a release not exceeding 11 wt.% of total Mo. On the other hand, under strongly acidic conditions, Mo leaching in Fe<sup>0</sup>-stabilized MLS-A and ML-B were very close to the one obtained with raw sample inferring a lower impact of stabilization in these samples. In the following sections, factors influencing these differences will be discussed through the identification of immobilizing mechanisms.

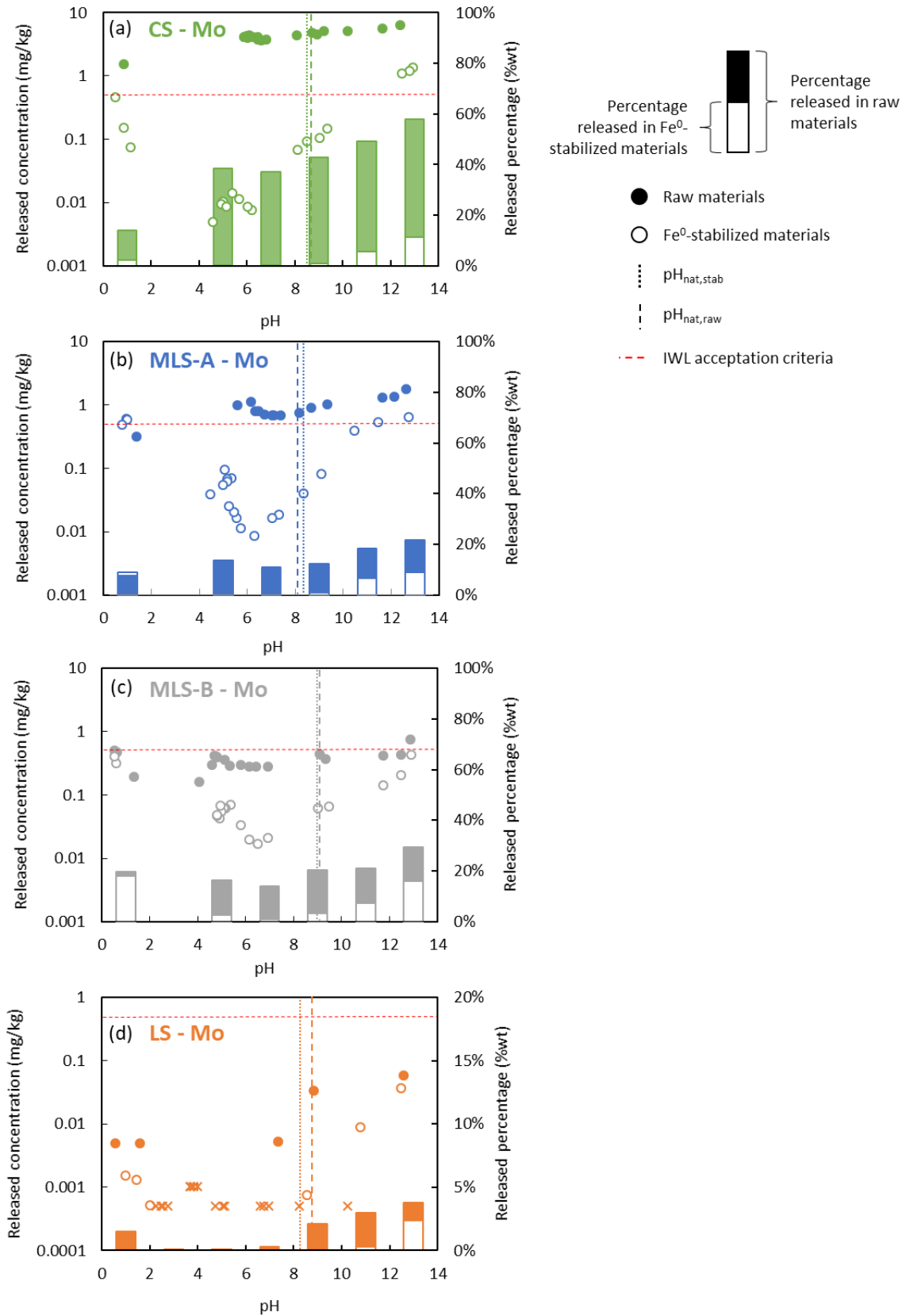


Figure 6-1: Main y-axis - Comparison of Mo leaching patterns from raw materials (filled marks) and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials (empty marks) during pH dependence leaching tests. Cross marks represent values below the Quantification Limit. Secondary y-axis - Mo released percentage calculated based on total content measured by ICP-MS.

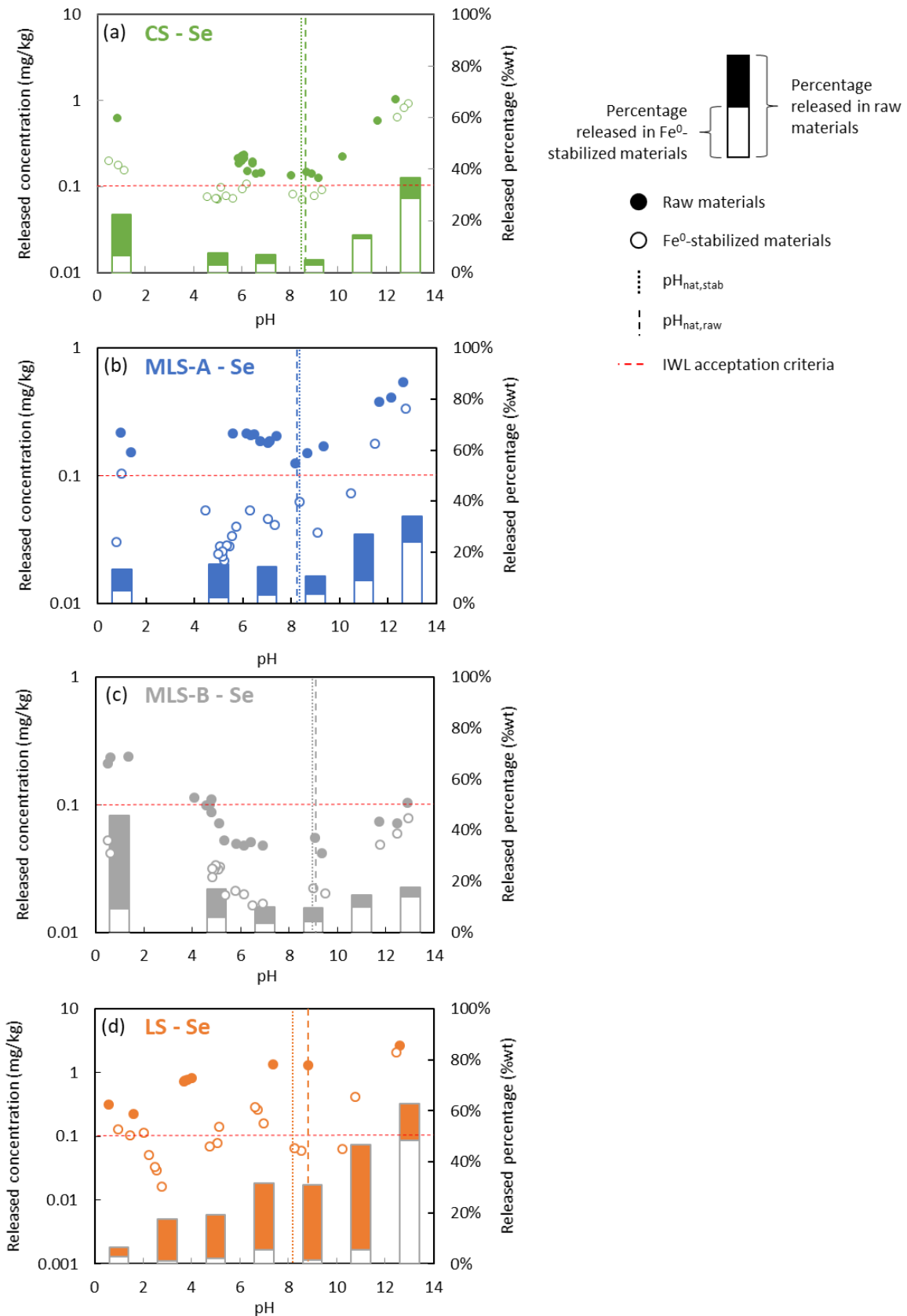


Figure 6-2: Main y-axis - Comparison of Se leaching patterns from raw materials (filled marks) and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials (empty marks) during pH dependence leaching tests. Cross marks represent values below the Quantification Limit. Secondary y-axis - Se released percentage calculated based on total content measured by ICP-MS.

### 6.3.2. Identification of stabilization mechanisms

#### 6.3.2.1. Direct observations of stabilizing impact on Mo and Se speciation

The quantitative measurements performed using  $\mu$ -PIXE were used to attest Mo and/or Se speciation changes following Fe<sup>0</sup> addition on CS. Two Regions Of Interest (ROI) were selected as they presented two different stages of zero valent iron grains oxidation process (Figure 6-3). Mineral grains similar to those presented in Figure 6-3 were seen homogeneously spread over the studied polished section of Fe<sup>0</sup>-stabilized CS. Such phases could be unambiguously linked to the addition of Fe<sup>0</sup> during stabilization procedure since they were not observed during SEM analysis carried out on raw CS (Brandely et al., 2022). The first ROI, CS-Fe-A, was composed of a pristine Fe<sup>0</sup> grain, as shown by the absence of other elements such as O, which could have been considered as a witness of oxidation or C and Ca, which could have been detected given the high proportion of carbonated mineral in this sample. On the other hand, CS-Fe-B was most certainly composed of an iron (hydr-)oxides formed after Fe<sup>0</sup> oxidation. The mass percentage ratio O/Fe calculated (0.55) was respectively higher and lower than the values expected for hematite (0.43) and ferrihydrite (between 0.69 – 0.81 depending on the hydration state) but consistent with the one expected for goethite (0.57). The evaluated concentrations of Se and Mo, in the range or over the limits of detection obtained with  $\mu$ -PIXE measurements confirmed the presence of Mo and Se associated to goethite in CS-Fe-B. To our knowledge, this is the first time that such a straightforward recognition is made of speciation changes due to Fe<sup>0</sup> addition on a material with a low level of geogenic contamination. The absence of both trace elements on the pristine Fe<sup>0</sup> grain (CS-Fe-A) supported the importance of oxidation to favor complexation phenomena by creating surface sites likely to be protonated (Cundy et al., 2008; Komarek et al., 2013). It also confirmed that the added Fe<sup>0</sup> was not completely converted into iron (hydr-)oxides inferring that further oxidation might slowly provide additional reactive surface sites likely to be involved in complexation mechanisms.

*Table 6-6: Quantitative results obtained by  $\mu$ -PIXE and  $\mu$ -RBS on the two Regions Of Interest (ROI) presented in Figure 6-3. For  $\mu$ -RBS measurements of trace elements the Limit Of Detection (LOD) is given. O/Fe represents the weight ratio of Oxygen and Iron in the considered ROI.*

	C	O	Ca	Fe	Se	LOD Se	Mo	LOD Mo	O/Fe
Unit	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	-
CS-Fe-A	0	0	0	100	0	50	0	74	0
CS-Fe-B	16.6	29.5	1.8	53.9	12	11	141	60	0.55



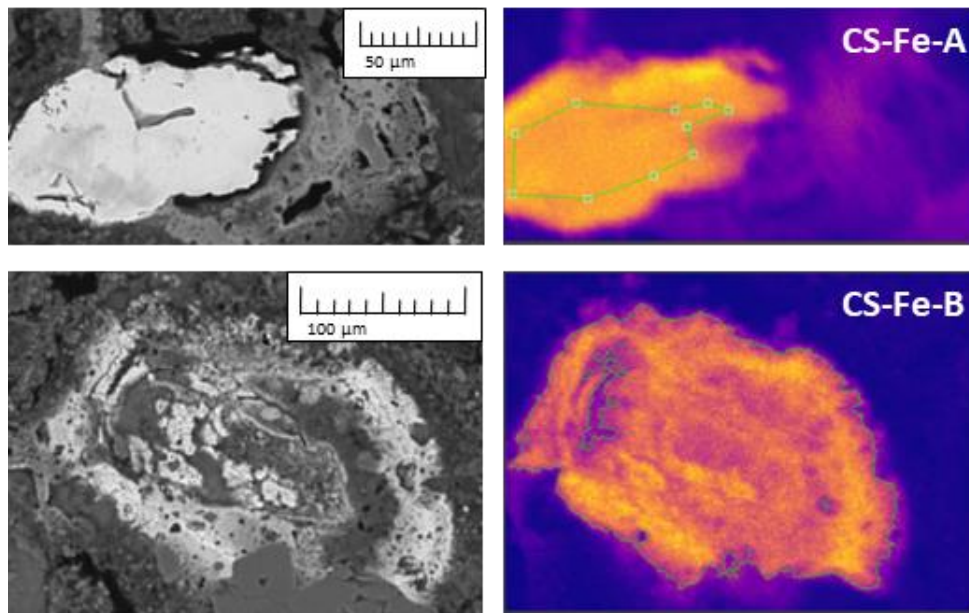


Figure 6-3: SEM images and quantitative mapping of Fe distribution obtained with  $\mu$ -PIXE measurements on two iron oxides grains selected in  $\text{Fe}^0$ -stabilized CS

#### 6.3.2.2. Geochemical modelling

Figures in Annex F (Figure F-2 to Figure F-6) present pH dependence leaching tests experimental and modelling results for general parameters (pH and conductivity) and major elements concentrations for both raw and  $\text{Fe}^0$ -stabilized materials. For major elements, experimental data obtained from stabilized materials were very close to the one obtained from raw samples. Therefore, as introduced in section 6.2.4.2, the attempt presented here to model  $\text{Fe}^0$ -stabilized materials reactivity towards pH variations was based on the geochemical models created for raw materials with only minor changes. The main exception logically concerned Fe concentration evolutions, which were seen to differ significantly between raw and stabilized materials due to  $\text{Fe}^0$  addition (see indices (e) of Figure F-3 and Figure F-6). Based on the maximum Fe concentration released at  $\text{pH} < 2$  during pH dependence leaching tests carried out on  $\text{Fe}^0$ -stabilized materials, a consistent fit was obtained for each sample considering that 80% of the added  $\text{Fe}^0$  was converted into iron (hydr-)oxides. Goethite was chosen to represent  $\text{Fe}^0$  oxidation products in mainly carbonated samples (CS, MLS-A and MLS-B) according to nuclear microprobe analysis. For  $\text{Fe}^0$ -stabilized LS, evolution of Fe concentrations (Figure F-6e) and pH (Figure F-2g) during pH dependence leaching tests were better described by taking into account ferrihydrite ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

#### *Molybdenum*

Figure 6-4 to Figure 6-7 show experimental and modelling results of Mo concentrations evolution during pH dependence leaching tests for all samples. A comparison is presented between modelling

results obtained for raw (Case 1; see Table 6-4) and Fe<sup>0</sup>-stabilized (Case 2; see Table 6-4) materials. A simultaneous representation of the evolution of Mo sorbed species is given on the right hand side of the figures. First, one can notice that addition of iron (hydr-)oxides to raw materials geochemical models to simulate the stabilizing effect of Fe<sup>0</sup> resulted in significant changes of Mo leaching behavior. For all samples, a decrease of Mo released concentrations was observed at pH values of 10 and below. No precipitation of the two considered ferromolybdate mineral phases (*i.e.* FeMoO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) were acknowledged, both remaining largely under saturated (SI < -8) in the whole pH range. Mo precipitation was therefore ruled out as a potential mechanism explaining the changes in Mo reactivity observed with the addition of Fe<sup>0</sup>. Such an information could have been anticipated because of the very low initial total content of Mo measured in all materials (Table 6-1) and given that ferrous molybdate precipitation was seen to required much higher Mo concentrations (Hem, 1977). The observed changes of Mo global mobility at pH < 10 were attributed to complexation enhancement due to the multiplication of surface reactive sites. Indeed, surface sites protonation increased with the decrease of pH so that retention of negatively charged species like MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions was favored (van der Sloot and Dijkstra, 2004).

The representation of experimental data could be considered as satisfying at pH values below 5, especially for Fe<sup>0</sup>-stabilized MLS-A, MLS-B and LS (Figure 6-5 to Figure 6-7), while Mo release appeared to be still slightly overestimated in the case of CS (Figure 6-4). The formation of the bi-protonated Mo surface species (Hfo\_OMo(OH)<sub>5</sub>) was enhanced compared to raw materials because of the increasing number of surface sites as well as the positive charge induced by acid addition. However, at pH > 5, the decrease of Mo leaching obtained with modelling results due to complexation enhancement was not enough to meet experimental data. The integration of a mono-protonated Mo sorbed species (Hfo\_MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>) as defined by Dzombak and Morel (1990) was first inferred to have no impact on Mo leaching behavior. Nevertheless, it should be noted that its formation (red curves on Figure 6-4d, Figure 6-5d, Figure 6-6d and Figure 6-7d) was centered on a maximum value reached at pH ≈ 7.4 for all samples. At such pH values, Mo released concentrations were particularly overestimated by the modelling scenario so that considering a stronger affinity for the formation of mono-protonated complexes was foreseen as a promising optimization tool to improve the representation of experimental observations.

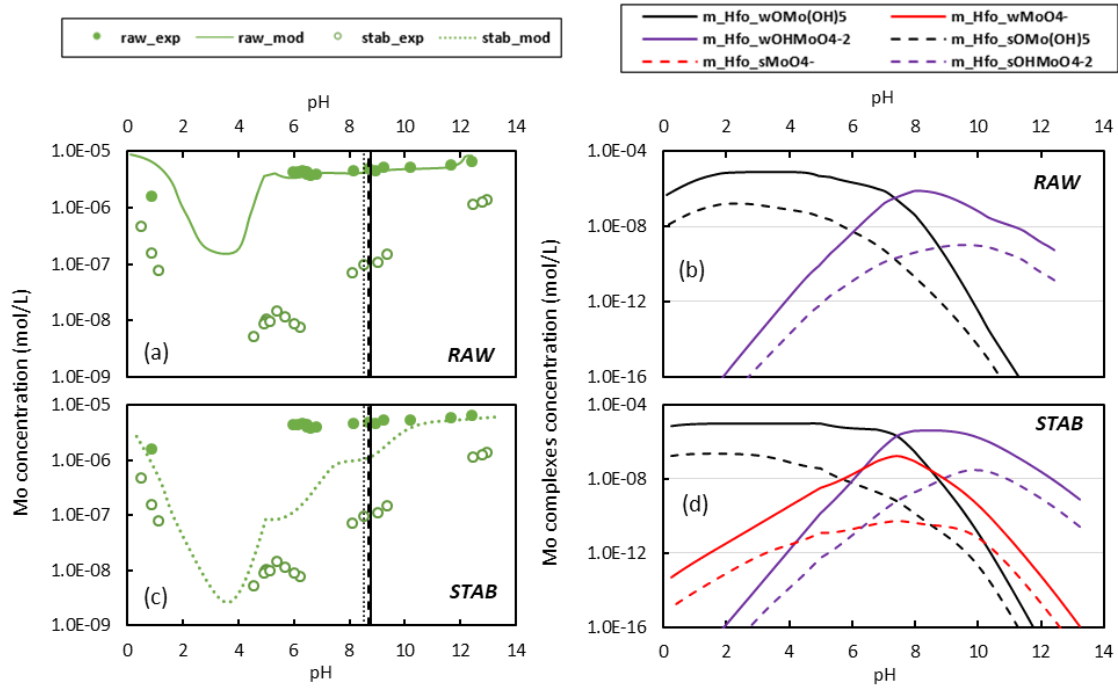


Figure 6-4: Mo concentration evolutions during pH dependence leaching tests in raw (filled marks) and  $Fe^0$ -stabilized (empty marks) CS. Modelling results of Mo concentrations and Mo surface species concentrations are given on the left hand side and on the right hand side respectively. RAW (a and b) : no addition of stabilizing agent (Case 1); STAB (c and d): addition of iron (hydr-)oxides (80 % of the quantity of  $Fe^0$  added) and consideration of three Mo surface species (non-, mono- and bi-protonated) without optimization of formation constants (Case 2)

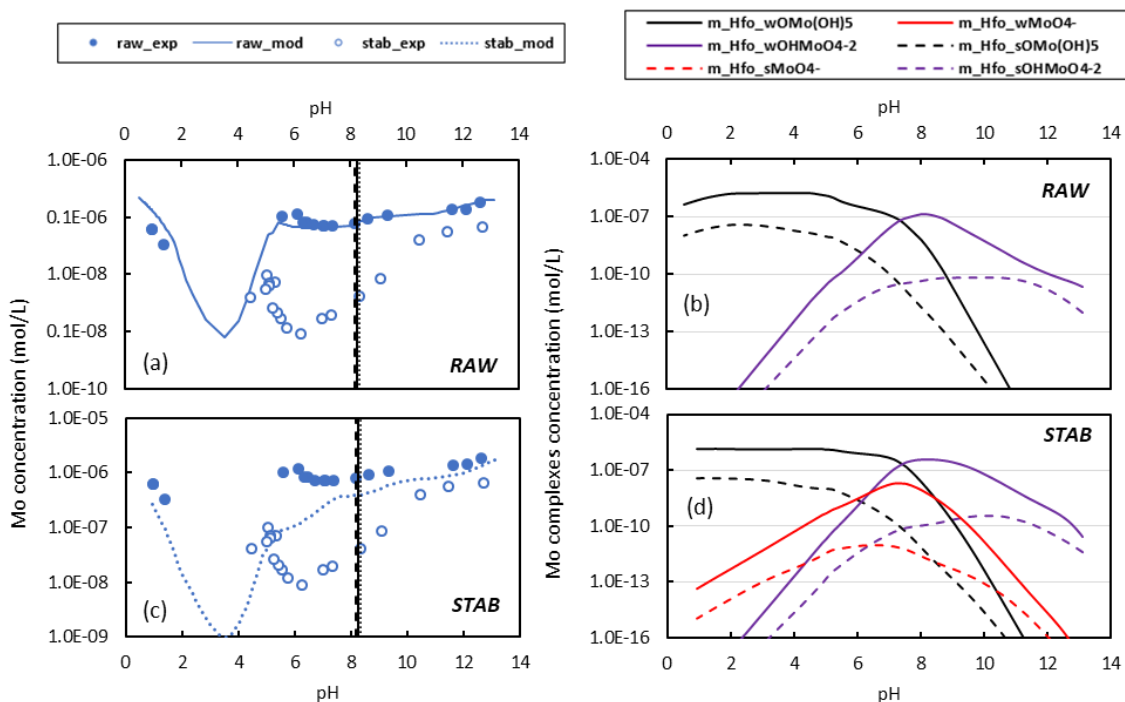


Figure 6-5: Mo concentration evolutions during pH dependence leaching tests in raw (filled marks) and  $Fe^0$ -stabilized (empty marks) MLS-A. Modelling results of Mo concentrations and Mo surface species concentrations are given on the left hand side and on the right hand side respectively. RAW (a and b) : no addition of stabilizing agent (Case 1); STAB (c and d): addition of iron (hydr-)oxides (80 % of the quantity of  $Fe^0$  added) and consideration of three Mo surface species (non-, mono- and bi-protonated) without optimization of formation constants (Case 2)

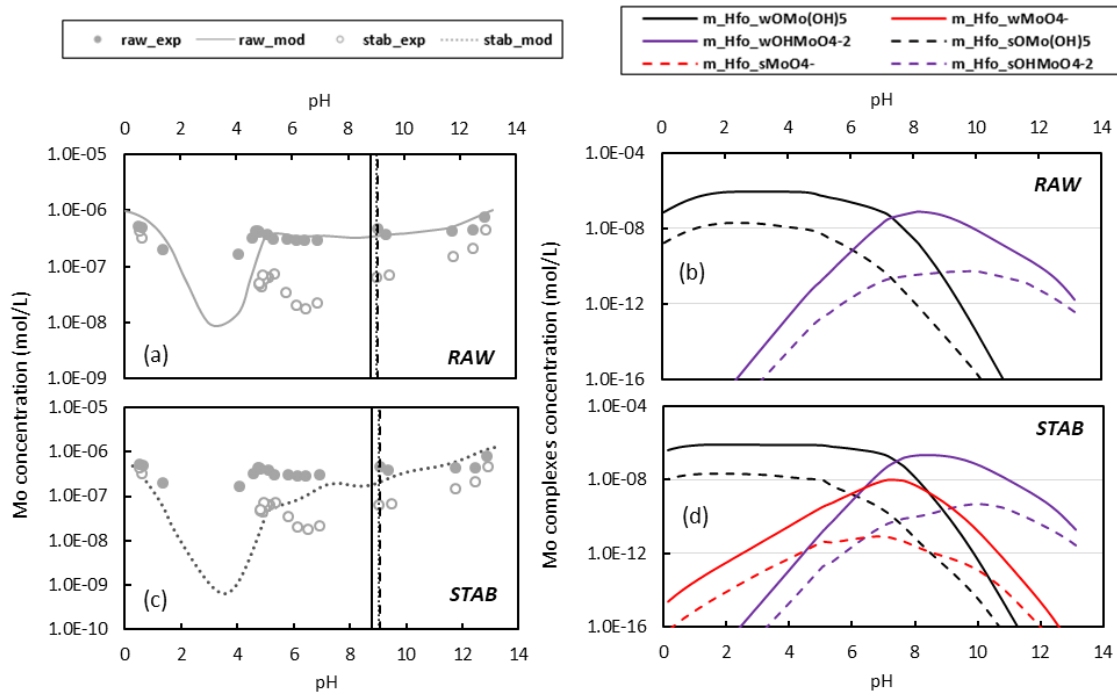


Figure 6-6: Mo concentration evolutions during pH dependence leaching tests in raw (filled marks) and  $Fe^0$ -stabilized (empty marks) MLS-B. Modelling results of Mo concentrations and Mo surface species concentrations are given on the left hand side and on the right hand side respectively. RAW (a and b) : no addition of stabilizing agent (Case 1); STAB (c and d): addition of iron (hydr-)oxides (80 % of the quantity of  $Fe^0$  added) and consideration of three Mo surface species (non-, mono- and bi-protonated) without optimization of formation constants (Case 2)

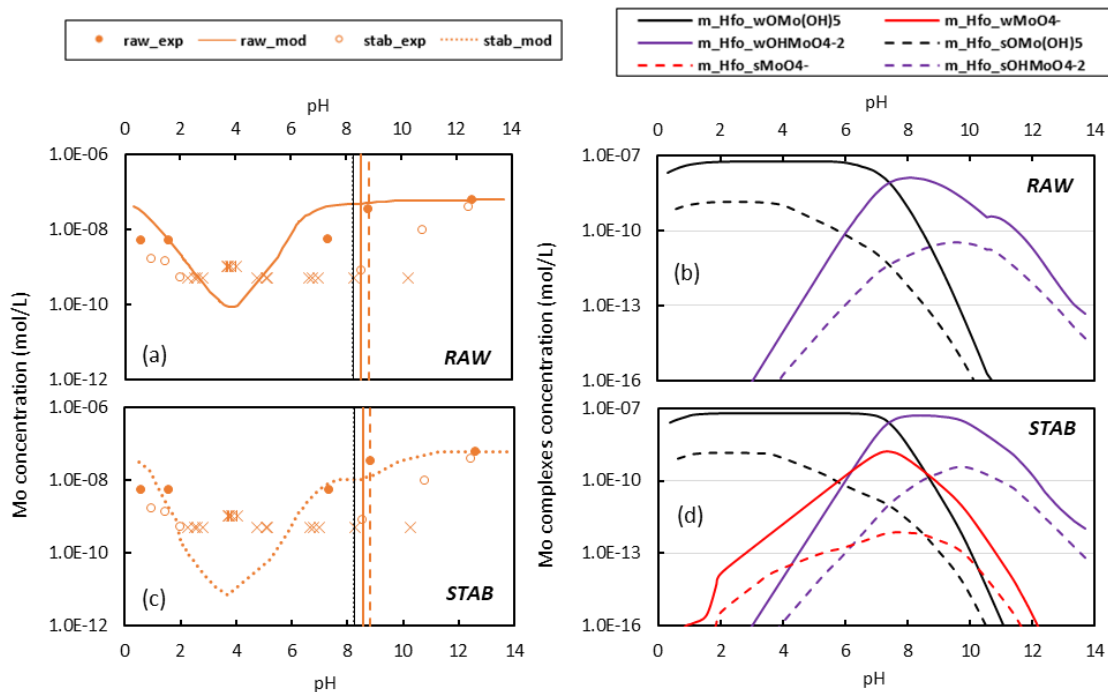


Figure 6-7: Mo concentration evolutions during pH dependence leaching tests in raw (filled marks) and  $Fe^0$ -stabilized (empty marks) LS. Modelling results of Mo concentrations and Mo surface species concentrations are given on the left hand side and on the right hand side respectively. RAW (a and b) : no addition of stabilizing agent (Case 1); STAB (c and d): addition of iron (hydr-)oxides (80 % of the quantity of  $Fe^0$  added) and consideration of three Mo surface species (non-, mono- and bi-protonated) without optimization of formation constants (Case 2)

Optimization of thermodynamic constants associated with Mo surface species formation reactions was carried out in three steps using Phreeplot software (Kinniburgh and Cooper, 2011). The first step was dedicated to find an optimal value for the mono-protonated complex while constants for the non- and bi-protonated complexes were let as compiled by Gustafsson (2003). This procedure was carried out using geochemical models of Fe<sup>0</sup>-stabilized CS, MLS-A and MLS-B. LS was not considered given the high proportion of Mo concentrations measured below the Quantification Limit (QL). Then, two more steps were carried out to see whether thermodynamic constants optimization for bi-protonated and non-protonated complexes could also improve the representation of Mo reactivity. The optimization process is presented graphically in Annex F (Figure F-7 to Figure F-9) while the resulting formation constants are summarized in Table 6-7.

*Table 6-7: Optimized thermodynamic constants for the three considered complexation reactions between Mo and iron (hydr-)oxides surfaces sites (Hfo) in Fe<sup>0</sup> stabilized samples. Optimization has been carried out using Phreeplot (Kinniburgh and Cooper, 2011). C<sub>1</sub> = Hfo\_OHMoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; C<sub>2</sub> = Hfo\_MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>; C<sub>3</sub> = Hfo\_OMo(OH)<sub>5</sub>; \*This study*

	Log_k C <sub>1</sub>	Log_k C <sub>2</sub>	Log_k C <sub>3</sub>
Dzombak and Morel (1990)	2.5	9.5	-
Gustafsson (2003)	3.14	-	17.96
CS*	4.25	12.98	18.70
MLS-A*	4.15	12.84	17.40
MLS-B*	4.05	12.13	17.13
Mean value*	4.15 ± 0.10	12.59 ± 0.46	17.76 ± 0.84

The calculated thermodynamic constants were consistent between the three considered materials (Fe<sup>0</sup>-stabilized CS, MLS-A and MLS-B). The optimization significantly improved the representation of experimental data by the geochemical model as confirmed by the decrease of the Root Mean Square Error (RMSE) and the increase of the determination coefficient (Figure F-7 to Figure F-9). In all cases, the strongest change was seen for the formation constant of the mono-protonated complex with a three-log unit difference. The two other complexes (non and bi-protonated) formation constants were only slightly modified, but still led to further improvements of experimental data simulation. Based on these observations, a final attempt was made to model Mo released concentrations from Fe<sup>0</sup>-stabilized materials during pH dependence leaching tests by using the mean values obtained for each Mo surface species (Case 3). The associated modelling results are presented for all samples in Figure 6-8 and compared with the leaching behavior obtained from raw materials (solid curves). For each pH dependence leaching curves obtained from Fe<sup>0</sup>-stabilized samples (dotted curves), an area plot is given to represent the distribution of Mo between solid and liquid phase as suggested by the modelling results. The mass balances were calculated using Mo total content in each sample considering the difference between Mo total content and the quantity actually incorporated in the geochemical model as an unreactive fraction under pH dependence leaching tests conditions (dark grey areas).

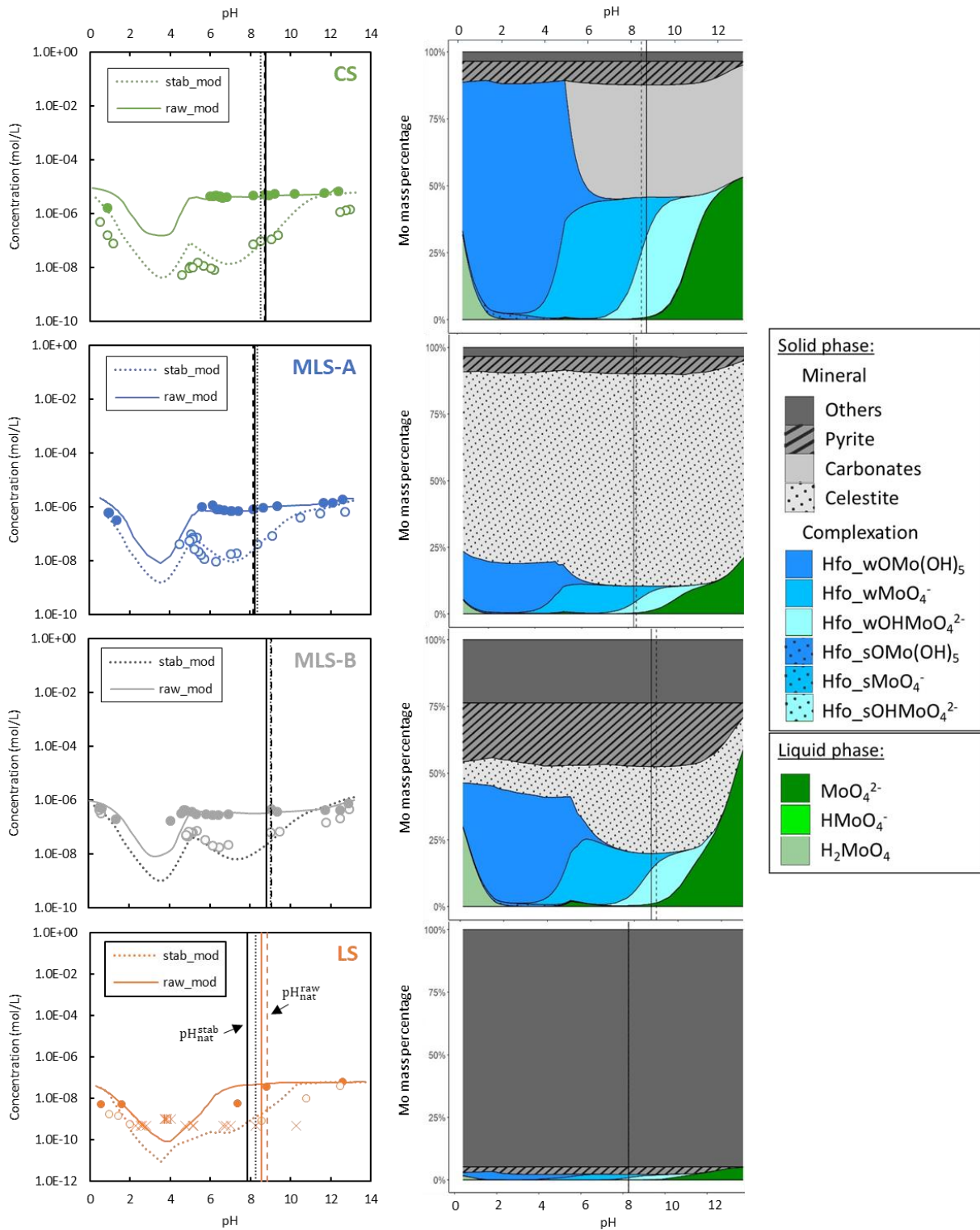


Figure 6-8: Mo concentration evolutions during pH dependence leaching tests carried out on raw (filled marks) and  $Fe^0$ -stabilized (empty marks) CS, MLS-A, MLS-B ad LS. Both experimental (marks) and modelling (lines) results are presented. Modeled curves for raw materials (solid lines) were obtained in a previous work (Brandely et al., 2022). Vertical dashed and dotted lines represent the experimental natural batch pH for raw and  $Fe^0$ -stabilized samples respectively while vertical solid lines represent modelled natural batch pH. Cross marks represent values below the Quantification Limit. Area plots on the right hand side of the figure represent Mo repartition between solid and liquid phase in  $Fe^0$ -stabilized samples as suggested by geochemical models. Mass balances were calculated using Mo total content measured by ICP-MS.

In LS, Mo was initially mainly under unreactive forms with approximately 95 wt.% of total Mo inferred to be strongly associated with the solid bulk consistently with the very low mobility observed. Despite the particular behavior and initial speciation of Mo in LS, modelling results using the optimized complexation constants allowed a fair representation of Mo release, especially at  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{nat}}$  where concentrations fell down below the QL. In the mainly carbonated samples, modelling of  $\text{Fe}^0$ -stabilization considering a major role played by complexation phenomena also resulted in satisfactory representation of experimental data at  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{nat}}$ . First, one can notice that the Mo release at the natural pH was fairly retrieved by modelling results for all materials. This might be of interest since these conditions were close to the one occurring in standardized batch leaching tests and therefore might help foreseen the efficiency of the stabilizing solution regarding the compliance of acceptance criteria fixed for IWL. From the area plots presented in Figure 6-8, it could be inferred that Mo mobility at  $\text{pH}_{\text{nat}}$  was strongly mitigated by the formation of a mixture of non- and mono-protonated complexes.

Mo complexation at iron (hydr-)oxides surfaces was shown to prevail in  $\text{Fe}^0$ -stabilized materials when pH decreased with a leaching pattern well described by geochemical modelling. However, on the other side of the pH range, the same discrepancies between modelling and experimental data were observed for all materials. According to modelling results, Mo concentrations progressively increased with addition of base because of successive desorption of Mo from iron (hydr-)oxides and partial dissolution of Mo-bearing mineral phases (celestite, dolomite and pyrite). The Mo leaching patterns of  $\text{Fe}^0$ -stabilized materials were calculated to be eventually confounded with the one of raw materials. Nevertheless, experimental results have shown a persistence of Mo immobilization even at the highest pH values. These results inferred a relative stability of immobilization mechanisms since alkaline pH are strongly disfavoring conditions for the retention of negatively charged species, especially through complexation at oxides surfaces (van der Sloot and Dijkstra, 2004). Given that  $\text{Fe}^0$  addition was not expected to affect Mo-bearing phases behavior and no other stabilizing mechanisms were suspected, the difference between experimental and modelling results might rather come from uncompleted desorption. Compared to adsorption, Mo desorption mechanisms are poorly understood (Sun and Selim, 2020). Yet, regular deviations between adsorption and desorption patterns have been acknowledged either performing Mo adsorption studies on raw materials (Lang and Kaupenjohann, 2003) or on iron oxides coated sand (Sun and Selim, 2018; 2019). Several assumptions were suggested to explain these hysteresis-like phenomena such as two-steps desorption process based on (i) fast release of Mo sorbed at reactive surface sites and (ii) slow release due to diffusion out of oxides crystalline structures. It might also be advanced that some of the adsorbed Mo was actually precipitated at the surface of iron (hydr-)oxides. Surface complexation and surface precipitation are mechanisms known to be difficult to distinguish from each other (Young, 2013). The stronger binding

involved with the latter could result in irreversible desorption. The geochemical models presented here might therefore be further improved by integrating a time and/or pH dependency for Mo desorption, especially at alkaline pH. By doing so, Mo reactivity in Fe<sup>0</sup>-stabilized materials could be predicted over the whole pH range, which would be helpful to foresee their leaching potential under a variety of storage scenarios.

### *Selenium*

Figure 6-9 shows comparison between observed and modelled Se concentrations in raw (Case 4) and Fe<sup>0</sup>-stabilized (Case 5) materials. Overall, representation of experimental data was unsatisfactory regardless of the considered material. Se concentrations were overestimated so that the more or less important decrease of Se mobility observed depending on the considered material could not have been explained by the surface complexation modelling as defined here. Nevertheless, valuable information on Se reactivity from Fe<sup>0</sup>-stabilized materials could still be extracted. First, based on the results presented for LS (Figure 6-9d), one can note that the modelling scenario used could represent, at least qualitatively, Se immobilization at pH < 5. The increase of the total number of reactive surface sites was shown to allow both a larger pH range of existence for Se<sub>VI</sub> surface species and a higher adsorption rate (especially for monodentate outer sphere complex  $\equiv\text{FeOH}_2\text{SeO}_4^{-1,5}$ ). On the other hand, Se release at pH < 5 from Fe<sup>0</sup>-stabilized carbonated materials was poorly represented (Figure 6-9a, b and c). In particular, the samples showing the highest concentration of sulfates (MLS-A and MLS-B) did not depict any changes between raw and stabilized materials modelling results. Such observations could come from the inability of our surface complexation model to simulate efficiently competing anions impact on Se complexation at iron (hydr-)oxides surfaces. Repartition of surface species in MLS-A and MLS-B at pH < 5 showed that, while Se<sub>IV</sub> was almost exclusively adsorbed at iron (hydr-)oxides surfaces, Se<sub>VI</sub> complexation was negligible. On the contrary, sulfates coming from celestite and gypsum dissolution occupied the majority of available surface sites. These observations were consistent with sorption studies showing that selenite adsorption on goethite was only weakly affected by the presence of sulfate (Rietra et al., 2001) while presence of selenate could largely impact sulfate adsorption on hematite surface inferring the likeliness of competing interactions between these two anions (Lefèvre and Fédoroff, 2006). In the case of CS, which contained less sulfated minerals (*i.e.* only 1 wt.% of gypsum), a decrease of Se concentrations was seen in a similar shape to what was described for LS. Nevertheless, the calculated Se concentrations were still largely overestimating the experimental observations. The dashed curves (Figure 6-9) were obtained by suppressing the possibility for sulfates ions to form complexes at iron (hydr-)oxides surfaces (Case 6). This time, the results were shown to underestimate Se concentrations in mainly carbonated samples, especially at pH < 2, inferring that the role of sulfates competition should not be ignored either. Hence, further



developments of surface complexation modelling are needed to integrate competition effects in materials showing high sulfate content.

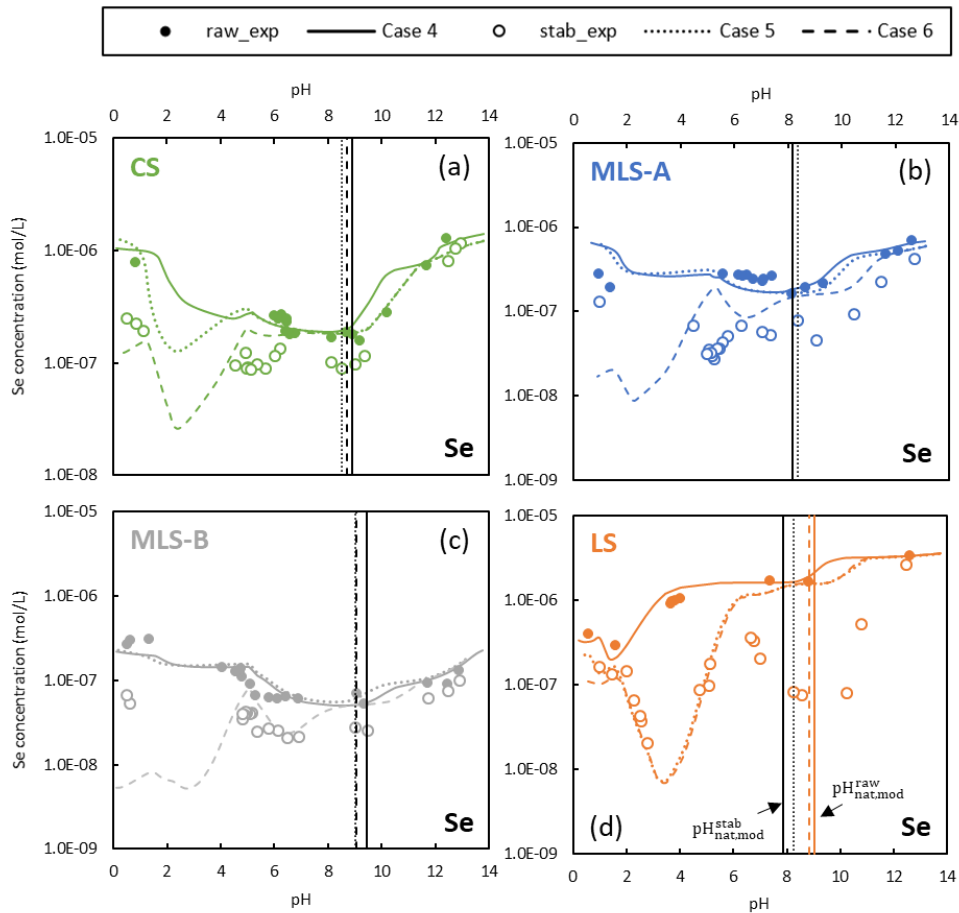


Figure 6-9: Experimental (marks) and modelling (curves) results for Se concentration evolutions during pH dependence leaching tests carried out on raw (filled marks) and Fe<sup>0</sup>-stabilized (empty marks) CS, MLS-A, MLS-B and LS. Curves represent modelling results : Case 4 (solid lines): raw samples; Case 5 (dotted lines): Fe<sup>0</sup>-stabilized samples with complexation of sulfates; Case 6 (dashed lines): Fe<sup>0</sup>-stabilized samples without complexation of sulfates. Vertical dashed and dotted lines represent the experimental natural batch pH for raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized samples respectively while vertical solid lines represent modelled natural batch pH.

Once this has been stated, it should also be noted that Se release from Fe<sup>0</sup>-stabilized materials was again poorly represented at higher pH values. According to modelling results, this was related to the fact that at pH > 6, no significant adsorption of Se<sub>VI</sub> species were recorded. Hence, around the pH<sub>nat</sub>, Se concentrations were exclusively composed of selenate, which was unaffected by the increasing number of reactive surface sites due to Fe<sup>0</sup> oxidation. Several hypothesis could be made to explain the difficulties of the present model to retrieve experimental observations. First, complexation of selenate at iron (hydr)-oxides surfaces was already acknowledged to be significant at pH values up to 8 (Hayes et al., 1988) although such observations were only made with very low electrolytes concentrations (*i.e.* with limited presence of competing ions). Overall, most sorption studies showed that Se<sub>VI</sub> should not be expected to be significantly retained at pH values above 7 (Rietra et al., 2001; Hayes et al., 1987,

Balistreri and Chao 1990; Davis and Leckie, 1980). In the present study the extent of Se immobilization was still observed at pH = 10 in Fe<sup>0</sup>-stabilized CS and MLS-B and pH = 11 in Fe<sup>0</sup>-stabilized LS and MLS-A. The unlikeliness of initial selenate complexation under such alkaline conditions encouraged us to assume that other mechanisms were at play. According to  $\mu$ -PIXE measurements carried out on Fe<sup>0</sup>-stabilized CS (Table 6-6), a small quantity of Se was associated with the newly formed goethite. Modelling results showed that Se-bearing mineral phases were under-saturated over the whole pH range so that, like for Mo, precipitation should be *a priori* ruled out as a potential stabilizing mechanism. One credible path for Se immobilization could be the partial reduction of Se<sub>VI</sub> following Fe<sup>0</sup> addition. Such a mechanism was regularly observed in studies aiming selenate removal from contaminated waters (Guan et al., 2015; Tang et al., 2014; Klas and Kirk, 2013) although the optimal conditions of occurrence are still a debate topic. The impact of several factors (*e.g.* pH, dissolved oxygen concentration, initial Se concentration and presence of facilitating agents for electron transfer) on Se<sub>VI</sub> reduction rates was extensively studied but not systematically led to consistent observations (Yoon et al., 2011). In some cases, direct analysis (such as X-Ray Photoelectron Spectroscopy) allowed to identify adsorbed selenite and elemental selenium as the dominant reduced species following addition of Fe<sup>0</sup> to Se<sub>VI</sub> enriched solutions (Tang et al., 2014). Reduction of selenate involving electrons coming from Fe<sup>0</sup> oxidation would result in the production of various species such as selenite, which might be sorbed at iron (hydr-)oxides at higher pH values compared to selenate, or elemental selenium, which is readily insoluble. Nevertheless, the occurrence of such mechanisms following Fe<sup>0</sup> amendments to naturally contaminated rocks and soils containing only low level of Se should be supported by spectroscopic evidences.

#### 6.4. Conclusion

Molybdenum and Selenium mobility in naturally contaminated excavated materials was shown to be significantly reduced by reasonably low addition of zero valent iron (< 3 wt.%) over a wide pH range according to pH dependence leaching tests results. Coupling these leaching tests with geochemical modelling allowed to suggest an immobilizing pathway involving complexation at iron (hydr-)oxides surfaces. For Mo, modelling results were strongly inferring that three Mo surface species could be suspected to occur depending on pH with non- and mono-protonated Mo complexes explaining the stabilization observed at natural pH of the studied materials. For Se, the geochemical models and especially the surface complexation models used here failed to represent experimental data for two main reasons: (i) a relative insensitivity towards competition with major anions regarding complexation at reactive surface sites and (ii) reductive action linked with Fe<sup>0</sup> addition was not taken into account although it might promote Se retention under slightly alkaline conditions. The use of nuclear microprobe analysis unambiguously identified speciation changes for Mo and Se with presence of both TE in association with iron (hydr-)oxides (goethite identified here) formed due to Fe<sup>0</sup> oxidation and initially absent in raw materials.

Complexation at iron (hydr-)oxides due to Fe<sup>0</sup> addition appeared to be resilient to pH variations towards soils acidification as well as alkalization (especially for Mo but also for Se in clayey sample showing the most concerning Se mobility). The delay in desorption under disfavoring conditions such as basic pH could be a witness of strong stabilizing mechanisms joining surface complexation (*i.e.* surface precipitation or diffusion into oxides structure after adsorption). Although the exact contribution of such mechanisms was not clearly attested, corresponding results were in support of a sustainable effect of Fe<sup>0</sup> addition on Mo and Se mobility. Further studies should be carried out to see whether TE immobilization would resist to stronger altering conditions that might mimic evolution of excavated materials in a long-term storage or reuse scenario.



## CHAPITRE 7

---

Mitigation of Molybdenum and Selenium leachability from naturally contaminated excavated rocks and soils using Zero Valent Iron: evidences for immobilization mechanisms resilience under strongly altering conditions and modelling of the impact on groundwater quality in a storage scenario

**Maxime Brandely<sup>a,b,c</sup>, Samuel Coussy<sup>a</sup>, Denise Blanc-Biscarat<sup>b</sup>, Rémy Gourdon<sup>b</sup>, Hicham Khodja<sup>d</sup>, Geoffrey Boissard<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP, EA7429, 69621 Villeurbanne, France

<sup>b</sup>Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 3 av. C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France

<sup>c</sup>Bouygues Travaux Publics, 1 avenue Eugène Freyssinet, 78280 GUYANCOURT, France

<sup>d</sup>Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LEEL, 91191 Gif-sur-Yvette, France



## 7.1. Introduction

A large amount of rocks and soils are currently excavated because of the increasing number of land development projects ever more ambitious such as the Grand Paris Express (GPE) in France. Despite the fact that most of the considered materials are not affected by anthropogenic activities, a significant amount might still present environmental risks so that it should be considered as potential contamination sources when planning their storage and/or reuse. As far as the GPE is concerned, the main risk linked to these naturally contaminated excavated rocks and soils comes from the high mobility observed for specific Trace Elements (TE) such as Mo and Se. Indeed, previous works carried out on materials collected from various geological formations acknowledged Se and Mo high leaching potential in clayey rocks from the Ypresian (Gourcy et al., 2011; Cary et al., 2014) and in carbonated materials from the Lutetian (Brandely et al., 2022; Cabrerizo et al., 2020) respectively. Most of the excavation products are still typically landfilled despite the incitation and the evolution of regulation to promote their recycling. According to decision 2003/33/CE of the European Council (OJEC, 2003), excavated rocks and soils have to be considered as wastes. As such, their acceptance in storage facilities is dependent on the leaching behavior of a list of parameters (among which 11 TE) rather than the corresponding total contents. Once the leachability has been measured, evacuation could be performed in one of the three classes of waste landfill, namely Inert Wastes Landfill (IWL), Non-Hazardous Wastes Landfill (NHWL) and Hazardous Wastes Landfill (HWL).

In addition to the environmental challenges, public works companies producing such excavated materials could face huge extra costs when large amounts of naturally contaminated rocks and soils have to be sent towards more constraining (and therefore more expensive) landfills than IWL. An inert waste is defined by the EU Landfill Directive (OJEC, 1999) as a waste that does not undergo any physical, chemical or biological transformations. Such characteristics should be directly translated in the wastes leachates composition, whose ecotoxicology has to be negligible. Previous works have acknowledged the ability of chemical stabilization to reduce TE leachability from artificially and naturally contaminated rocks and soils (Kumpiene et al., 2008; Kumpiene et al., 2010; Houben et al., 2012). Used as stabilizing agent in rocks and soils excavated from GPE construction sites, zero valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) was shown to allow compliance with Inert Wastes threshold values for both Mo and Se (Chapitre 5<sup>4</sup>). Main stabilization mechanisms appeared to be due to the formation of iron (hydr-)oxides after  $\text{Fe}^0$  corrosion, which provided reactive surface sites available for complexation phenomena to occur (Komarek et al., 2013). Some advantages were seen to come with the use of  $\text{Fe}^0$  such as the low

---

<sup>4</sup> Les références aux Chapitres du présent manuscrit seront remplacées par des références aux articles correspondant dans la version à soumettre de chaque papier

dosage (*i.e.* < 3 wt.%) required to reach a significant stabilization and the corresponding fast rates of immobilization. Nevertheless, the use of chemical stabilization still suffers from lack of guarantees on its long-term efficiency, especially in a context of wastes storage in IWL (Bolan et al., 2014; Coussy et al., 2014; Khalid et al., 2017; Gong et al., 2018).

Initially, the establishment of the different classes of landfill was based on percolation tests carried out on granular mineral wastes such as Municipal Solid Wastes Incineration (MSWI) residues or rocks and tailings from mining. The experimental results were then implemented in a modeling approach used to calculate their potential impact on groundwater quality downstream the storage site (Hjelmar et al., 2001; Scharff et al., 2011). Finally, based on the leaching behavior observed during percolation tests and given the assumption that, under certain conditions, TE mobility could be predicted from simpler laboratory experiments, it has been decided to control acceptance criteria for each class of landfill using Standardized Batch Leaching Tests (SBLT) (Hjelmar and van der Sloot, 2010). Some issues could be noticed from the aforementioned approach among which the fact that naturally contaminated excavated materials are expected to behave differently compared to mineral wastes due to the lower TE total content. One might also wonder if anticipating the long-term behavior of mineral wastes could be made only based on percolation tests. Other experimental setups could be considered as they privileged strongly disturbing conditions likely to mimic natural alteration of the bulk sample. The choice between the diversity of ageing protocols could be relatively uneasy and should be made regarding the physicochemical mechanisms to study. Experiments simulating the abiotic alteration likely to occur as a consequence of precipitation and water infiltration often involved immersion of the studied material with or without water flow and with or without alternation of drying sequences (*e.g.* humidity cells, column tests, soxhlet extraction...) (Senkayi et al., 1981; Jeng A.S., 1992; US EPA, 1994; Schillawski and Petsch, 2008). Other experiments might involve bacterial degradation to attest its potential role in material reactivity (Pye and Miller, 1990; US EPA, 1994). When applied on rocks and soils showing complex mineralogical and chemical composition, results interpretation from ageing experiments could be further complicated since it would be more difficult to isolate the predominant disturbing mechanisms. Soxhlet extractions are now considered as artificial ageing experiments given their relatively ease of execution and short duration (Benzaazoua et al., 2004; ADEME, 2009; De Windt et al., 2007; Mahoney et al., 2019). Their ability to force disequilibrium between the solid and liquid phases should provide maximum TE leaching allowing the anticipation of the worst-case scenario in terms of environmental risks management. Using such assays might also be insightful to attest the long-term efficiency of chemical stabilization and its ability to retain contaminant (especially Mo and Se) despite the strong altering conditions involved.



This paper aims to characterize the reactivity of four different excavated rocks and soils with and without  $\text{Fe}^0$  stabilization regarding their leaching potential under particularly aggressive conditions. A Soxhlet extraction was carried out on unstabilized and  $\text{Fe}^0$ -stabilized materials. Results were discussed through comparison between leachates composition from rocks and soils as well as through previous knowledge accumulated on TE speciation in those particular materials. Finally, a hydro dispersive transport model was used to anticipate the long-term release of Mo and Se from the considered excavated rocks and soils stored in a context of Inert Wastes Landfill (*i.e.* without any artificial or geological barriers). For the modelling scenario, it has been chosen to stick with the hypothesis considered for the definition of the different classes of wastes landfill. Overall, our contribution was aimed to help understand the altering mechanisms induced by Soxhlet protocols. We also tried to overcome issues linked with the management of (un)stabilized naturally contaminated excavated rocks and soils by bringing insights on their behavior under conditions favoring TE release.

## 7.2. Material and methods

### 7.2.1. Excavated materials

Four excavated rocks and soils from GPE construction sites were selected for their high Mo and/or Se leaching potential. A Calcareous Sample (CS) almost exclusively composed of calcite was collected in Courbevoie (France) in March 2018 from a Lutetian inferior (Eocene) geological formation (depth. 24 - 27 m). Two Marly Limestones Sample (MLS-A and MLS-B) were sampled in March 2018 in Vitry-sur-Seine (France). MLS-A (Eocene, Lutetian superior) was shown to be mainly carbonated (dolomite and calcite) with a high content of celestite ( $\text{SrSO}_4$ ). MLS-B (Paleocene, Montian) showed lower content of sulfated minerals but higher proportion of silicates. Finally, a Loamy Sample (LS - Eocene, Ypresian inferior) collected in July 2018 in Clamart (France) was mainly composed of silicate minerals (kaolinite and smectite). X-Ray Diffraction (XRD) and total content (measured by X-Ray Fluorescence, XRF) analysis were carried out during previous works (Brandely et al., 2022). Results will be occasionally discussed here so that they are reminded in Annex B (Tableau B-1 and Table B-2). Mo and Se speciation and mobility were also characterized in previous works mainly based on geochemical modelling of pH dependence leaching tests. Results are summarized in Figure 7-1 by plotting Mo and Se distribution in each sample among six identified fractions: exchangeable (*i.e.* poorly adsorbed to carbonates, iron (hydr)-oxides and/or silicates), adsorbed to natural iron (hydr)-oxides, celestite-associated, carbonates-associated, pyrite-associated and unreactive (*i.e.* towards pH variations).

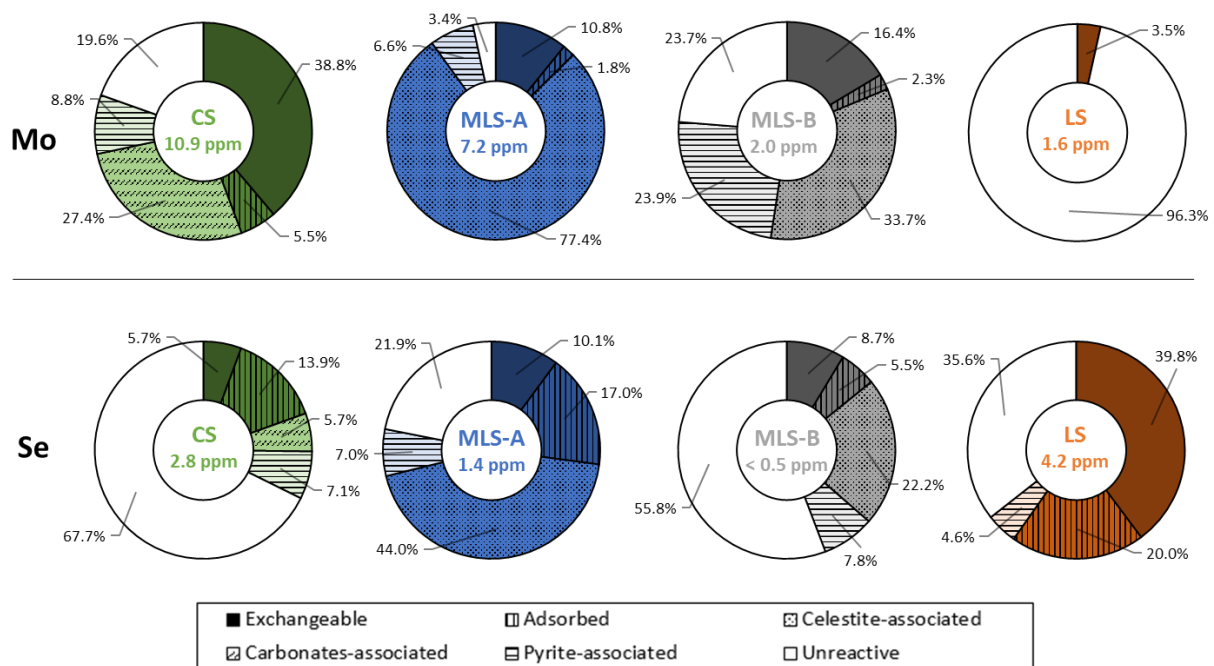


Figure 7-1: Estimation of Mo and Se distribution in the studied excavated materials mainly based on pH dependence leaching tests coupled with geochemical modelling. Concentrations in the middle of each diagram are the total content measured by ICP-MS expressed in parts per million (ppm).

### 7.2.2. Stabilization

All samples were stabilized using Fe<sup>0</sup> (VWR, > 98 %) with varying dosages selected based on a preliminary study (Brandely et al., 2022). Efficiency of stabilization was attested by performing Standardized Batch Leaching Tests (NF EN 12457-2, 2002) and controlling Mo and Se release in comparison with acceptance criteria in IWL (Table 7-1). A cutting mixer was used to perform stabilization treatments. If needed, deionized water was added to raw materials to reach an optimal water content (*i.e.* the one giving the highest dry bulk density). Mixing were carried out to stabilize 5 kg of material during approximately 5 minutes, which was enough to achieve a good homogeneity of mixtures. The sole exception was for LS, for which manual breaking of large clayey blocks and a longer mixing time were needed. The curing time between Fe<sup>0</sup> addition and efficiency control by SBLT was reduced to a maximum of 5 days to ensure that both Mo and Se could be quickly immobilized.

Table 7-1 : Concentrations of Mo and Se in the leachates obtained after Standardized Batch Leaching Tests carried out on CS, MLS-A, MLS-B and LS without and with zero valent iron stabilization. The percentage of reduction of the leached quantity by stabilization treatment is shown as a criterion for stabilization efficiency evaluation. Underlined values are above the IWL threshold values of 0.5 mg.kg<sup>-1</sup> and 0.1 mg.kg<sup>-1</sup> for Mo and Se respectively

Sample	Fe <sup>0</sup> dose	Leaching from Untreated samples		Leaching from Stabilized samples		Percentage of reduction	
		Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo (mg.kg <sup>-1</sup> )	Se (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mo	Se
CS	3 wt.%	<u>3.6 ± 0.1</u>	<u>0.10 ± 0.01</u>	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	99 %	61 %
MLS-A	1 wt.%	<u>0.7 ± 0.1</u>	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.01	89 %	35 %
MLS-B	1 wt.%	0.3 ± 0.1	0.03 ± 0.01	0.007 ± 0.001	0.002 ± 0.001	98 %	92 %
LS	3 wt.%	0.03 ± 0.02	<u>0.7 ± 0.2</u>	0.004 ± 0.001	0.07 ± 0.03	87 %	90 %

### 7.2.3. Artificial ageing protocols

Used as an artificial ageing protocol, soxhlet extraction principle takes advantage of the repetition of flooding / wash out cycles (Benzaazoua et al., 2004 ; ADEME, 2009). Test portions (ranging from 175 g to 225 g) of excavated materials (untreated and treated with Fe<sup>0</sup>) were placed in cellulose thimbles in the extraction column on top of a two-necked round-bottom flask (Figure 7-2). A test was performed without any solid and was used as a control sample to ensure that no contamination has been introduced by glassware and/or cellulose thimbles. In all cases, a volume (500 mL) of leaching solution (Deionized Water) was added into the flask. During operation, water was evaporated and then condensed on top of the setup resulting in slow immersion of the sample. When the column was filled out, an overflow system allowed a sudden draining and water loaded with leached elements fell down in the flask. Released elements were accumulated while re-boiled pure water initiated a new

immersion cycle. Succession of a large number of flooding / wash out cycles resulted in a gradual increase of the total Liquid/Solid Ratio ( $R_{L/S}^{TOT}$ ), calculated as follows:

$$R_{L/S}^{TOT} = R_{L/S}^i \times n = \frac{L}{M \times DMC} \times n \quad [7.1]$$

where  $M$  is the mass of the test portion,  $L$  is the volume of water in contact with the solid in each cycle,  $DMC$  is the dry matter content of the sample and  $n$  is the total number of cycles during the experiment.

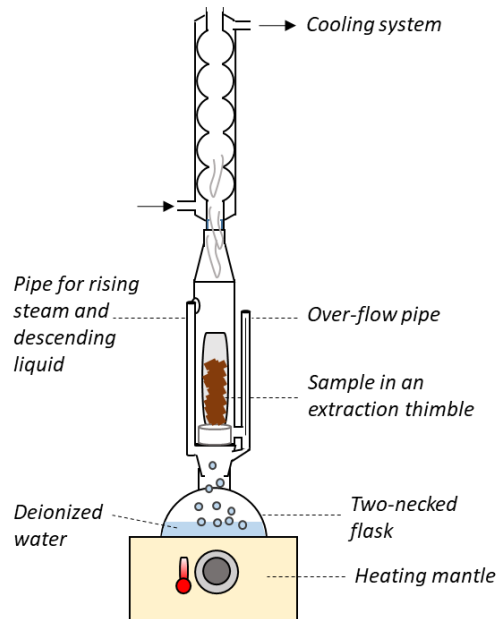


Figure 7-2: Schematic representation of soxhlet setup used as artificial ageing experiment

Two durations were used for soxhlet experiments. A 10 days long protocol was carried out in triplicates for all samples to reach a high  $R_{L/S}^{TOT}$  and a maximum alteration of excavated materials. Regularly spaced renewals of leaching solutions were ensured after 2, 4, 7 and 8 days. A shorter protocol was carried out on two excavated materials (unstabilized and Fe<sup>0</sup>-stabilized CS) in duplicates to control the increase of  $R_{L/S}^{TOT}$  and characterize the early behavior of samples undergoing soxhlet alteration. Duration of those short trials was limited to the time needed to reach a  $R_{L/S}^{TOT}$  of approximately 10 L.kg<sup>-1</sup>, which corresponded to 4 cycles using a 175 g test portion and considering that 90 % of total water was actually in contact with the sample during each cycle (see Figure 7-3).

For each renewal and at the end of both protocols, leachates were collected and pH, redox potential and conductivity were measured after cooling. Furthermore, TE (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V and Zn) concentrations were analyzed after filtration (< 0.45 μm) by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS ; THERMO X Series II instrument) while anions (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) concentrations were analyzed by ionic chromatography (DIONEX). Mass balances were calculated for

a given element using the ratio between the quantity released during soxhlet experiments and the total content in the considered sample:

$$W_i = \frac{\sum_{j=1}^k C_{m,i}^j}{C_{TOT,i}} \quad [7.2]$$

where  $W_i$  is the released mass percentage for the element  $i$ ,  $k$  is the number of sampling,  $C_{m,i}^j$  is the concentration of the element  $i$  expressed in  $\text{mg.kg}^{-1}$  and measured in the leachates of the sampling  $j$  and  $C_{TOT,i}$  is the total content of the element  $i$  in the sample expressed in  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

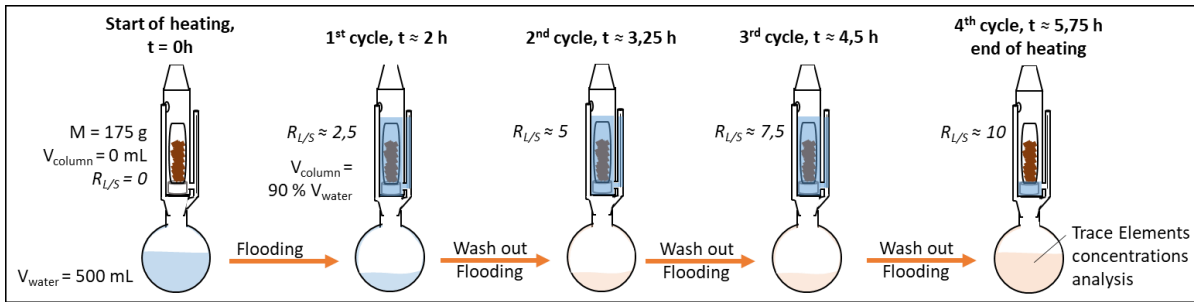


Figure 7-3: Schematic representation of the number of cycles needed to reach a  $R_{L/S}$  of 10 with the soxhlet setup

The short-duration soxhlet protocol was designed to ensure a  $R_{L/S}$  close to  $10 \text{ L.kg}^{-1}$  comparable with the one used in SBLT. To compare both leaching tests and see whether soxhlet setup played a special role in TE mobility (independently of the overall higher  $R_{L/S}$ ), an alteration coefficient,  $K_{alt}$ , has been defined. It consisted in the ratio between the Mo or Se quantity released during SBLT ( $C_{L/S=10}^{SBLT}$ ) and the one released during short-duration soxhlet experiments until  $R_{L/S} = 10 \text{ L.kg}^{-1}$  ( $C_{L/S=10}^{SOX}$ ).

$$K_{alt} = \frac{C_{L/S=10}^{SOX}}{C_{L/S=10}^{SBLT}} \quad [7.3]$$

Finally, a specific investigation using the nuclear microprobe of the Laboratoire d'Étude des Éléments Légers (LEEL; Saclay, France) was performed on a solid residual ( $\text{Fe}^0$ -stabilized CS) obtained after 10 days of soxhlet experiment. Micro Proton Induced X-Ray Emission ( $\mu$ -PIXE) and Micro Rutherford Backscattering Spectroscopy ( $\mu$ -RBS) analysis were performed as described in section 6.2.5 to see if Mo and/or Se could still be detected in association with iron (hydr-)oxides despite the altering conditions of ageing experiments. A preliminary observation of the sample using Scanning Electron Microscopy (SEM) was done to select potential Mo and/or Se bearing iron (hydr-)oxides formed following  $\text{Fe}^0$  oxidation.

### 7.2.4. Modelling

A hydro dispersive transport model has been used to simulate TE release from untreated and treated excavated materials in a storage scenario considering standard geometry and characteristics for the waste mounts without any physical barriers (geological or artificial). Analytical resolution of the problem was realized using MISP software (Guyonnet, 2008). It combines a solution for TE vertical migration (considering advection and diffusion-dispersion) from a pollution source downward through the Non-Saturated Zone with a solution for the tri-dimensional migration of pollutants in the aquifer from a horizontal source located on the groundwater table. In agreement with previous works having led to the definition of the different classes of waste landfills, water quality regarding TE concentrations was evaluated considering a Point Of Compliance (POC) located 20 m downstream from the storage area (Figure 7-4). World Health Organization guidelines for drinking water published in 1996 were used as objectives for water quality at the POC (WHO, 1996b). Although actualized since, these values have the advantage to be the one existing when the different class of wastes landfills were defined and to be more constraining than the current recommended values (WHO, 2022).

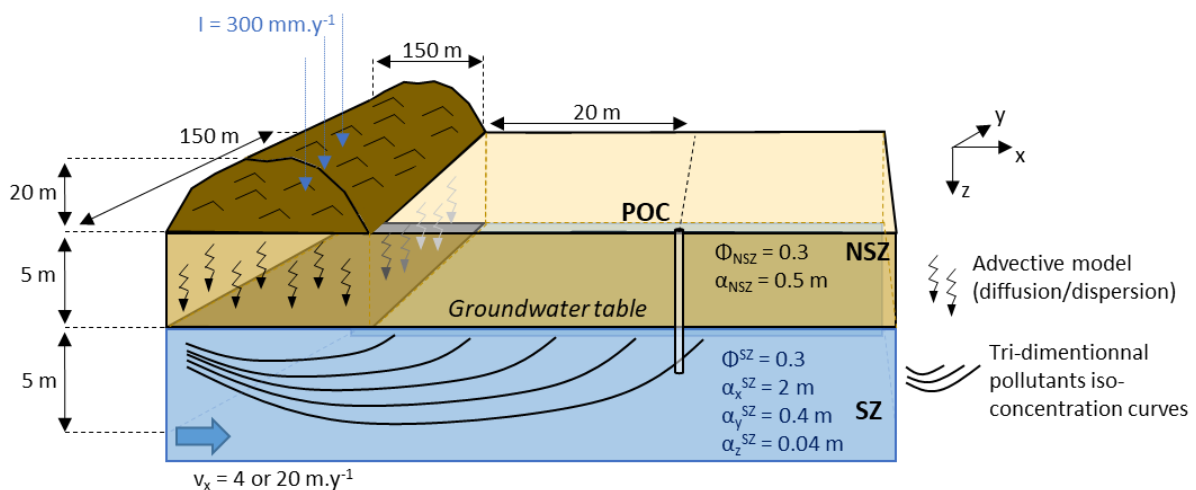


Figure 7-4: Schematic representation of the storage scenario considered for hydro dispersive modelling. NSZ = Non-Saturated Zone; SZ = Saturated Zone; POC = Point Of Compliance;  $I$  = net infiltration rate;  $\phi$  = porosity;  $\alpha$  = longitudinal dispersivity;  $v_x$  = groundwater lateral speed

The particularity of this study consisted in the fact that concentrations extracted from soxhlet trials were used as the source term for hydro dispersive modeling. The source term has to be defined as a flux of matter as a function of time. As such, results of soxhlet trials expressed in concentrations as a function of artificial ageing time (*i.e.* the duration of soxhlet experiment) were converted as a function of the actual ageing time,  $t$ , of the material in a context of storage. This time was estimated using the following equation, initially developed for standardized batch leaching tests (Kosson et al., 1996):

$$t = R_{L/S} \times d \times \frac{H}{I} \quad [7.4]$$

where  $R_{L/S}$  is the Liquid/Solid ratio obtained during soxhlet trials,  $d$  is the apparent bulk density of excavated rocks and soils ( $1.500 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  $H$  is the mean height of the landfill (20 m) and  $I$  is the net infiltration rate ( $300 \text{ mm.year}^{-1}$ ).

Experimental data from soxhlet trials have been extrapolated using the Curve Fitting Toolbox of Matlab (v.R2021b) to give a continuous solution for the source term. Considering that the initial concentration ( $C_{t=0}$ ) from the pollution source was zero, all data were correctly represented by a two terms exponential function:

$$C = a \times e^{bt} + c \times e^{dt} \quad [7.5]$$

where  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and  $d$  are optimized extrapolation coefficients. For all samples, they are summed up in Annex G (Table G-1) as long as the corresponding Root-Mean-Square Errors (RMSE) and determination coefficients ( $r^2$ ).

### 7.3. Results and Discussion

#### 7.3.1. Samples alteration visualized through general parameters variations

A general trend could be noticed for all samples when looking at leachates' parameters such as pH, redox potential and conductivity evolutions during soxhlet experiments (Figure 7-5). Unstabilized and stabilized materials all showed a pH increase during the first days of the ageing experiment ultimately buffered at values between 9.5 and 9.9. The control sample pH was relatively stable between 6.2 and 6.7 over the whole experiment, which were values expected for hot pure water (Light T.S., 2002). Thus, pH variations during experiments with excavated materials should be caused by bulk composition rather than unrelated factors such as the degradation of cellulose thimble for instance. Carbonated minerals dissolution during laboratory or field ageing conditions has already been observed (Ritsema and Groenenberg, 1993; Mahoney et al., 2019; Drapeau et al., 2021b). Instability of such mineral phases resulting in bicarbonate ions ( $\text{HCO}_3^-$ ) release in the leachates was probably the main factor explaining the observed pH increase and buffering. Indeed, for CS, MLS-A and MLS-B the bulk geochemistry was mainly composed of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and/or dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). For LS, calcite was in minority but still observed by XRD with a Ca total content of 1.6 %<sub>atomic</sub> measured by XRF (Tableau B-1 and Table B-2). Its dissolution might still explain pH increase since shales with two times lower Ca total contents were shown to have their pH buffered around 8.9 during 4 weeks long soxhlet experiments (Mahoney et al., 2019). Interestingly, MLS-A (unstabilized and stabilized) pH measurement after 2 days of ageing was significantly lower than for the three other samples. The presence of sulfated minerals could be used to distinguish MLS-A from CS and LS, while a higher content of celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) distinguished it from MLS-B. Release of sulfate ions could have compensated the increase of pH due to carbonates dissolution. Since MLS-B did not show such lower initial pH values (although having higher gypsum content), one might infer that sulfates released (and pH decrease) was mainly due to celestite partial dissolution. Overall, stabilization through  $\text{Fe}^0$  addition was not seen to have an influence on pH evolution during ageing experiments.

Conductivity was shown to decrease as a function of ageing time for all samples. The highest values were always observed in the first leachates sampling. The following decrease was due to the impoverishment in reactive soluble salts in bulk samples. LS showed the lowest conductivity values so that dissolution of both carbonated and sulfated minerals could be considered of main influence in conductivity total values. A higher impact might be attributable to sulfated minerals as inferred by the higher values observed in (un)stabilized MLS-A leachates. As noticed for pH, addition of  $\text{Fe}^0$  did not affect conductivity measurements and results were consistent between unstabilized and stabilized samples.



Redox potential in raw samples was stable during the 10 days of ageing with values ranging from 0.17 to 0.28 V. The sole exception was seen in LS, for which redox potential was stable in the two first leachates sampling but then suddenly increased in the following measurements with values around 0.35 V. In stabilized samples, redox potential was seen to be slightly higher except for MLS-A, where no significant discrepancies were seen with or without addition of  $Fe^0$ . Overall, redox potential variations were difficult to discuss since they were likely to be dictated by contradictory mechanisms. One might notice here that slightly higher redox potential with  $Fe^0$  addition could be linked to iron corrosion, which will release  $Fe^{2+}$  rapidly oxidized in amorphous iron (hydr-)oxides such as goethite ( $FeOOH$ ) and/or ferrihydrite ( $Fe(OH)_3$ ) (Fiedor et al., 1998).

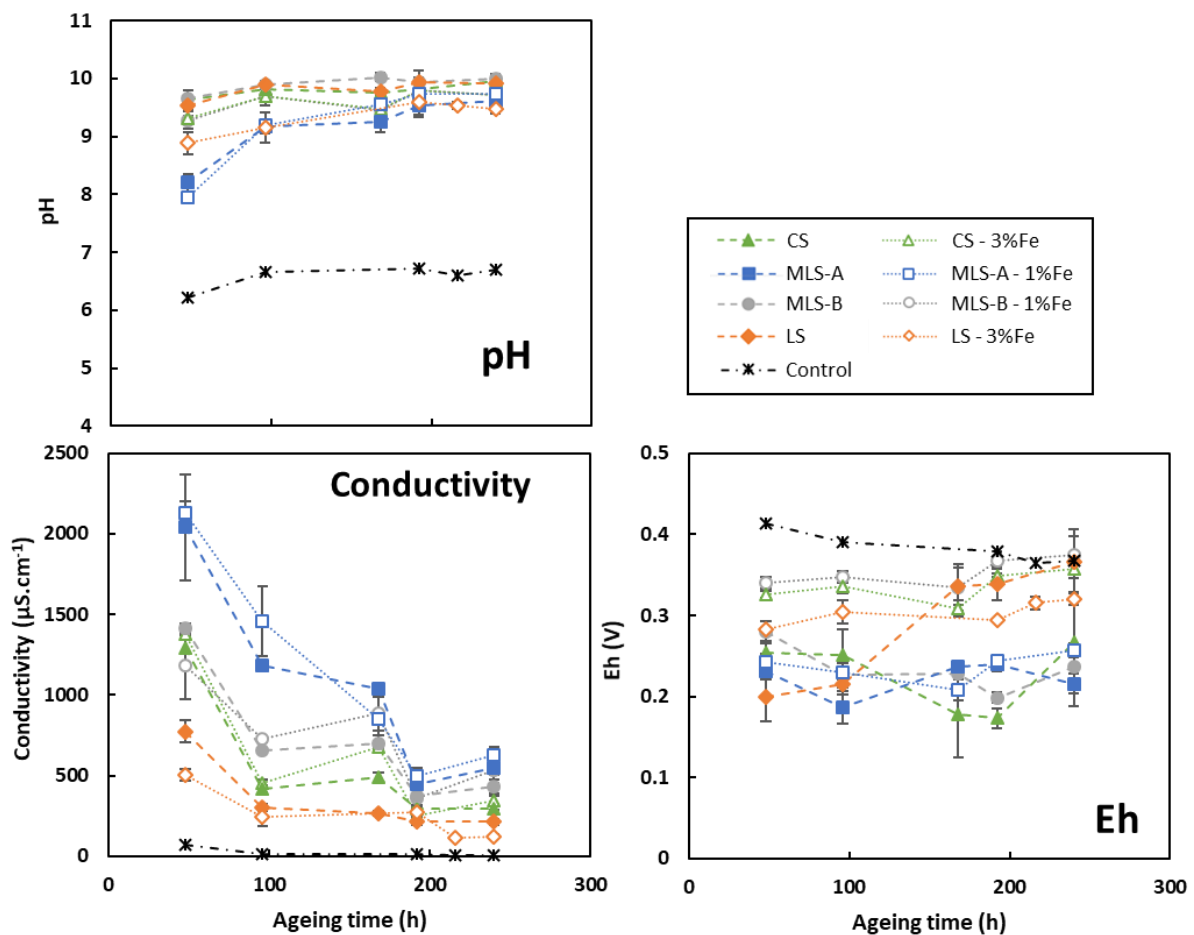


Figure 7-5: pH, Eh and conductivity evolution in the leachates collected during the 10 days of soxhlet ageing carried out on unstabilized and stabilized excavated materials

### 7.3.2. Mo and Se release during soxhlet experiments

#### 7.3.2.1. Comparison with standardized batch leaching tests (SBLT)

During soxhlet experiment, Mo and Se concentration profiles were seen to follow a decreasing trend for all samples (Figure 7-6). As expected, overall intensities of Mo and Se release from unstabilized samples during soxhlet ageing were consistent with TE mobility previously noticed through SBLT. Consequently, the quantity of Mo leached was the highest in CS and the lowest in LS while, for Se, it was the highest in LS and the lowest in MLS-B.

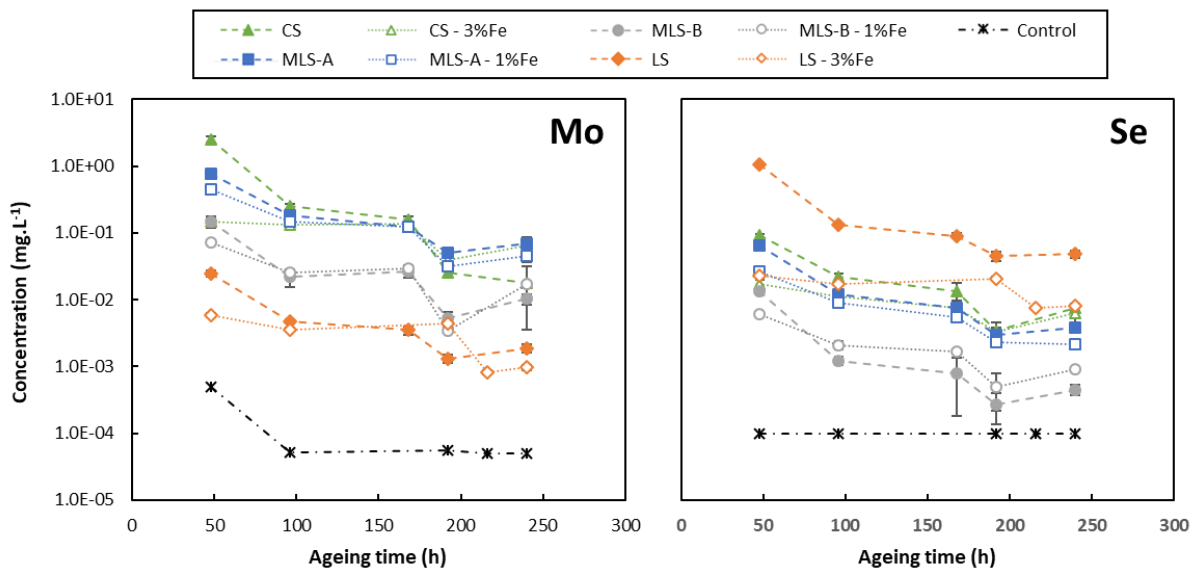


Figure 7-6: Molybdenum and Selenium concentrations in the leachates sampled during soxhlet experiments carried out on unstabilized and  $Fe^0$ -stabilized excavated materials

Nevertheless, significant differences have been noticed when looking at mass balances calculated from the released concentrations after the two leaching tests. Mass percentages of Mo and Se released from unstabilized and stabilized excavated materials after SBLT and after soxhlet experiment are presented in Figure 7-7. The proportions of TE released from unstabilized samples during soxhlet experiment were systematically higher than the proportion released during standardized batch leaching tests. This was particularly significant for Mo in all samples and for Se in MLS-A and LS. These results strongly supported soxhlet as a suitable experimental protocol to attest the efficiency of a stabilizing treatment. Indeed, the increase in TE mobility compared to SBLT should be linked to the strong altering conditions imposed by the experimental setup. Several factors could explain these discrepancies like the increasing Liquid/Solid ratio ( $R_{L/S}$ ); the constant disequilibrium between the re-boiled leaching solution and the bulk sample; the flooding and washout cycles, which might create alternating between local anoxic and oxic conditions; or the high temperature of leaching solutions

when it fell over the sample after condensation. Unfortunately, it was difficult to decipher which factor might prevail compared to the others because of their simultaneous occurrence.

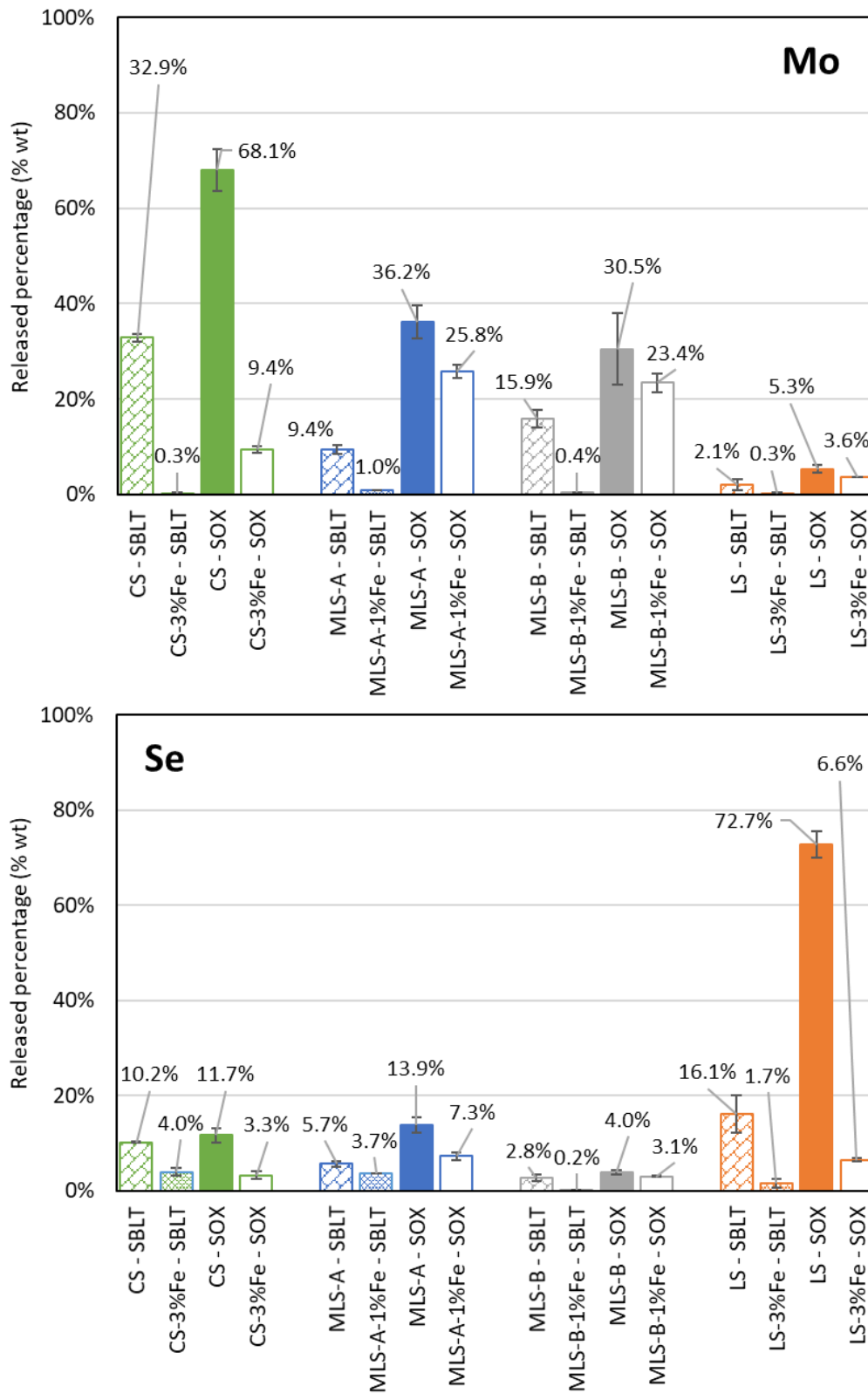


Figure 7-7: Percentage of total Mo and Se released from unstabilized and Fe<sup>0</sup>-stabilized excavated materials after Standardized Batch Leaching Tests (SBLT) and Soxhlet experiments (SOX).

Table 7-2 shows the alteration coefficients calculated as mentioned in section 7.2.3 for the two samples having undergone this short-duration soxhlet ageing. First, it should be noticed that coefficients were relatively low (between 1 and 1.5), which seemed to show that early kinetics of soxhlet alteration did not induce a strong increase of Mo and Se leaching compared to SBLT. For Se, Figure 7-7 showed that overall quantity extracted from SBLT was close to the one extracted from soxhlet experiment for both unstabilized and Fe<sup>0</sup>-stabilized CS. Hence, for this element, one might read  $K_{alt}$  values close to 1 as an indicator showing that soxhlet setup did not bring into play specific alterations likely to increase Se mobility. This could be explained from Se distribution in CS, which has shown low initial mobility and a major residual fraction unlikely to be mobilized (). On the other hand, as far as Mo was concerned,  $K_{alt}$  close to 1 have to be interpreted in light of the mass balances presented in Figure 7-7, which shows that soxhlet ageing lead to a significantly higher release compared to SBLT. This extent of released Mo increased its extraction from the bulk sample by a factor 2 and 30 in unstabilized and Fe<sup>0</sup>-stabilized CS respectively. Hence, one might suggest that, unlike for Se, the following flooding/washout cycles were of importance to reach the total amount of Mo extracted because of soxhlet ageing. It remains to know whether it was only due to the increasing  $R_{L/S}$  during the course of soxhlet ageing or if other factors were involved. Nevertheless, depending on TE initial speciation, these results have shown that SBLT might hide a large amount of the potential leachability to be expected from naturally contaminated excavated materials.

Table 7-2: Alteration coefficients ( $K_{alt}$ ) for Mo and Se in unstabilized and Fe<sup>0</sup>-stabilized CS.  $K_{alt}$  have been calculated as the ratio between TE quantity extracted during SBLT and the one extracted during short-duration soxhlet experiments

Element	CS	CS-3%Fe <sup>0</sup>
Mo	1.0	1.0
Se	1.2	1.5

#### 7.3.2.2. Factors affecting TE release

Mo and Se bearing phases (such as celestite in MLS-A and MLS-B and carbonates in CS) partial dissolution should be considered as consequences of soxhlet altering conditions and as causes for high TE concentrations in soxhlet leachates. Iron sulfides (pyrite, FeS<sub>2</sub>) have also been identified as bearing phases for both Mo and Se in all samples. Even if their global contribution to Mo and Se repartition was shown to be relatively low (< 15% except for MLS-B), pyrite dissolution during soxhlet experiments would still generate an extent in TE release. Soxhlet conditions are known to favor pyrite oxidation although it has been shown that the presence of carbonates might act as a limiting co-factor (Mahoney et al., 2019). Carbonates buffering capacity in presence of iron sulfides surely maintain a pH in favor of iron (hydr-)oxides precipitation (Drapeau et al., 2021). Such conditions could firstly be in favor of pyrite

dissolution but would eventually trigger its passivation as precipitation covers pyrite surfaces, thus preventing its complete dissolution (Mahoney et al., 2019). Finally, a fraction of Mo and Se was also initially associated to natural iron (hydr-)oxides through surface complexation. This was particularly significant for Se in LS (). One might infer that such associations should hardly resist to soxhlet alteration because of the increasing  $R_{L/S}$  and pH, which are conditions strongly in disfavor of oxyanions retention.

By linking the quantity of TE released during soxhlet experiment (Figure 7-7) and their initial repartition in each sample (), it was possible to suggest which fractions were more likely to have been impacted by soxhlet conditions. In LS, the quantity of Se released during soxhlet ( $73 \pm 3$  % of total Se) was close to the sum of three out of the four fractions (exchangeable, adsorbed and pyrite-associated) identified for this sample (65 % of total Se). Mobilization of the exchangeable Se was expected and already noticed through standardized batch leaching tests. Mobilization of the adsorbed fraction could be anticipated given the increasing pH, which resulted in the augmentation of the net negative charge of surface reactive sites ultimately repelling oxyanions. Finally, supposing that the residual fraction was not affected by soxhlet conditions, one might infer that the fraction of Se associated with pyrites was also released. In this sample with very low carbonate content, passivation of pyrite should be less efficient so that its oxidation would be higher than in the other samples. Relations between soxhlet mass balances and initial speciation of TE were less obvious in the three other excavated materials. This might be caused by the fact that, apart from the exchangeable fractions, Mo and Se speciation were mainly related to associations with carbonates and celestite and most probably occurred through incorporation and/or solid solution mechanisms. Since neither carbonates nor celestite dissolution should reasonably be considered as complete, it became difficult to compare extracted quantities from soxhlet experiments with clearly identified fractions. The resulting amount of TE released should be considered carefully as the sum of Mo and Se release from mineral partial dissolution, while a significant amount could still be carried by the unaltered mineral phases.

Given the high Mo and Se mobility acknowledged during the ageing experiment, comparison between their behavior from unstabilized and stabilized samples should give insights on  $Fe^0$  stabilizing impact under strongly altering conditions. In Figure 7-7, it can be seen that proportions of Mo and Se released during soxhlet experiments carried out on  $Fe^0$ -stabilized samples were systematically below the proportion released in unstabilized samples. This observation was particularly significant for the two samples showing the highest initial leaching potential, that is CS and LS regarding Mo and Se mobility respectively. The total amount of Mo leached at the end of the experiment was decreased by 7 times in stabilized CS while the decrease reached a factor of 11 for Se in stabilized LS. Impact of  $Fe^0$  addition was significant but less important in MLS-A and MLS-B. In these samples, one can notice that, for both

Mo and Se, the difference between the proportion of TE released without stabilization and the one released with stabilization was close to the quantity extracted during standardized batch leaching tests (*i.e.* the more mobile fraction). It is possible that addition of Fe<sup>0</sup> in these two samples almost exclusively targeted oxyanions fraction initially free in the bulk sample, while other associations (with celestite and pyrite) remained unchanged because of strong affinities ensured by the corresponding mechanisms (incorporation and/or solid solution). Hence, soxhlet results for these two samples could be used to infer that the adsorbed oxyanions on freshly precipitated iron (hydr-)oxides were strongly retained and accounted for the mobility loss observed between unstabilized and stabilized MLS-A and MLS-B. From that point, one should also notice that, since soxhlet conditions triggered partial celestite (and perhaps pyrite) dissolution, stabilization of the corresponding Mo and Se released was unlikely. In other words, the extent of oxyanions removal due to soxhlet strongly altering conditions was not subject to stabilization during the course of the ageing experiments. This result could have been anticipated since it has already been shown that Fe<sup>0</sup> effect on Mo and Se release control in such excavated materials was mainly due to complexation at iron (hydr-)oxides surfaces. Yet, the alkaline pH induced by carbonates dissolution was strongly in disfavor of oxyanions adsorption as was the high  $R_{L/S}$ , already 10 times higher than the one used in standardized batch leaching tests after 48 h of ageing experiment.

In light of these assumptions, it was not possible to justify the stronger stabilization already discussed for Mo in CS and Se in LS by invoking a retention mechanism taking place during the course of the ageing experiments. Presumably, the mineral phases controlling TE speciation in these two samples (*i.e.*, carbonates for Mo in CS and natural iron (hydr-)oxides for Se in LS) involved weaker mechanisms than the one occurring with celestite in MLS-A and MLS-B. Addition of Fe<sup>0</sup> might have brought to CS and LS a sufficient quantity of newly formed reactive surface sites to trigger complexation with highly exchangeable oxyanions but also with the oxyanions weakly bound with carbonates and/or natural iron (hydr-)oxides. Based on mass balance considerations, the resulting associations appeared to be (at least partly) resilient towards the altering conditions induced by soxhlet experiments. Such assumptions were directly confirmed by nuclear microprobe analysis carried out on soxhlet experiment residuals of Fe<sup>0</sup>-stabilized CS. Figure 7-8 presents an iron (hydr-)oxide formed following Fe<sup>0</sup> addition, on which  $\mu$ -PIXE and  $\mu$ -RBS measurements were performed. The same procedure carried out in a previous work (Chapitre 6) on an unaged Fe<sup>0</sup>-stabilized CS allowed the identification and the quantification of both Mo and Se in association with a goethite-like mineral phase. Here one can notice that, despite the ageing protocol, both TE were still detected in association with iron (hydr-)oxides (see Table 7-3).

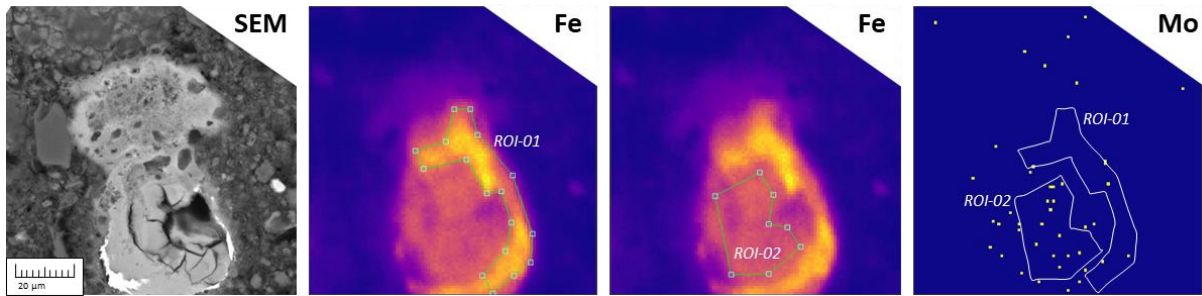


Figure 7-8: Scanning Electron Microscopy (SEM) images and quantitative mapping of Fe and Mo distributions obtained with  $\mu$ -PIXE measurements on an iron (hydr-)oxide grain selected from solid residual obtained after soxhlet ageing carried out on  $\text{Fe}^0$ -stabilized CS. Quantifications presented in were performed on the two Regions Of Interest (ROI) indicated here.

In the case of Mo,  $\mu$ -PIXE measurements were below the Detection Limit (DL) but quantitative mapping of Mo distribution was unambiguously associated with the observed iron grains as shown in Figure 7-8 and in the PIXE spectrum corresponding to ROI-02 presented in Annex G (Figure G-1). Based on the O/Fe weight ratios calculated, it is possible to suggest the nature of iron (hydr-)oxides. Interestingly, ROI-01 and ROI-02 showed significantly different results with values close to O/Fe ratios expected for hematite (0.43) and goethite (0.57) respectively..  $\text{Fe}^0$  corrosion products could be multiple depending on the environmental conditions (Guan et al., 2015). Moreover, soxhlet experiments could have result in further change in iron (hydr-)oxides degree of oxidation explaining such variable composition. Here, the corresponding quantitative mapping of Mo distribution showed a preferential association in the bottom left corner of the grain corresponding to ROI-02. Goethite-like minerals would therefore be once again inferred as the preferential  $\text{Fe}^0$  oxidation products likely to control Mo mobility after stabilization.

Table 7-3 : Quantitative results obtained by  $\mu$ -PIXE and  $\mu$ -RBS on the four Regions Of Interest (ROI) presented in Figure 7-8. For  $\mu$ -RBS measurements of trace elements the Detection Limit (DL) is given. O/Fe represents the weight ratio of Oxygen and Iron in the considered ROI.

	C	O	Ca	Fe	Se	DL Se	Mo	DL Mo	O/Fe
Unit	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	-
ROI-01	7.8	28.9	3.2	60.4	68	26	0	-	0.48
ROI-02	8.4	34.2	2.5	54.3	32	32	172	297	0.63

Such conclusions have direct consequences in terms of environmental management of stabilized excavated materials.  $\text{Fe}^0$  addition to rocks and soils representative of Mo and Se leachability issues in GPE showed strong retention potential, especially when applied to materials with high proportion of initially exchangeable and poorly adsorbed oxyanions. Nevertheless, Mo and/or Se bearing mineral phase's progressive dissolution due to changing conditions (pH, redox potential...) in a storage scenario would eventually enhance TE release, which might not be mitigated if, in the same time, complexation

at iron (hydr-)oxides is disfavored. Evolution of excavated materials pH in an inert waste landfill could go either ways (towards more acidic or more alkaline values) under the action of intrinsic and/or external factors. For instance, co-storage with soils showing more acidic characteristics or exposure to acidic rain would potentially result in pH decrease. On the other hand, addition of lime or cement, which are common treatments used to improve physical properties of soils, would displace pH towards more alkaline values (van der Sloot and Dijkstra, 2004). In the case of growing acidity, oxyanions release as a response of bearing phase's dissolution might be easily mitigated by complexation phenomena as it has been already recorded in unstabilized and stabilized samples through pH dependence leaching tests (Tiberg et al., 2016; Brandely et al., 2022). Under such conditions, the net surface charge of iron (hydr-)oxides (natural or added through Fe<sup>0</sup> stabilization) would be positive and in favor of negatively charged ionic species adsorption. Nevertheless, as far as our excavated materials are concerned, the strong buffering capacity induced by the high carbonates content will probably prevent them from acidification. Hence, as demonstrated by soxhlet extraction experiments, the real problem would most likely come from a hypothetical pH increase. As such, the use of Fe<sup>0</sup> as a stabilizing agent could be limited to control TE release during storage, especially when initial TE speciation involves associations with mineral phases likely to react under alkaline pH. To see how such results would be translated in a context of inert waste storage scenario, we present hereafter a hydrodispersive modelling using a pollution term source based on concentration profiles obtained with soxhlet experiments.

### 7.3.3. Hydrodispersive modelling

The aim of the modelling approach was to quantify and compare the impact of unstabilized and stabilized excavated rocks and soils mounts of known geometries stored directly on top of an aquifer. Environmental impact of excavated materials was only discussed regarding groundwater quality downstream the storage site with a particular emphasize put on the maximum Mo and Se concentrations reached 20 m far from the potential contamination source. The same strategy was used to define acceptation criteria for the various class of landfill in the frame of the European Council decision 2033/33/CE (Hjelmar et al., 2001). However, back in the days, ascending percolation tests were used to describe the source term. In the present study, TE concentrations measured in soxhlet leachates as a function of the ageing time were used as a new approach to define the source term. It was thus expected to represent a worst-case scenario considering strongly altering conditions for the bulk material. As presented in section 7.2.4, an extrapolation has been realized to convert discrete experimental values from leachates sampling into continuous functions usable as source term in hydrodispersive modelling. Briefly, it has to be noted that the maximum released concentration of TE was systematically observed in the first sampling (after 2 days of ageing). Due to the experimental



setup, these maximum concentrations were reached after the accumulation of released TE from the sample in the boiler as the flooding/washout cycles number raised. It would thus be unrealistic for data extrapolations to consider higher concentrations. Hence, definition of continuous functions was constrained by setting the maximum concentrations equal to the values measured after 2 days of ageing. Finally, as mentioned in section 7.2.3, two samples (CS and CS - 3%Fe<sup>0</sup>) have also undergone a shorter ageing protocol limited to 4 flooding/washout cycles. For these samples, an additional concentration has been considered. Extrapolated curves are presented for Mo and Se in Figure 7-9 and Figure 7-10 respectively while the corresponding extrapolated coefficients, determination coefficients and RMSE are given in Table G-1.

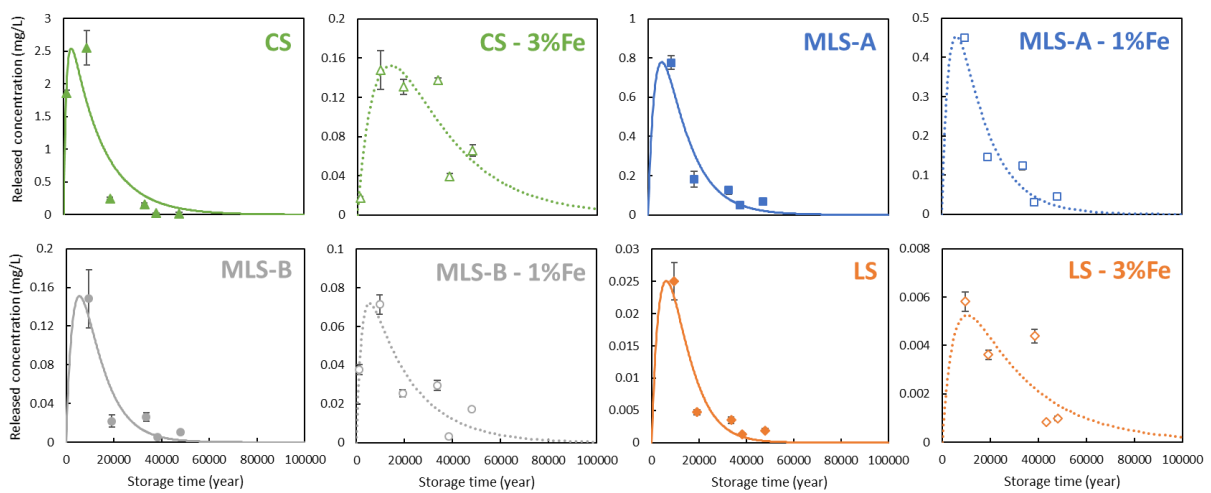


Figure 7-9: Mo concentrations measured in soxhlet leachates and the corresponding extrapolated continuous functions used as input data for the source term. Concentration are expressed in mg.L<sup>-1</sup> and are represented against the estimated storage time calculated based on the Liquid/Solid ratio of soxhlet experiments

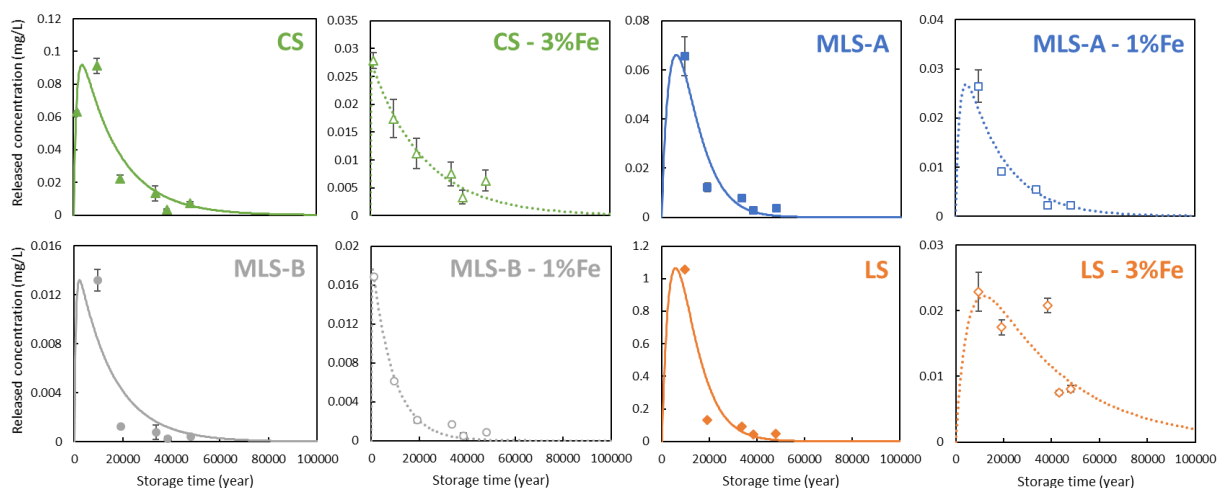


Figure 7-10: Se concentrations measured in soxhlet leachates and the corresponding extrapolated continuous functions used as input data for the source term. Concentration are expressed in mg.L<sup>-1</sup> and are represented against the estimated storage time calculated based on the Liquid/Solid ratio of soxhlet experiments

Table 7-4 presents Mo and Se maximum concentrations calculated at the POC for the four excavated materials without and with Fe<sup>0</sup>-stabilization. Two scenarios were considered in which groundwater lateral speeds were set to slow or fast values of 4 and 20 m/y<sup>-1</sup> respectively. The influence of the thickness of the Non-Saturated Zone (NSZ) was also investigated but concentrations at the POC were not different when calculated considering a 1 m or 5 m thick NSZ. Only a delay was observed in the time needed to reach the maximum concentrations given the longer distance to travel in the NSZ for the TE before reaching the groundwater level. Hence, quantitative results will only be discussed with a 5 m thick NSZ.

*Table 7-4: Maximum Mo and Se concentrations obtained at POC for each excavated material (unstabilized and stabilized) according to the hydrodispersive modelling. The bulk of solid was located on top of the aquifer with a 5 m thick Non-Saturated Zone. Two groundwater lateral speeds of 4 and 20 m.y<sup>-1</sup> were used. Concentrations were means of several measurements regularly spaced through the water column. Values in bold are below WHO guidelines values for drinking water published in 1996.*

Groundwater velocity Element	Concentrations obtained at POC (mg.L <sup>-1</sup> )			
	4 m.y <sup>-1</sup>		20 m.y <sup>-1</sup>	
	Mo	Se	Mo	Se
CS	5.482	0.201	1.141	0.042
CS – 3%Fe	0.335	0.056	<b>0.069</b>	0.012
MLS-A	1.712	0.145	0.356	0.03
MLS-A – 1%Fe	0.998	0.059	0.208	0.012
MLS-B	0.331	0.029	<b>0.069</b>	<b>0.006</b>
MLS-B – 1%Fe	0.158	0.033	<b>0.033</b>	<b>0.007</b>
LS	<b>0.055</b>	2.34	<b>0.011</b>	0.487
LS – 3%Fe	<b>0.012</b>	0.049	<b>0.002</b>	<b>0.01</b>
WHO (1996b)	0.07	0.01	<b>0.07</b>	0.01
WHO (2022)	0.07	0.04	-	0.04

Most of the unstabilized samples were seen to give maximum concentrations higher than the 1996 WHO guidelines values (WHO, 1996b). These values were chosen as main comparative criteria as they were in effect when the different classes of waste landfill were defined. Some exceptions were noticed and corresponded to the cases initially showing the lowest mobilities, which concerned Mo in LS and both TE in MLS-B. For the latter, a slow groundwater speed still resulted in concentrations slightly higher than the 1996 WHO guidelines values. Overall, maximum Mo and Se concentrations at POC were seen to decrease with the increase of the groundwater lateral speed. Indeed, in both cases, the quantity of contaminant reaching the groundwater level was the same but higher lateral speed resulted in a stronger dispersion and a stronger dilution effect. Consistently with the behavior observed during Soxhlet experiments, Fe<sup>0</sup>-stabilized samples allowed relatively good mitigation of Mo and Se concentrations at the POC compared to unstabilized samples. Nevertheless, the compliance with the 1996 WHO guidelines values for drinking water was still scarcely observed especially when

groundwater speed was set to  $4 \text{ m.y}^{-1}$ . One might still point out that Mo concentrations reached at POC from  $\text{Fe}^0$ -stabilized CS showed significantly mitigated values (with a division by a factor 16). Similar results were obtained considering Se in  $\text{Fe}^0$ -stabilized LS. In a situation where these two materials would be stored above an aquifer with a relatively high velocity (*i.e.*  $\geq 20 \text{ m.an}^{-1}$ ), it would result in safe concentrations regarding 1996 WHO guideline values for Mo and only a small overpass for Se (Table 7-4). The fact that  $\text{Fe}^0$  addition could reach such results when applied on the materials showing the highest initial TE mobility should promote the consideration of stabilization to limit environmental issues linked with TE release from naturally contaminated rocks and soils. Slightly less significant results were obtained with MLS-A. Despite its lower initial mobility in raw materials, Mo concentration obtained at the POC from  $\text{Fe}^0$ -stabilized MLS-A was three times higher than the one obtained from  $\text{Fe}^0$ -stabilized CS. Even with the highest groundwater lateral speed, Mo concentrations at POC remained above the 1996 WHO guidelines values. Here again, this was consistent with our previous discussions, which shed light to the reactivity of TE bearing phases likely to dissolve under soxhlet altering conditions. It is difficult to discuss whether these conditions could represent a true behavior for elements originated from naturally contaminated excavated materials or not. Indeed, soxhlet ageing triggered mineral phase's dissolution by accelerating the reaction kinetics. Although celestite and carbonated minerals dissolution should be expected over a more or less long period, the resulting pH increase observed during soxhlet experiments might be less significant with slower kinetics. Hence, conditions could be less in disfavor of oxyanions stabilization than what was observed during soxhlet experiment. If so, equations used to define the source term might ultimately underestimate the ability of oxyanions to be retained at iron (hydr-)oxides surfaces.

In light of the previously discussed results, the hydrodispersive modelling involving artificial ageing results as input data for the source term should be used to step back considering the management of naturally contaminated excavated rocks and soils. First, it should be noticed that the concern regarding such materials leaching potential was justified. Indeed, results for unstabilized CS, MLS-A and LS have shown Mo and/or Se concentrations high above the 1996 WHO guidelines values. One could argue that our approach was likely to overestimate the pollution source given the strong alteration observed under soxhlet conditions. Although probably true, this could also be used to outline the efficiency of stabilization. Indeed, in the same samples after addition of  $\text{Fe}^0$ , concentrations downstream the storage area were much lower. Even if WHO guideline values were not systematically met, the environmental risk linked to these materials with low total TE contents appeared to be at least partly limited. Second, as mentioned in earlier works, the initial speciation of contaminants played a key role in the whole stabilization process. Stronger associations and low mobility could be expected to result in smaller risk of high concentration in the aquifer. However, in some cases, the fact that TE are initially

strongly associated could consist in a major drawback for Fe<sup>0</sup> stabilization. This would be explained by the fact that TE were unavailable for complexation during the operation of stabilization (*i.e.* the mixing). As ageing of the material occurred, a significant quantity of Mo and Se was released from the deterioration of the aforementioned strong associations. Presence of iron (hydr-)oxides due to Fe<sup>0</sup> addition might mitigate such a release only if conditions are in favor of oxyanions complexation. On the contrary, in excavated materials with a high content of poorly adsorbed TE, stabilization would occur in a large extent during the mixing. Soxhlet extraction has shown that the resulting associations were relatively resilient so that Fe<sup>0</sup> stabilization in such material could be considered as efficient on a long-term basis.

#### 7.4. Conclusion

Overall, the ageing protocol used in this study has been shown to trigger Mo and Se release from naturally contaminated excavated materials compared to Standard Batch Leaching Tests. Differences in the initial speciation of TE seemed to result in various behavior, which could have varying impact when planning (un)stabilized rocks and soils storage. In an unintuitive way, high Se and Mo initial mobility (mainly acknowledged in clayey and carbonated rocks respectively) were shown to result in a better long-term response to Fe<sup>0</sup>-stabilization treatment. On the other hand, initially less worrying mobility might result in higher risks regarding TE release from stabilized materials. Such observations have been explained by considering that higher availability of TE during Fe<sup>0</sup>-stabilization process should result in formation of a large number of strong complexes between oxyanions and iron (hydr-)oxides. These complexes appeared to be stable under soxhlet altering conditions, which was demonstrated by both ageing experiments coupled with hydrodispersive modelling and direct measurements with nuclear microprobe analysis. In other materials, TE initial speciation involved stronger associations with mineral phases unlikely to be rearranged during the stabilization process. Their storage should be carefully considered since, with time, conditions favoring dissolution of such bearing phases might induce an increase of contamination source, which would not be necessarily mitigated by the presence of iron (hydr-)oxides.

The diversity of naturally contaminated excavated materials studied here should put light on the difficulty to consider stabilization as an automatic tool to help managing their evacuation from construction sites. Indeed, although showing consistent and promising results regarding its ability to reduce Mo and Se mobility in particular cases, it appeared to be strongly dependent on TE initial speciation. However, public works companies facing issues regarding the acceptation of naturally contaminated rocks and soils truly need readily executable solutions. Because of the huge amount of material involved and the varying composition likely to occur, it might probably be adventurous to guarantee stabilization efficiency without a specific case study as performed here. Another solution could be the use of generic characterization methods likely to foresee the stabilizing efficiency based on the knowledge accumulated on TE speciation. For instance, for naturally contaminated materials from the Parisian basin, our study counterintuitively suggested that Fe<sup>0</sup>-stabilization should be the most efficient on materials showing the highest TE initial mobility, which could be observed by simple standardized batch leaching tests.



## À retenir

---

Peu de travaux se sont penchés sur la stabilisation de terres excavées naturellement contaminées présentant de faibles teneurs totales en ETM. Parmi ceux recensés, aucun ne traite le cas de contaminations en Mo ou en Se. La nature et l'efficacité des mécanismes de stabilisation dépendent de plusieurs facteurs dont le type de stabilisant, le type de contaminant, la nature des matériaux ou encore les conditions environnementales. Bien que le  $Fe^0$  soit reconnu pour agir sur la mobilité des ETM *via* la formation d'(hydr-)oxydes de Fe susceptibles d'adsorber les contaminants, **la nature des mécanismes impliqués a fait l'objet ici d'une investigation en relation avec les spécificités de nos matériaux** (*e.g.* faibles teneurs totales, pH naturels alcalins des terres).

Nous avons d'abord pu montrer que l'ajout du  $Fe^0$  aux quatre échantillons de terres retenus (CS, MLS-A, MLS-B et LS) **permet une réduction de la mobilité du Mo et du Se sur l'ensemble de la gamme de pH**. Pour le Mo, la modélisation géochimique des essais de lixiviation avec dépendance au pH a mis en évidence un scénario d'immobilisation **impliquant uniquement des phénomènes d'adsorption**. La persistance de la stabilisation pour des pH supérieurs à 10 (mal représenté par la modélisation) a toutefois été interprétée comme un signe de **l'existence conjointe de mécanismes d'immobilisation réputés plus stables**. Dans le cas du Se, la modélisation géochimique a souffert de quelques manques tels que l'incapacité à prendre en compte les phénomènes de compétition dans les échantillons présentant les plus fortes teneurs en sulfates ou encore l'absence de prise en compte de l'impact de l'ajout de  $Fe^0$  sur le degré d'oxydation du Se.

Un protocole de vieillissement accéléré (soxhlet) a mis en évidence **un maintien de la quantité d'ETM stabilisée malgré les conditions plus altérantes imposées** par rapport aux essais de lixiviation statiques utilisés jusqu'ici. Ce résultat était particulièrement significatif pour les échantillons présentant les mobilités en Mo et Se initiales les plus fortes. Une modélisation de transport hydrodispersif a été définie pour simuler l'impact du stockage des terres brutes et stabilisées en scénario ISDI sur la qualité des eaux souterraines en aval du lieu de stockage. Même si l'ensemble des valeurs guides définies par l'OMS pour les eaux à destination de la consommation humaine ne sont pas toujours respectées, **la stabilisation au  $Fe^0$  est apparue comme un moyen efficace de réduire le risque de surconcentrations dans les eaux souterraines**, conséquences du stockage des terres excavées dans le cadre du GPE. Néanmoins, les disparités observées en fonction des différents types de terres excavées ont souligné l'importance de la réalisation d'une étude de cas spécifique à chaque problématique pour l'évaluation de la pérennité d'un traitement par stabilisation.





# Conclusion générale et perspectives

---

## Synthèse générale de l'étude

Sous l'impulsion de la réalisation de travaux d'aménagements du territoire impliquant le creusement de grandes sections souterraines (routes, métro, trains...), la gestion des terres excavées s'est imposée comme un défi technique et logistique portant des enjeux environnementaux et économiques. Le projet du Grand Paris Express ne fait pas exception à la règle en raison, principalement, du volume et de la nature des déblais générés qui présentent des enrichissements naturels récurrents en Eléments Traces Métalliques (ETM). En particulier, de fortes mobilités en Molybdène (Mo) et en Sélénium (Se) sont à l'origine de coûts significatifs lors de l'évacuation des terres vers les filières de stockage spécialisées. Ceci est lié au fait que les terres excavées, polluées ou non, prennent le statut de déchets dès lors qu'elles quittent leur site d'origine. Dans ce contexte, cette thèse a eu pour objectif principal d'évaluer la pérennité d'un traitement par stabilisation chimique pour réduire le potentiel de lixiviation en Mo et/ou Se de terres naturelles issues des chantiers du GPE. **L'ambition affichée était d'évaluer la possibilité d'obtenir un reclassement en Installation de Stockage de Déchets Inertes (ISDI) des terres initialement considérées comme non-inertes au regard de la législation actuelle.** Pour cela, plusieurs études ont été conduites pour répondre à des interrogations sur (i) la spéciation des ETM dans les terres excavées brutes, (ii) la capacité d'un stabilisant à réduire la mobilité du Mo et du Se pour l'ensemble des terres étudiées, (iii) la nature des mécanismes impliqués dans la rétention des ETM et (iv) l'évolution sur le long terme du comportement du Mo et du Se dans les terres stabilisées.

## Sur la spéciation des ETM dans les terres naturelles

Cette partie visait la caractérisation de la spéciation du Mo et du Se dans cinq types de terres excavées, issues de formations géologiques variées et présentant des compositions chimique et minéralogique sensiblement différentes. Des tests de lixiviation avec dépendance au pH adaptés de la norme NF EN 14429 couplés à une modélisation géochimique ont permis de proposer une répartition crédible du Mo et du Se au sein de la matrice solide cohérentes avec les analyses directes (contenu total, DRX, MEB-MSE) effectuées sur chaque type de terre.

De cette partie, on retiendra donc que **d'importantes différences de spéciation existent d'un élément à l'autre** mais également **d'un type de terre à un autre** malgré des compositions parfois proches. Les fortes mobilités observées aux pH naturels des sols ne sont pas liées à la dissolution (même partielle) de phases porteuses mais proviennent plutôt **d'interactions faibles** avec différentes phases minérales (*e.g.* carbonates, (hydr-)oxydes métalliques, silicates) **rapidement rompues par le contact avec la solution lixiviante**. La réactivité des ETM vis-à-vis des variations de pH est en accord avec un scénario impliquant l'adsorption à la surface d'(hydr-)oxydes de fer naturel comme mécanisme principal de contrôle du relargage. Ainsi, à pH acide, le relargage entraîné par la dissolution partielle de phases porteuses (**célestine, carbonates, pyrite**) est compensé par les conditions favorables à l'adsorption d'oxyanions tandis qu'à pH basique, **la dissolution de ces phases entraîne les maximums de relargage observés**. Dans un contexte de gestion des terres excavées, ceci a son importance puisque des modifications de pH peuvent avoir lieu au sein d'un lot de terres entreposé en Installation de Stockage de Déchets, amenant aussi bien des conditions plus acides que des conditions plus basiques. De plus, l'utilisation de traitement (avec objectif de stabilisation ou non) ayant un impact sur le pH des terres ne sera pas sans conséquences sur la réactivité des ETM. Cette conclusion a été illustrée par le cas d'un échantillon de marins de tunneliers ayant subi un traitement après excavation contenant une étape de chaulage. L'augmentation du pH associée a eu pour conséquence un appauvrissement de la teneur totale en Mo et Se et une augmentation de leur mobilité qui s'est avérée faiblement compensée par la précipitation de phases de type ettringite.

#### Sur la sélection d'un agent stabilisant

De nombreux stabilisants et mélanges de stabilisants ont été testés dans une vaste étude réalisée par le laboratoire central de Bouygues TP. Dans cette thèse, nous avons relayé et exploité les résultats concernant deux grandes familles, à savoir les liants minéraux (chaux, liants hydrauliques et ciment) et certains composés métalliques (fer zéro valent – Fe<sup>0</sup>, sulfate de fer, oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse). Sur la base des résultats de tests de lixiviation standardisés, **un ajout raisonnable (*i.e.* < 3 wt.%) de Fe<sup>0</sup> s'est avéré capable de réduire la mobilité du Mo et du Se sous les seuils d'acceptation en ISDI** pour l'ensemble des terres naturelles concernées. Certaines limites ont cependant été notées comme **l'incapacité d'action sur l'échantillon de marins de tunneliers** en raison du pH élevé de ce dernier (pH > 12) ou encore une **action limitée sur les ions fluorures ou sulfates** qui sont également soumis à des valeurs seuils pour l'acceptation des terres en ISDI. Néanmoins, l'objectif initial de stabilisation du Mo et du Se étant atteint, **la stabilisation au Fe<sup>0</sup> a été retenue** pour la suite de la thèse afin d'étudier la **nature et la résilience des mécanismes de stabilisation** (en écartant toutefois le marin de tunnelier).

### Sur la nature des mécanismes de stabilisation après ajout de Fe<sup>0</sup>

L'analyse au microscope électronique d'un échantillon de calcaire grossier stabilisé a permis de **mettre en évidence la présence d'(hydr-)oxydes de fer** avec des degrés d'oxydation variés issus de la corrosion du Fe<sup>0</sup>. Néanmoins, en raison des faibles teneurs totales en ETM, il a fallu passer par une analyse à la microsonde nucléaire pour **identifier la présence de Mo et Se en association avec ces phases minérales, témoins de changements de spéciation initiés par l'ajout du Fe<sup>0</sup>**. De nouveaux tests de lixiviation avec dépendance au pH ont été réalisés sur les terres stabilisées au Fe<sup>0</sup>. La modélisation géochimique a permis, dans le cas du Mo, de proposer un scénario de stabilisation impliquant exclusivement **une adsorption à la surface des (hydr-)oxydes de Fe**. La persistance de la stabilisation à pH basique (notamment au-dessus de 10) est cependant en faveur d'un scénario alternatif (mais non contradictoire) impliquant des mécanismes simultanés réputés plus stables (*e.g.* précipitation de surface, diffusion au sein de la structure cristallographique des (hydr-)oxydes de fer). Le cas du Se a été moins bien traité par la modélisation géochimique et il serait nécessaire de conduire des expériences supplémentaires pour parvenir à expliquer les comportements observés. En l'état, nous avons supposé, en accord avec la littérature scientifique, que **le Fe<sup>0</sup> est susceptible d'avoir un effet réducteur sur la forme la plus mobile du sélénium** (sélénate, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Il en résulterait, *a minima*, une augmentation de la proportion de sélénite (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), espèce reconnue comme étant adsorbée à la surface des (hydr-)oxydes de fer à des valeurs de pH pouvant aller jusqu'à 10.

### Sur la pérennité du traitement par stabilisation au Fe<sup>0</sup>

Dans cette dernière partie, des protocoles de vieillissement artificiels (soxhlet) ont été réalisés sur les terres brutes et stabilisées. Les conditions altérantes des essais retenus proviennent de facteurs multiples (*i.e.* rapport liquide/solide élevé, augmentation de la température, alternance de cycle humectation/lessivage, déséquilibre thermodynamique constant entre phases liquide et solide) et représentent probablement un cas de figure majorant par rapport à un scénario de stockage. Ceci en fait **un essai d'autant plus crédible pour évaluer la pérennité du traitement par stabilisation**. Les profils de concentration issus de ces essais ont été implémentés dans une modélisation hydrodispersive permettant de suivre l'impact sur la qualité des eaux souterraines en aval de l'installation de stockage. Les résultats expérimentaux et de modélisation ont permis de mettre en évidence un comportement des ETM fortement dépendant de leur spéciation initiale dans les terres considérées. Ainsi, de façon contrintuitive, **les terres présentant les mobilités initiales les plus élevées n'ont pas systématiquement engendré les concentrations les plus élevées dans les eaux souterraines**. Il découle de ces résultats que les associations formées au cours du mélange terre/stabilisant concernaient quasiment exclusivement les ETM initialement faiblement retenus à la

surface de phases minérales présentes dans la matrice solide. **Ces associations se sont montrées résistantes aux essais de vieillissement accélérés** quel que soit l'échantillon considéré. À l'inverse, dans des terres présentant une mobilité plus faible avec des ETM initialement fortement liés à des phases minérales porteuses (incorporation, solution solide...), seule une quantité limitée d'ETM était disponible lors de l'opération de stabilisation. **La dissolution progressive de ces phases porteuses de Mo et de Se sera alors susceptible d'entraîner une augmentation du relargage** et si, dans le même temps, les conditions s'avèrent défavorables à la rétention d'espèces chargées négativement, la qualité des eaux souterraines en aval du stockage pourrait être impactée.

### Perspectives

La conclusion d'une thèse amène les auteurs à s'interroger sur les perspectives éventuelles qui découlent de leur travail. Dans notre cas, il semble encore possible d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de stabilisation et de leur comportement à long terme, notamment **en améliorant, développant et généralisant l'outil de modélisation géochimique** présenté dans ce manuscrit. D'un point de vue plus opérationnel, il apparaît important de s'interroger sur **le(s) contexte(s) d'utilisation susceptibles d'accueillir la stabilisation au Fe<sup>0</sup>** telle qu'étudiée dans nos travaux.

### Amélioration et développement de l'outil de modélisation géochimique

La principale piste d'amélioration de nos travaux de modélisation appliquée aux terres stabilisées concerne la représentation du Se et notamment l'impact d'éventuels changements d'états d'oxydation sur la réactivité de ce dernier. Ces changements de degré d'oxydation peuvent provenir de l'ajout de Fe<sup>0</sup> ou tout simplement de l'évolution des conditions environnementales (*e.g.* variations de pH dans le cas des tests de lixiviation avec dépendance au pH). **Une étude expérimentale de suivi du ratio Se<sub>IV</sub>:Se<sub>VI</sub> dans les éluâts** (Cornelis et al., 2008b) serait intéressante pour contrôler de manière directe ces changements de degrés d'oxydation ainsi que pour vérifier et préciser les hypothèses faites dans nos modèles géochimiques. Les résultats présentés ont indiqué, par ailleurs, une dégradation de la représentation du comportement du Se corrélée à l'augmentation de la teneur en sulfates des échantillons. Ce type de matrice riche en sulfates est omniprésente dans le bassin parisien mais également dans l'ensemble des formations géologiques gypsifères. C'est pourquoi, le développement de modèles de complexation de surface **intégrant les phénomènes de compétition entre sulfates et sélénium** devrait permettre de mieux évaluer la réactivité du Se dans des contextes de contamination variés.

Une seconde relative faiblesse des modèles appliqués aux terres stabilisées correspond à l'incapacité de représenter l'influence de la stabilisation à  $\text{pH} > 10$ . Le modèle de complexation de surface utilisé ne rend pas compte du retard à la désorption observée à pH basique, ce qui laisse supposer que certains mécanismes de stabilisation sont ignorés. Une première approche pour traiter ce point pourrait donc être d'ajouter **une dépendance au temps et au pH pour la formation des espèces surfaciques de Mo et de Se** dans la lignée des récents travaux publiés par Sun and Selim (2018 ; 2019). Ceci nécessiterait une étude expérimentale spécifique visant à compiler des isothermes de sorption du Mo et du Se à la surface d'(hydr-)oxydes de Fe formés suite à l'oxydation du  $\text{Fe}^0$ , en veillant à ce que les conditions opératoires s'approchent des conditions réelles applicables aux terres excavées du GPE (*i.e.* faibles teneurs en ETM,  $\text{Fe}^0$  dilué dans une matrice carbonatée...). Une autre approche pourrait être d'évaluer **par modélisation géochimique la part de mécanismes différents de la simple adsorption** jouant un rôle dans la rétention du Mo et du Se (Meima and Comans, 1998b).

Enfin, dans l'optique de représenter au mieux l'évolution sur le long terme du Mo et du Se dans les terres stabilisées, une **modélisation intégrant un couplage géochimie transport serait un plus**. Ici, nous avons directement intégré les résultats expérimentaux issus des essais de vieillissement accélérés comme données d'entrée à la modélisation hydrodispersive. Dans un premier temps, il serait pertinent d'utiliser la modélisation géochimique couplée au transport sous PHREEQC pour essayer de définir les aspects géochimiques à l'origine des relargages en Mo et Se observés au cours des essais soxhlet. En fonction de la réussite de cette étape, l'implémentation d'un terme source calculé sur la base d'une évolution géochimique d'un massif de déchet pourrait être prise en compte dans la modélisation hydrodispersive (De Windt et al., 2007).

### **Application concrète pour la stabilisation au $\text{Fe}^0$**

Dans le contexte spécifique des terres naturellement contaminées issus des chantiers du GPE, le développement de la solution de stabilisation a été remis en question durant cette thèse par l'évolution de la législation. Les volumes importants impliqués ont contraint, pour éviter l'engorgement des filières d'évacuation, la création d'exutoires dont les seuils d'acceptation ont été revue à la hausse par arrêtés préfectoraux. Ceci a considérablement réduit la marge de manœuvre économique dans laquelle inscrire la stabilisation des terres. De plus, dans une logique louable et attendue de développement durable, la loi n°2020-105 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire a directement impactée la gestion des terres excavées avec pour objectif de faciliter leur réutilisation. La procédure de sortie du statut de déchet s'en est vu allégée par l'arrêté ministériel du 4 juin 2021 (JORF, 2021) et la procédure de valorisation hors-site des terres excavées issues de sites non pollués a été mise à jour (BRGM, 2020). Selon cette procédure, certains projets de

valorisation nécessitent toujours un contrôle de l'absence d'impact des terres sur la ressource en eau par réalisation de tests de lixiviation. Une des perspectives de la stabilisation telle que nous l'avons étudiée ici pourrait donc être **d'étendre la possibilité de valorisation des terres excavées à des cas de figures initialement non envisagés.**

Il est également à considérer que la réglementation, en plus d'être évolutive, n'est pas identique dans toutes les régions du monde. Si l'Union Européenne fixe un cadre réglementaire pour inciter le recyclage des terres excavées, dans la pratique, l'ensemble des pays membres n'ont pas forcément les mêmes habitudes, en particulier pour ce qui est de la gestion des terres excavées naturellement contaminées. Ainsi, à l'heure actuelle, la France ne permet pas le traitement de terres dans le but de contrôler les risques environnementaux associés alors que, dans le même temps, d'autres pays (dans et hors de l'UE) autorisent de tels recours (Hale et al., 2021). Notre travail ayant apporté des éléments concrets en faveur de l'efficacité durable de la stabilisation chimique, **il pourrait donc s'inscrire dans un autre contexte géographique que celui des chantiers du GPE.** Une des limites au développement de la réutilisation de terres naturellement contaminées provient aussi de la résistance de l'opinion publique lorsque la qualité environnementale des matériaux est évoquée. L'utilisation d'une technique comme la stabilisation qui, elle, dispose des faveurs de la société civile (Khalid et al., 2017) pourrait donc contribuer à l'augmentation du taux de réutilisation de ce type de terres.

# Références

## bibliographique

---

- ADEME**, 2020. Déchets Chiffres-clés - Edition 2020. ADEME Editions. Retrieved from: <https://www.mineralinfo.fr/fr/actualite/actualite/ademe-dechets-chiffres-cles-edition-2020>
- ADEME**, 2017. Déchets chiffres-clés - Edition 2017. ADEME Editions.
- ADEME**, 2009. Traitabilité des sols pollués : Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances | Cahier des Charges.
- Al Kuisi**, M., Abdel-Fattah, A., 2010. Groundwater vulnerability to selenium in semi-arid environments: Amman Zarqa Basin, Jordan. *Environ Geochem Health* 32, 107–128. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9269-y>
- Al Kuisi**, M., Al-Hwaiti, M., Mashal, K., Abed, A.M., 2015. Spatial distribution patterns of molybdenum (Mo) concentrations in potable groundwater in Northern Jordan. *Environ Monit Assess* 187, 148. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4264-5>
- Albinati**, A., Willis, B.T.M., 2006. The Rietveld method, in: *International Tables for Crystallography*. American Cancer Society, pp. 710–712. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000614>
- Alloway**, B.J., 2013. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*, Environmental Pollution. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 11–50. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2)
- Alpaslan**, B., Yukselen, M.A., 2002. Remediation of Lead Contaminated Soils by Stabilization/Solidification. *Water, Air, & Soil Pollution* 133, 253–263. <https://doi.org/10.1023/A:1012977829536>
- Álvarez-Ayuso**, E., García-Sánchez, A., 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution* 125, 337–344. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00121-0)
- Álvarez-Ayuso**, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., 2013. Evaluation of different amendments to stabilize antimony in mining polluted soils. *Chemosphere* 90, 2233–2239. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.086>
- Anses**, 2021. Les références nutritionnelles en vitamines et minéraux. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail. Retrieved from: <https://www.anses.fr/fr/content/les-r%C3%A9f%C3%A9rences-nutritionnelles-en-vitamines-et-min%C3%A9raux>
- Antemir**, A., Hills, C., Carey, P., Gardner, K., Bates, E., Crumbie, A., 2010. Long-Term Performance of Aged Waste Forms Treated by Stabilization/Solidification. *Journal of hazardous materials* 181, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.082>
- Apollaro**, C., Marini, L., Critelli, T., Barca, D., Bloise, A., De Rosa, R., Liberi, F., Miriello, D., 2011. Investigation of rock-to-water release and fate of major, minor, and trace elements in the metabasalt–serpentinite

- shallow aquifer of Mt. Reventino (CZ, Italy) by reaction path modelling. *Applied Geochemistry* 26, 1722–1740. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.028>
- Arai**, Y., 2010. Arsenic and Antimony, in: *Trace Elements in Soils*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 381–407. <https://doi.org/10.1002/9781444319477.ch16>
- Armienta**, M.A., Rodríguez, R., Cruz, O., 1997. Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapán, México. *Bull Environ Contam Toxicol* 59, 583–589. <https://doi.org/10.1007/s001289900519>
- Auroy**, M., Poyet, S., Le Bescop, P., Torrenti, J.-M., Charpentier, T., Moskura, M., Bourbon, X., 2018. Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO<sub>2</sub>): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research* 109, 64–80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.012>
- Badreddine**, R., Humez, A.N., Mingelgrin, U., Benchara, A., Meducin, F., Prost, R., 2004. Retention of trace metals by solidified/stabilized wastes: assessment of long-term metal release. *Environ Sci Technol* 38, 1383–1398. <https://doi.org/10.1021/es0209520>
- Bagherifam**, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Komarneni, S., 2014. In situ stabilization of As and Sb with naturally occurring Mn, Al and Fe oxides in a calcareous soil: bioaccessibility, bioavailability and speciation studies. *J Hazard Mater* 273, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.054>
- Balistrieri**, L.S., Chao, T.T., 1990. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 739–751. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90369-V](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90369-V)
- Ball**, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters (USGS Numbered Series No. 91–183), User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and text cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, Open-File Report. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/ofr91183>
- Banc**, C., 2021. Interactions matière organique-contaminants inorganiques dans des dépôts de solutions de traitement des eaux fondées sur la nature. Approche combinée ultrafiltration-modélisation (phdthesis). Lyon, INSA
- Barceloux**, Donald.D., 1999b. Selenium. *Clinical Toxicology* 145–172. <https://doi.org/10.1081/CLT100102417>
- Baur**, I., Johnson, C.A., 2003a. Sorption of Selenite and Selenate to Cement Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3442–3447. <https://doi.org/10.1021/es020148d>
- Baur**, I., Johnson, C.A., 2003b. The solubility of selenate-Aft ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSeO}_4\cdot 37.5\text{H}_2\text{O}$ ) and selenate-AFm ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSeO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). *Cement and Concrete Research* 33, 1741–1748. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00151-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00151-0)
- Beiyuan**, J., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., Zhang, W., Yang, X., Baek, K., Li, X.-D., 2016. Integrating EDDS-enhanced washing with low-cost stabilization of metal-contaminated soil from an e-waste recycling site. *Chemosphere* 159, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.030>
- Benzaazoua**, M., Marion, P., Picquet, I., Bussière, B., 2004. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals Engineering, Processing and Disposal of Minerals Industry Waste '03* 17, 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.027>



- Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B., 2014a.** Characterization of the Subsurface Environment, in: Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (Eds.), *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3–28. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5_1)
- Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B., 2014b.** Selected Geochemical Processes, in: Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (Eds.), *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 29–50. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5_2)
- Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B., 2014c.** Sorption, Retention, and Release of Contaminants, in: Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (Eds.), *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 107–146. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5_5)
- Bhargava, A., Carmona, F.F., Bhargava, M., Srivastava, S., 2012.** Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Journal of Environmental Management* 105, 103–120. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.002>
- Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M., 2011.** Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chemical Engineering Journal, Special Section: Symposium on Post-Combustion Carbon Dioxide Capture* 171, 811–840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>
- Blanc, P., Gherardi, F., Vieillard, P., Marty, N.C.M., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Letat, B., Geloni, C., Gaucher, E.C., Madé, B., 2021.** Thermodynamics for clay minerals: Calculation tools and application to the case of illite/smectite interstratified minerals. *Applied Geochemistry* 130, 104986. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104986>
- Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012.** Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry* 27, 2107–2116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., 2014.** Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266, 141–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018>
- Bonhoure, I., Baur, I., Wieland, E., Johnson, C.A., Scheidegger, A.M., 2006.** Uptake of Se(IV/VI) oxyanions by hardened cement paste and cement minerals: An X-ray absorption spectroscopy study. *Cement and Concrete Research* 36, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.05.003>
- Bourg, A.C.M., 1988.** Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation, and Mobilization, in: Salomons, W., Förstner, U. (Eds.), *Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine Tailings*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3–32. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-72924-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-72924-9_1)
- Boynton, R.S., 1966.** *Chemistry and Technology of Lime and Limestone* 520–520.
- Bradford, G.R., Bakhtar, D., Westcot, D., 1990.** Uranium, Vanadium, and Molybdenum in Saline Waters of California. *Journal of Environmental Quality* 19, 105–108. <https://doi.org/10.2134/jeq1990.00472425001900010014x>
- Brandely, M., Coussy, S., Blanc-Biscarat, D., Gourdon, R., 2022.** Assessment of Molybdenum and Antimony speciation in excavated rocks and soils from the Parisian basin using mineralogical and chemical analyses coupled to geochemical modelling. *Applied Geochemistry* 136, 105129. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105129>
- BRGM, 2020.** Guide de valorisation hors site des terres excavées non issues de sites et sols pollués dans des projets d'aménagement. Bureau de Recherches Géologiques et Minières. Retrieved from: <http://ssp-infoterre.brgm.fr/guide-valorisation-hors-site-terres-excavees>

- Brinza**, L., Vu, H.P., Neamtu, M., Benning, L.G., 2019. Experimental and simulation results of the adsorption of Mo and V onto ferrihydrite. *Scientific Reports* 9, 1365. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37875-y>
- Brookins**, D.G., 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-73093-1>
- Buttress**, A.J., Grenfell, J.R.A., Airey, G.D., 2013. The role of ettringite in the deterioration of artificial lime stabilised soils: a microstructural study. *Road Materials and Pavement Design* 14, 586–614. <https://doi.org/10.1080/14680629.2013.779306>
- Cabrerizo**, A., Bulteel, D., Waligora, J., Landrot, G., Fonda, E., Olard, F., 2020. Chemical, mineralogical, and environmental characterization of tunnel boring muds for their valorization in road construction: a focus on molybdenum characterization. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09969-6>
- Calugaru**, I.L., Etteieb, S., Magdoui, S., Genty, T., 2021. Selenium-rich mine effluents treatment using zero-valent iron: Mechanism and removal efficiency in the cold climate of Québec, Canada. *Environmental Advances* 5, 100099. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100099>
- Cary**, L., Benabderraziq, H., Elkhatabi, J., Gourcy, L., Parmentier, M., Picot, J., Khaska, M., Laurent, A., Négrel, Ph., 2014. Tracking selenium in the Chalk aquifer of northern France: Sr isotope constraints. *Applied Geochemistry* 48, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.014>
- Cetin**, B., Aydilek, A.H., 2013. pH and fly ash type effect on trace metal leaching from embankment soils. *Resources, Conservation and Recycling* 80, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.09.006>
- Chabart**, M., Gourcy, L., Braibant, G., Ghestem, J.-P., 2006. Origine des anomalies en sélénium dans les captages AEP du département de la Marne. Première approche. Rapport final. (No. RP-54939-FR).
- Chappaz**, A., Lyons, T.W., Gregory, D.D., Reinhard, C.T., Gill, B.C., Li, C., Large, R.R., 2014. Does pyrite act as an important host for molybdenum in modern and ancient euxinic sediments? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.028>
- Charlet**, L., Scheinost, A.C., Tournassat, C., Greneche, J.M., Géhin, A., Fernández-Martínez, A., Coudert, S., Tisserand, D., Brendle, J., 2007. Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta, Physical Chemistry of Soils and Aquifers: A Special Issue in Honor of Garrison Sposito* 71, 5731–5749. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.024>
- Chesworth**, W., Camps Arbestain, M., Macías, F., Spaargaren, O., Spaargaren, O., Mualem, Y., Morel-Seytoux, H.J., Horwath, W.R., Almendros, G., Chesworth, W., Grossl, P.R., Sparks, D.L., Spaargaren, O., Fairbridge, R.W., Singer, A., Eswaran, H., Micheli, E., Spaargaren, O., Huang, P.M., Singer, A., 2008. Clay Mineral Formation, in: Chesworth, W. (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 135–141. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3995-9\\_108](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3995-9_108)
- Chrysochoou**, M., Dermatas, D., 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials, Selected Proceedings of the Seventh Biennial Protection and Restoration of the Environment International Conference* 136, 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.008>
- Ciccu**, R., Ghiani, M., Serci, A., Fadda, S., Peretti, R., Zucca, A., 2003. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering* 16, 187–192. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00003-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00003-7)

- Cornelis, G., Gerven, T.V., Vandecasteele, C., 2012.** Antimony leaching from MSWI bottom ash: Modelling of the effect of pH and carbonation. *Waste Management* 32, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.018>
- Cornelis, G., Johnson, C.A., Gerven, T.V., Vandecasteele, C., 2008a.** Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry* 23, 955–976. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.001>
- Cornelis, G., Poppe, S., Van Gerven, T., Van den Broeck, E., Ceulemans, M., Vandecasteele, C., 2008b.** Geochemical modelling of arsenic and selenium leaching in alkaline water treatment sludge from the production of non-ferrous metals. *Journal of Hazardous Materials* 159, 271–279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.016>
- Coussy, S., 2011.** Stabilisation de rejets miniers pollués à l'arsenic à l'aide de sous-produits cimentaires : étude de l'influence de la cristalochimie sur le risque de mobilisation des polluants (phdthesis). Lyon, INSA.
- Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., Bussière, B., 2011.** Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: A leaching test-based assessment. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1467–1476. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.070>
- Coussy, S., Bodenan, F., Claret, F., 2014.** RP-63698-FR Faisabilité de la stabilisation physico-chimique des terres excavées dans la perspective d'un stockage en Installation de Stockage de Déchets Inertes (ISDI)
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D., 2008.** Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of The Total Environment* 400, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.002>
- Dahl, T.W., Chappaz, A., Fitts, J.P., Lyons, T.W., 2013.** Molybdenum reduction in a sulfidic lake: Evidence from X-ray absorption fine-structure spectroscopy and implications for the Mo paleoproxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103, 213–231. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.058>
- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G., Ryan, J.A., 2005.** Methods for Speciation of Metals in Soils. *Journal of Environmental Quality* 34, 1707–1745. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0014>
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1980.** Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *Journal of Colloid and Interface Science* 74, 32–43. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90168-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90168-X)
- De Windt, L., Badreddine, R., Lagneau, V., 2007.** Long-term reactive transport modelling of stabilized/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios. *Journal of Hazardous Materials, First International Conference on Engineering for Waste Treatment: Beneficial Use of Waste and By-Products (WasteEng2005)* 139, 529–536. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.045>
- Di Bonito, M., Lofts, S., Groenenberg, J.E., 2018.** Chapter 11 - Models of Geochemical Speciation: Structure and Applications, in: De Vivo, B., Belkin, H.E., Lima, A. (Eds.), *Environmental Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, pp. 237–305. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00012-4>
- Diaz Caselles, L., 2020.** Stabilisation des sulfates et du molybdène par des liants alternatifs (phdthesis). Toulouse 3.
- Diaz Caselles, L., Hot, J., Roosz, C., Cyr, M., 2020.** Stabilization of soils containing sulfates by using alternative hydraulic binders. *Applied Geochemistry* 113, 104494. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104494>

- Diaz Caselles**, L., Roosz, C., Hot, J., Blotevogel, S., Cyr, M., 2021. Immobilization of molybdenum by alternative cementitious binders and synthetic C-S-H: An experimental and numerical study. *Science of The Total Environment* 789, 148069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148069>
- Dijkstra**, J.J., Comans, R.N.J., Schokker, J., van der Meulen, M.J., 2019. The geological significance of novel anthropogenic materials: Deposits of industrial waste and by-products. *Anthropocene* 28, 100229. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2019.100229>
- Dijkstra**, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., 2009. Evaluation of a Generic Multisurface Sorption Model for Inorganic Soil Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6196–6201. <https://doi.org/10.1021/es900555g>
- Dijkstra**, J.J., van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., 2006. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry* 21, 335–351. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.11.003>
- Dou**, W., Zhou, Z., Jiang, L.-M., Jiang, A., Huang, R., Tian, X., Zhang, W., Chen, D., 2017. Sulfate removal from wastewater using ettringite precipitation: Magnesium ion inhibition and process optimization. *Journal of Environmental Management* 196, 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.054>
- Drapeau**, C., 2018. Mesure et modélisation de la mobilité et de la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques au sein de matrices complexes polluées en fonction du pH : application aux sédiments urbains et déchets miniers (phdthesis). Université de Lyon.
- Drapeau**, C., Argane, R., Delolme, C., Blanc, D., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Baumgartl, T., Edraki, M., Lassabatere, L., 2021a. Lead Mobilization and Speciation in Mining Waste: Experiments and Modeling. *Minerals* 11, 606. <https://doi.org/10.3390/min11060606>
- Drapeau**, C., Delolme, C., Vézin, C., Blanc, D., Baumgartl, T., Edraki, M., Lassabatere, L., 2021b. ANC–BNC Titrations and Geochemical Modeling for Characterizing Calcareous and Siliceous Mining Waste. *Minerals* 11, 257. <https://doi.org/10.3390/min11030257>
- Duc**, M., Lefèvre, G., Fédoroff, M., 2006. Sorption of selenite ions on hematite. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 556–563. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.029>
- Dzombak**, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons.
- Elrashidi**, M.A., Adriano, D.C., Lindsay, W.L., 1989. Solubility, Speciation, and Transformations of Selenium in Soils, in: *Selenium in Agriculture and the Environment*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 51–63. <https://doi.org/10.2136/sssaspecpub23.c3>
- Essilfie-Dughan**, J., Pickering, I.J., Hendry, M.J., George, G.N., Kotzer, T., 2011. Molybdenum Speciation in Uranium Mine Tailings Using X-Ray Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 45, 455–460. <https://doi.org/10.1021/es102954b>
- Essington**, M.E., Stewart, M.A., 2018. Adsorption of Antimonate, Sulfate, and Phosphate by Goethite: Reversibility and Competitive Effects. *Soil Science Society of America Journal* 82, 803–814. <https://doi.org/10.2136/sssaj2018.01.0003>
- Ešťoková**, A., Palaščíková, L., Singovszká, E., Holub, M., 2012. Analysis of the Chromium Concentrations in Cement Materials. *Procedia Engineering, CHISA 2012* 42, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.402>
- Ettler**, V., Tomášová, Z., Komárek, M., Mihaljevič, M., Šebek, O., Michálková, Z., 2015. The pH-dependent long-term stability of an amorphous manganese oxide in smelter-polluted soils: Implication for

- chemical stabilization of metals and metalloids. *Journal of Hazardous Materials* 286, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.018>
- Feigl, V.**, Anton, A., Uzigner, N., Gruiz, K., 2012. Red Mud as a Chemical Stabilizer for Soil Contaminated with Toxic Metals. *Water Air Soil Pollut* 223, 1237–1247. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0940-4>
- Fiedor, J.N.**, Bostick, W.D., Jarabek, R.J., Farrell, J., 1998. Understanding the Mechanism of Uranium Removal from Groundwater by Zero-Valent Iron Using X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1466–1473. <https://doi.org/10.1021/es970385u>
- Food and Nutrition Board**, Institute of Medicine, 2001. Molybdenum, Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. National Academies Press (US).
- Fordyce, F.M.**, 2013. Selenium Deficiency and Toxicity in the Environment, in: Selinus, O. (Ed.), *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 375–416. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5\\_16](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_16)
- Friesl, W.**, Friedl, J., Platzer, K., Horak, O., Gerzabek, M.H., 2006. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: batch, pot and field experiments. *Environ Pollut* 144, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.012>
- Fresno, T.**, Moreno-Jiménez, E., Peñalosa, J.M., 2016. Assessing the combination of iron sulfate and organic materials as amendment for an arsenic and copper contaminated soil. A chemical and ecotoxicological approach. *Chemosphere* 165, 539–546. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.039>
- Fu, G.**, Allen, H.E., Cowan, C.E., 1991. ADSORPTION OF CADMIUM AND COPPER BY MANGANESE OXIDE. *Soil Science* 152, 72–81.
- Fukushi, K.**, Sverjensky, D.A., 2007. A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.048>
- Galya, D.**, 1987. A Horizontal Plane Source Model for Ground-Water Transport. <https://doi.org/10.1111/J.1745-6584.1987.TB02215.X>
- Garavaglia, R.**, Caramuscio, P., 1994. Coal Fly-Ash Leaching Behaviour and Solubility Controlling Solids, in: Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A., Aalbers, Th.G. (Eds.), *Studies in Environmental Science, Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*. Elsevier, pp. 87–102. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)71450-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)71450-X)
- García-Sánchez, A.**, Alvarez-Ayuso, E., Rodriguez-Martin, F., 2002. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals* 37, 187–194. <https://doi.org/10.1180/0009855023710027>
- Geng, C.**, Jian, X., Su, Y., Hu, Q., 2013. Assessing Molybdenum Adsorption onto an Industrial Soil and Iron Minerals. *Water Air Soil Pollut* 224, 1743. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1743-6>
- Giffaut, E.**, Grivé, M., Blanc, Ph., Vieillard, Ph., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Applied Geochemistry, Geochemistry for Risk Assessment: Hazardous waste in the Geosphere* 49, 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007>
- Gillon, M.**, Crançon, P., Aupiais, J., 2010. Modelling the baseline geochemistry of groundwater in a Chalk aquifer considering solid solutions for carbonate phases. *Applied Geochemistry* 25, 1564–1574. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.08.006>

- Gis. Sol.**, 2011. Rapport sur l'état des sols de France. Groupement d'Intérêt Scientifique sur les sols. Retrieved from: <https://www.gissol.fr/publications/rapport-sur-letat-des-sols-de-france-2-849#:~:text=Ce%20livre%20met%20C3%A0%20la,Scientifique%20Sol%20depuis%2010%20ans.>
- Goldberg, S.**, 2014. Modeling Selenate Adsorption Behavior on Oxides, Clay Minerals, and Soils Using the Triple Layer Model. *Soil Science* 179, 568–576. <https://doi.org/10.1097/SS.000000000000097>
- Goldberg, S.**, 2010. Competitive Adsorption of Molybdenum in the Presence of Phosphorus or Sulfur on Gibbsite. *Soil Science* 175, 105–110. <https://doi.org/10.1097/SS.0b013e3181d3462f>
- Goldberg, S.**, Forster, H.S., Godfrey, C.L., 1996. Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils. *Soil Science Society of America Journal* 60, 425–432. <https://doi.org/10.2136/sssaj1996.03615995006000020013x>
- Goldberg, S.**, Glaubig, R.A., 1988. Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil-Selenium. *Soil Science Society of America Journal* 52, 954–958. <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200040010x>
- Gomez-Ariza, J.L.**, Giráldez, I., Sanchez-Rodas, D., Morales, E., 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta* 414, 151–164. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00804-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00804-7)
- Gong, Y.**, Zhao, D., Wang, Q., 2018. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research* 147, 440–460. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.024>
- Gourcy, L.**, Winckel, A., Brugeron, A., 2011. RP-57344-FR - Origine du sélénium et compréhension des processus dans les eaux du bassin Seine-Normandie.
- Grangeon, S.**, Bataillard, P., Coussy, S., 2020. The Nature of Manganese Oxides in Soils and Their Role as Scavengers of Trace Elements: Implication for Soil Remediation, in: van Hullebusch, E.D., Huguenot, D., Pechaud, Y., Simonnot, M.-O., Colombano, S. (Eds.), *Environmental Soil Remediation and Rehabilitation: Existing and Innovative Solutions*, Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future. Springer International Publishing, Cham, pp. 399–429. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-40348-5\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-40348-5_7)
- Gray, C.W.**, Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environ Pollut* 142, 530–539. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.017>
- Grenthe, I.**, Puigdomènech, I., Agency, O.N.E., 1997. Modelling in Aquatic Chemistry. Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development.
- Groenenberg, J.E.**, Dijkstra, J.J., Bonten, L.T.C., de Vries, W., Comans, R.N.J., 2012. Evaluation of the performance and limitations of empirical partition-relations and process based multisurface models to predict trace element solubility in soils. *Environmental Pollution* 166, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.011>
- Gruebel, K.A.**, Davis, J.A., Leckie, J.O., 2002. Kinetics of Oxidation of Selenite to Selenate in the Presence of Oxygen, Titania, and Light. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/es00003a005>
- Guan, X.**, Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I.M.C., He, D., Dong, H., 2015. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). *Water Research* 75, 224–248. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.034>

- Guo, X., Wang, K., He, M., Liu, Z., Yang, H., Li, S., 2014.** Antimony smelting process generating solid wastes and dust: Characterization and leaching behaviors. *Journal of Environmental Sciences (China)* 26, 1549–1556. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.05.022>
- Gustafsson, J.P., 2010.** Visual MINTEQ – a free equilibrium speciation model.
- Gustafsson, J.P., 2003.** Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical Geology* 200, 105–115. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00161-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00161-X)
- Gustafsson, J.P., Tiberg, C., 2015.** Molybdenum binding to soil constituents in acid soils: An XAS and modelling study. *Chemical Geology* 417, 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.016>
- Guyonnet, D., 2008.** MISP\_v1. Un modèle analytique pour estimer l'impact de sources de pollution sur les eaux souterraines. Guide d'utilisation (No. RP-56152-FR). BRGM.
- Hale, B., Evans, L., Lambert, R., 2012.** Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils. *Journal of Hazardous Materials* 199–200, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.065>
- Hale, S.E., Roque, A.J., Okkenhaug, G., Sørmo, E., Lenoir, T., Carlsson, C., Kupryianchyk, D., Flyhammar, P., Žlender, B., 2021.** The Reuse of Excavated Soils from Construction and Demolition Projects: Limitations and Possibilities. *Sustainability* 13, 6083. <https://doi.org/10.3390/su13116083>
- Halmi, M.I.E., Ahmad, S.A., 2014.** Chemistry, biochemistry, toxicity and pollution of molybdenum: A mini review. *Journal of Biochemistry, Microbiology and Biotechnology* 2, 1–6.
- Hansen, H.C.B., Wetche, T.P., Raulund-Rasmussen, K., Borggaard, O.K., 1994.** Stability constants for silicate adsorbed to ferrihydrite. *Clay Minerals* 29, 341–350. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.3.05>
- Hans Wedepohl, K., 1995.** The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Harkness, J.S., Darrah, T.H., Moore, M.T., Whyte, C.J., Mathewson, P.D., Cook, T., Vengosh, A., 2017.** Naturally Occurring versus Anthropogenic Sources of Elevated Molybdenum in Groundwater: Evidence for Geogenic Contamination from Southeast Wisconsin, United States. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03716>
- Hartley, W., Edwards, R., Lepp, N.W., 2004.** Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.02.017>
- Hayes, K.F., Papelis, C., Leckie, J.O., 1988.** Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 125, 717–726. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90039-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90039-2)
- Hayes, K.F., Roe, A.L., Brown, G.E., Hodgson, K.O., Leckie, J.O., Parks, G.A., 1987.** In Situ X-ray Absorption Study of Surface Complexes: Selenium Oxyanions on  $\alpha$ -FeOOH. *Science* 238, 783–786. <https://doi.org/10.1126/science.238.4828.783>
- He, M., Wang, X., Wu, F., Fu, Z., 2012.** Antimony pollution in China. *Science of the Total Environment* 421–422, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.009>
- Hem, J.D., 1977.** Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 527–538. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90290-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90290-3)
- Henry, R.L., 2018.** Low Temperature Aqueous Solubility of Fluorite at Temperatures of 5, 25, and 50 °C and Ionic Strengths up to 0.72m - ProQuest. Colorado School of Mines, Golden, CO, USA.

- Herath**, I., Vithanage, M., Bundschuh, J., 2017. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environmental Pollution* 223, 545–559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>
- Hettiarachchi**, G.M., Pierzynski, G.M., Ransom, M.D., 2000. In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4614–4619. <https://doi.org/10.1021/es001228p>
- Hiemstra**, T., Rietra, R.P.J.J., Riemsdijk, W.H. van, 2007. Surface complexation of selenite on goethite: MO/DFT geometry and charge distribution. *Croatica Chemica Acta* 80, 313–324.
- Hiemstra**, T., Van Riemsdijk, W.H., 1999. Surface Structural Ion Adsorption Modeling of Competitive Binding of Oxyanions by Metal (Hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 182–193. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5904>
- Hiemstra**, T., Van Riemsdijk, W.H., 1996. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 488–508. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0242>
- Hjelmar**, O., van der Sloot, H.A., 2010. Landfilling: Mineral Waste Landfills, in: Christensen, T.H. (Ed.), *Solid Waste Technology & Management*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 755–771. <https://doi.org/10.1002/9780470666883.ch48>
- Hjelmar**, O., H.A. van der Sloot, D. Guyonnet, R.P.J.J. Rietra, A. Brun & D. Hall, 2001, Development of acceptance criteria for landfilling of waste: An approach based on impact modelling and scenario calculations. In: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann (eds.): *Sardinia 2001, Proceedings of the Eighth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margharita di Pula, Cagliari, CISA, Vol. III, pp. 712-721, CISA.
- Holland**, J.E., Bennett, A.E., Newton, A.C., White, P.J., McKenzie, B.M., George, T.S., Pakeman, R.J., Bailey, J.S., Fornara, D.A., Hayes, R.C., 2018. Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: A review. *Science of The Total Environment* 610–611, 316–332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.020>
- Houben**, D., Pircar, J., Sonnet, P., 2012. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability. *Journal of Geochemical Exploration, Phytoremediation of polluted soils* 123, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.10.004>
- Hua**, Y., Heal, K.V., Friesl-Hanl, W., 2017. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review. *Journal of Hazardous Materials* 325, 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.073>
- Huot**, H., Simonnot, M.-O., Watteau, F., Marion, P., Yvon, J., De Donato, P., Morel, J.-L., 2014. Early transformation and transfer processes in a Technosol developing on iron industry deposits. *European Journal of Soil Science* 65, 470–484. <https://doi.org/10.1111/ejss.12106>
- INERIS**, 2006. *Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines* (No. INERIS-DRC-06-66246DESP-R01a).
- Jeng**, A.S., 1992. Weathering of Some Norwegian Alum Shales, II. Laboratory Simulations to Study the Influence of Aging, Acidification and Liming on Heavy Metal Release. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science* 42, 76–87. <https://doi.org/10.1080/09064719209410203>
- Jordan**, N., Lomenech, C., Marmier, N., Giffaut, E., Ehrhardt, J.-J., 2009. Sorption of selenium(IV) onto magnetite in the presence of silicic acid. *J Colloid Interface Sci* 329, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.052>



- JORF**, 2021. Arrêté du 4 juin 2021 fixant les critères de sortie du statut de déchet pour les terres excavées et sédiments ayant fait l'objet d'une préparation en vue d'une utilisation en génie civil ou en aménagement. Journal Officiel de la République Française
- JORF**, 2020. LOI n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire, 2020-105. Journal Officiel de la République Française
- JORF**, 2014. Arrêté du 12 décembre 2014 relatif aux conditions d'admission des déchets inertes dans les installations relevant des rubriques 2515, 2516, 2517 et dans les installations de stockage de déchets inertes relevant de la rubrique 2760 de la nomenclature des installations classées. Journal Officiel de la République Française
- JORF**, 2001. Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, 2001-1220. Journal Officiel de la République Française
- Kamei**, T., Ahmed, A., Horai, H., Ugai, K., 2015. A novel solidification technique for fluorine-contaminated bassanite using waste materials in ground improvement applications. *J Mater Cycles Waste Manag* 17, 380–390. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0251-0>
- Kämpf**, N., Schwertmann, N., 1982. Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinitic soils by X-ray diffraction. *Clay Minerals* 17, 359–363. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.3.08>
- Karamalidis**, A.K., Dzombak, D.A., 2011. Surface Complexation Modeling: Gibbsite. John Wiley & Sons.
- Kendall**, B., Komiya, T., Lyons, T.W., Bates, S.M., Gordon, G.W., Romaniello, S.J., Jiang, G., Creaser, R.A., Xiao, S., McFadden, K., Sawaki, Y., Tahata, M., Shu, D., Han, J., Li, Y., Chu, X., Anbar, A.D., 2015. Uranium and molybdenum isotope evidence for an episode of widespread ocean oxygenation during the late Ediacaran Period. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 156, 173–193. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.025>
- Kersten**, M., Vlasova, N., 2013. The influence of temperature on selenate adsorption by goethite 101, 413–420. <https://doi.org/10.1524/ract.2013.2041>
- Khalid**, S., Shahid, M., Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I., Dumat, C., 2017. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration, Remediation of Polluted Soils - Part 2* 182, 247–268. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.021>
- Khalidy**, R., Santos, R.M., 2021. Assessment of geochemical modeling applications and research hot spots— a year in review. *Environ Geochem Health* 43, 3351–3374. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00862-w>
- Khodja**, H., Berthoumieux, E., Daudin, L., Gallien, J.-P., 2001. The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 7th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications* 181, 83–86. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00564-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00564-X)
- Kinniburgh**, D., Cooper, D., 2011. PhreePlot: Creating graphical output with PHREEQC (Publication - Other).
- Klas**, S., Kirk, D.W., 2013. Understanding the positive effects of low pH and limited aeration on selenate removal from water by elemental iron. *Separation and Purification Technology* 116, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.044>
- Kohut**, C.K., Dudas, M.J., 1993. Evaporite mineralogy and trace-element content of salt-affected soils in Alberta. *Can. J. Soil. Sci.* 73, 399–409. <https://doi.org/10.4141/cjss93-042>

- Komárek, M., Vaněk, A., Ettler, V., 2013.** Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 172, 9–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.045>
- Kosmulski, M., 2018.** The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Adv Colloid Interface Sci* 251, 115–138. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.005>
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Eighmy, T.T., 1996.** An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *Journal of Hazardous Materials, Municipal Waste Incineration* 47, 43–75. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00109-3](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00109-3)
- Kuhn, T., Bostick, B.C., Koschinsky, A., Halbach, P., Fendorf, S., 2003.** Enrichment of Mo in hydrothermal Mn precipitates: possible Mo sources, formation process and phase associations. *Chemical Geology* 199, 29–43. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00054-8)
- Kumpiene, J., 2010.** Trace Element Immobilization in Soil Using Amendments, in: *Trace Elements in Soils*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 353–379. <https://doi.org/10.1002/9781444319477.ch15>
- Kumpiene, J., Antelo, J., Brännvall, E., Carabante, I., Ek, K., Komárek, M., Söderberg, C., Wårell, L., 2019.** In situ chemical stabilization of trace element-contaminated soil – Field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field – A review. *Applied Geochemistry* 100, 335–351. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.003>
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008.** Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>
- Kumpiene, J., Ore, S., Renella, G., Mench, M., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2006.** Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution, Soil and Sediment Remediation (SSR)* 144, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.010>
- Lang, F., Kaupenjohann, M., 2003.** Immobilisation of molybdate by iron oxides: effects of organic coatings. *Geoderma* 113, 31–46. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00314-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00314-2)
- Lasaga, A.C., 2014.** Kinetic Theory in the Earth Sciences, *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press. <https://doi.org/10.1515/9781400864874>
- Lee, S.-H., Kim, E.Y., Park, H., Yun, J., Kim, J.-G., 2011.** In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. *Geoderma* 161, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.11.008>
- Lee, S.-H., Lee, J.-S., Jeong Choi, Y., Kim, J.-G., 2009.** In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77, 1069–1075. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.056>
- Lefèvre, G., Fédoroff, M., 2006.** Sorption of sulfate ions onto hematite studied by attenuated total reflection-infrared spectroscopy: Kinetics and competition with other ions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, MIGRATION 2005, The 10th international conference on the chemistry and migration of actinides and fission products in the geosphere* 31, 499–504. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.001>
- Lehoux, A.P., Lockwood, C.L., Mayes, W.M., Stewart, D.I., Mortimer, R.J.G., Gruiz, K., Burke, I.T., 2013.** Gypsum addition to soils contaminated by red mud: implications for aluminium, arsenic, molybdenum and vanadium solubility. *Environ Geochem Health* 35, 643–656. <https://doi.org/10.1007/s10653-013-9547-6>
- Lerouge, C., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Negrel, P., Crouzet, C., Guerrot, C., Gautier, A., Michel, P., Vinsot, A., Buschaert, S., 2010.** Strontium distribution and origins in a natural clayey formation (Callovian-

- Oxfordian, Paris Basin, France): A new sequential extraction procedure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2926–2942. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.013>
- Leupin**, O.X., Hug, S.J., 2005. Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research* 39, 1729–1740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.012>
- Leuz**, A.-K., Mönch, H., Johnson, C.A., 2006. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to Goethite: Influence on Sb(III) Oxidation and Mobilization. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7277–7282. <https://doi.org/10.1021/es061284b>
- Li**, W., Ni, P., Yi, Y., 2019. Comparison of reactive magnesia, quick lime, and ordinary Portland cement for stabilization/solidification of heavy metal-contaminated soils. *Science of The Total Environment* 671, 741–753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.270>
- Light**, T.S., 2002. Temperature dependence and measurement of resistivity of pure water. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ac00271a019>
- Lions**, J., Mauffret, A., Devau, N., 2016. Evaluation des concentrations de référence des fonds hydrogéochimiques des eaux souterraines par lithologie des aquifères (No. RP-65594-FR).
- Llatas**, C., 2011. A model for quantifying construction waste in projects according to the European waste list. *Waste Management* 31, 1261–1276. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.01.023>
- Loffredo**, N., Mounier, S., Thiry, Y., Coppin, F., 2011. Sorption of selenate on soils and pure phases: kinetic parameters and stabilisation. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 843–851. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.05.004>
- Lowson**, R.T., 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.* 82, 461–497. <https://doi.org/10.1021/cr00051a001>
- Lussier**, C., Veiga, V., Baldwin, S., 2003. The geochemistry of selenium associated with coal waste in the Elk River Valley, Canada. *Env Geol* 44, 905–913. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0833-y>
- Mahimairaja**, S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., Robinson, B., 2005. Arsenic Contamination and its Risk Management in Complex Environmental Settings, in: *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 1–82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(05\)86001-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(05)86001-8)
- Mahoney**, C., März, C., Buckman, J., Wagner, T., Blanco-Velandia, V.-O., 2019. Pyrite oxidation in shales: Implications for palaeo-redox proxies based on geochemical and SEM-EDX evidence. *Sedimentary Geology* 389, 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.06.006>
- Manceau**, A., Charlet, L., 1994. The Mechanism of Selenate Adsorption on Goethite and Hydrous Ferric Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 168, 87–93. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1396>
- Manceau**, A., Marcus, M., Tamura, N., 2002. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry - REV MINERAL GEOCHEM* 49, 341–428. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>
- Mancini**, G., Palmeri, F., Luciano, A., Viotti, P., Fino, D., 2020. Partial Stabilization of Mo-Containing Hazardous Wastes Using a Ferrous Sulfate-Based Additive as a Redox Agent. *Waste Biomass Valor* 11, 5493–5502. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01095-1>
- Mandal**, S., Pu, S., Wang, X., Ma, H., Bai, Y., 2020. Hierarchical porous structured polysulfide supported nZVI/biochar and efficient immobilization of selenium in the soil. *Science of The Total Environment* 708, 134831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134831>

- Manning**, B.A., Burau, R.G., 1995. Selenium Immobilization in Evaporation Pond Sediments by in Situ Precipitation of Ferric Oxyhydroxide. *Environmental Science & Technology* 29, 2639–2646. <https://doi.org/10.1021/es00010a028>
- Martínez**, M., Giménez, J., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2006. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite. *Applied Surface Science* 252, 3767–3773. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.067>
- Marty**, N.C.M., Claret, F., Lassin, A., Tremosa, J., Blanc, P., Madé, B., Giffaut, E., Cochepin, B., Tournassat, C., 2015. A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals. *Applied Geochemistry, Geochemical Speciation Codes and Databases* 55, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.10.012>
- Masscheleyn**, P.H., Delaune, R.D., Jr, W.H.P., 1991. Biogeochemical behavior of selenium in anoxic soils and sediments: An equilibrium thermodynamics approach. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology* 26, 555–573. <https://doi.org/10.1080/10934529109375653>
- Maubec**, N., 2010. Approche Multi-Echelle du Traitement des Sols à la Chaux - Etudes des Interactions avec les Argiles (thesis). Université de Nantes.
- Mehra**, O.P., Jackson, M.L., 2013. IRON OXIDE REMOVAL FROM SOILS AND CLAYS BY A DITHIONITE–CITRATE SYSTEM BUFFERED WITH SODIUM BICARBONATE, in: Ingerson, E. (Ed.), *Clays and Clay Minerals*. Pergamon, pp. 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Mehri**, A., 2020. Trace Elements in Human Nutrition (II) – An Update. *Int J Prev Med* 11, 2. [https://doi.org/10.4103/ijpvm.IJPVM\\_48\\_19](https://doi.org/10.4103/ijpvm.IJPVM_48_19)
- Meima**, J. A., Comans, R.N.J., 1998a. Reducing Sb-leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash by addition of sorbent minerals. *Journal of Geochemical Exploration* 62, 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00044-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00044-7)
- Meima**, J. A., Comans, R.N.J., 1998b. Application of Surface Complexation/Precipitation Modeling to Contaminant Leaching from Weathered Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *Environ. Sci. Technol.* 32, 688–693. <https://doi.org/10.1021/es9701624>
- Mench**, M., Vangronsveld, J., Beckx, C., Ruttens, A., 2006. Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environ Pollut* 144, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.011>
- Mench**, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Lepp, N.W., Edwards, R., 2000. In Situ Metal Immobilization and Phytostabilization of Contaminated Soils, in: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. CRC Press.
- Merlet**, C., 1994. An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis. *Mikrochim Acta* 114, 363–376. <https://doi.org/10.1007/BF01244563>
- Merlet**, C., 1992. Quantitative Electron Probe Microanalysis: New Accurate  $\Phi$  ( $\rho z$ ) Description, in: Boekestein, A., Pavićević, M.K. (Eds.), *Electron Microbeam Analysis*, *Mikrochimica Acta*. Springer, Vienna, pp. 107–115. [https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6679-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6679-6_8)
- Mertz**, S., Le Forestier, L., Bataillard, P., Devau, N., 2021. Leaching of trace metals (Pb) from contaminated tailings amended with iron oxides and manure: New insight from a modelling approach. *Chemical Geology* 579, 120356. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120356>
- Mhanna**, R., Naveau, A., Bueno, M., Shmeit, M., Ismail, F., Fontaine, C., Porel, G., Bassil, J., Caner, L., 2021. Concomitant behavior of arsenic and selenium from the karst infillings materials of the fractured

carbonate Dogger Aquifer (Hydrogeological Experimental Site, Poitiers, France). *Chemosphere* 275, 129935. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129935>

**Micháľková, Z.**, Komárek, M., Šillerová, H., Della Puppa, L., Joussein, E., Bordas, F., Vaněk, A., Vaněk, O., Ettler, V., 2014. Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils. *J Environ Manage* 146, 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.004>

**Milne, C.J.**, Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Tipping, E., 2003. Generic NICA–Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 37, 958–971. <https://doi.org/10.1021/es0258879>

**Moghal, A.A.B.**, Mohammed, S.A.S., Almajed, A., Al-Shamrani, M.A., 2020. Desorption of Heavy Metals from Lime-Stabilized Arid-Soils using Different Extractants. *Int J Civ Eng* 18, 449–461. <https://doi.org/10.1007/s40999-019-00453-y>

**Mohapatra, M.**, Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh, P., 2009. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>

**Moon, D.H.**, Grubb, D.G., Reilly, T.L., 2009. Stabilization/solidification of selenium-impacted soils using Portland cement and cement kiln dust. *Journal of Hazardous Materials* 168, 944–951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.125>

**Müller, B.**, Granina, L., Schaller, T., Ulrich, A., Wehrli, B., 2002. P, As, Sb, Mo, and Other Elements in Sedimentary Fe/Mn Layers of Lake Baikal. *Environ. Sci. Technol.* 36, 411–420. <https://doi.org/10.1021/es010940z>

**Myneni, S.C.B.**, Tokunaga, T.K., G. E. Brown, J., 1997. Abiotic Selenium Redox Transformations in the Presence of Fe(II,III) Oxides. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.278.5340.1106>

**Neunhäuserer, C.**, Berreck, M., Insam, H., 2001. Remediation of Soils Contaminated with Molybdenum using Soil Amendments and Phytoremediation. *Water, Air, & Soil Pollution* 128, 85–96. <https://doi.org/10.1023/A:1010306220173>

**NF EN ISO 17294-2** - AFNOR, 2016. Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes

**NF EN 14429** - AFNOR, 2015a. Characterization of waste — Leaching behaviour test — Influence of pH on leaching with initial acid/base addition

**NF EN ISO 11074** - AFNOR, 2015b. Qualité du sol - Vocabulaire

**NF ISO 15923-1** - AFNOR, 2014. Water quality - Determination of selected parameters by discrete analysis systems - Part 1 : ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection

**NF EN ISO 12782-1** - AFNOR, 2012a. Soil quality - Parameters for geochemical modelling of leaching and specification of constituents in soils and soil materials - Part 1 : extraction of amorphous iron oxides and hydroxides with ascorbic acid

**NF EN ISO 12782-2** - AFNOR, 2012b. Soil quality - Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and soil materials - Part 2 : extraction of crystalline iron oxides with dithionite

**NF EN ISO 11885** - AFNOR, 2009. Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

- NF EN 15309** - AFNOR, 2007. Caractérisation des déchets et du sol - Détermination de la composition élémentaire par fluorescence X
- NF EN 12457-2** - AFNOR, 2002a. Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2 : one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)
- NF T90-004** - AFNOR, 2002b. Water quality - Determination of fluoride ion - Potentiometric method
- NF X31-130** - AFNOR, 1999. Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles
- NF ISO 10694** - AFNOR, 1995. Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire)
- NF ISO 11465** - AFNOR, 1994. Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique
- Nie, Z., Finck, N., Heberling, F., Pruessmann, T., Liu, C., Lützenkirchen, J., 2017.** Adsorption of Selenium and Strontium on Goethite: EXAFS Study and Surface Complexation Modeling of the Ternary Systems. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3751–3758. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06104>
- OJEC, 2008.** Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance), Official Journal of the European Council.
- OJEC, 2003.** 2003/33/EC: Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC, Official Journal of the European Council.
- OJEC, 1999.** Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, Official Journal of the European Council.
- OJEU, 2020.** Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast) (Text with EEA relevance), 435. Official Journal of the European Union
- Ong, C.G., Herbel, M.J., Dahlgren, R.A., Tanji, K.K., 1997.** Trace Element (Se, As, Mo, B) Contamination of Evaporites in Hypersaline Agricultural Evaporation Ponds. *Environ. Sci. Technol.* 31, 831–836. <https://doi.org/10.1021/es960531g>
- Palandri, J., Kharaka, Y., 2004.** A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. 1068, 71. <https://doi.org/10.3133/OFR20041068>
- Palansooriya, K.N., Shaheen, S.M., Chen, S.S., Tsang, D.C.W., Hashimoto, Y., Hou, D., Bolan, N.S., Rinklebe, J., Ok, Y.S., 2020.** Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. *Environment International* 134, 105046. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105046>
- Paria, S., Yuet, P.K., 2006.** Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environ. Rev.* 14, 217–255. <https://doi.org/10.1139/a06-004>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013.** Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (USGS Numbered Series No. 6-A43), Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Techniques and Methods. U.S. Geological Survey, Reston, VA. <https://doi.org/10.3133/tm6A43>

- Parnell, J., Spinks, S., Andrews, S., Thayalan, W., Bowden, S., 2015.** High Molybdenum availability for evolution in a Mesoproterozoic lacustrine environment. *Nature Communications* 6, 6996. <https://doi.org/10.1038/ncomms7996>
- Peak, D., Sparks, D.L., 2002.** Mechanisms of Selenate Adsorption on Iron Oxides and Hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1460–1466. <https://doi.org/10.1021/es0156643>
- Peyronnard, O., 2008.** Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux : application aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques (phdthesis). Lyon, INSA.
- Peyronnard, O., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., 2009.** Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis: Part I: Experimental study. *Cement and Concrete Research* 39, 600–609. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.03.016>
- Pichler, T., Mozaffari, A., 2015.** Distribution and mobility of geogenic molybdenum and arsenic in a limestone aquifer matrix. *Applied Geochemistry* 63, 623–633. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.006>
- Pickering, W.F., 1985.** The mobility of soluble fluoride in soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical* 9, 281–308. [https://doi.org/10.1016/0143-148X\(85\)90004-7](https://doi.org/10.1016/0143-148X(85)90004-7)
- Plummer, N., Busenberg, E., 1987.** Thermodynamics of aragonite-strontianite solid solutions: Results from stoichiometric solubility at 25 and 76°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90324-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90324-3)
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2004.** Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 31–45. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00238-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00238-2)
- PREDEC, 2015.** Plan régional de prévention et de gestion des déchets issus des chantiers du bâtiment et des travaux publics.
- Pye, K., Miller, J.A., 1990.** CHEMICAL AND BIOCHEMICAL WEATHERING OF PYRITIC MUDROCKS IN A SHALE EMBANKMENT. *QUARTERLY JOURNAL OF ENGINEERING GEOLOGY* 23.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2006.** Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite–solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 379–388. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.003>
- Rashid, M.M., Kang, Y., Sakurai, K., 2002.** Selenium in amorphous iron (hydr)oxide-applied soil as affected by air-drying and pH. *Soil Science and Plant Nutrition* 48, 243–250. <https://doi.org/10.1080/00380768.2002.10409197>
- Rayman, M.P., 2012.** Selenium and human health. *The Lancet* 379, 1256–1268. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(11\)61452-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(11)61452-9)
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2001.** Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 240, 384–390. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7650>
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 1999.** The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3009–3015. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00228-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00228-8)
- Rietveld, H.M., 1969.** A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Cryst* 2, 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

- Ritsema, C.J., Groenenberg, J.E., 1993.** Pyrite Oxidation, Carbonate Weathering, and Gypsum Formation in a Drained Potential Acid Sulfate Soil. *Soil Science Society of America Journal* 57, 968–976. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700040015x>
- Robaux, V., 2005.** Evaluation de la présence de sélénium dans des eaux d'alimentation de captages de l'Essonne : caractérisation, évolution. *Eur. j. water qual.* 36, 93–106. <https://doi.org/10.1051/water/20053602093>
- Roper, A.J., Williams, P.A., Filella, M., 2012.** Secondary antimony minerals: Phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone. *Geochemistry, Antimony* 72, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.01.005>
- Rotruck, J.T., Pope, A.L., Ganther, H.E., Swanson, A.B., Hafeman, D.G., Hoekstra, W.G., 1973.** Selenium: Biochemical Role as a Component of Glutathione Peroxidase. *Science* 179, 588–590. <https://doi.org/10.1126/science.179.4073.588>
- Rovira, M., Giménez, J., Martínez, M., Martínez-Lladó, X., de Pablo, J., Martí, V., Duro, L., 2008.** Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. *Journal of Hazardous Materials* 150, 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.098>
- Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., García-Palma, S., Linares, J., 2008.** Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4224–4253. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.065>
- Runtti, H., Tolonen, E.-T., Tuomikoski, S., Luukkonen, T., Lassi, U., 2018.** How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment—A review of potential methods. *Environmental Research* 167, 207–222. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.018>
- Sánchez España, J., González Toril, E., López Pamo, E., Amils, R., Diez Ercilla, M., Santofimia Pastor, E., San Martín-Úriz, P., 2008.** Biogeochemistry of a Hyperacidic and Ultraconcentrated Pyrite Leachate in San Telmo mine (Iberian Pyrite Belt, Spain). *Water Air Soil Pollut* 194, 243–257. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9713-0>
- Sandy, T., DiSante, C., 2010.** Review of available technologies for the removal of selenium from water.
- Scharff, H., Zomeren, A., van der Sloot, H., 2010.** Landfill sustainability and aftercare completion criteria. *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA* 29, 30–40. <https://doi.org/10.1177/0734242X10384310>
- Schillawski, S., Petsch, S., 2008.** Release of biodegradable dissolved organic matter from ancient sedimentary rocks. *Global Biogeochemical Cycles* 22. <https://doi.org/10.1029/2007GB002980>
- Schramke, J.A., 1992.** Neutralization of alkaline coal fly ash leachates by CO<sub>2</sub>(g). *Applied Geochemistry, Minerals for Future Materials* 7, 481–492. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90008-Q](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90008-Q)
- Schwertmann, U., 1988.** Some Properties of Soil and Synthetic Iron Oxides, in: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*, NATO ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 203–250. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9_9)
- Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1989.** Iron Oxides, in: *Minerals in Soil Environments*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 379–438. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>
- Scott, C., Lyons, T.W., Bekker, A., Shen, Y., Poulton, S.W., Chu, X., Anbar, A.D., 2008.** Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature* 452, 456–459. <https://doi.org/10.1038/nature06811>
- Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Borge, G., Donard, O.F.X., 2001.** A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chemical Geology* 171, 173–194. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00246-1)



- Senkayi, A. I., Dixon, J. b., Hossner, L. r., 1981.** Simulated Weathering of Lignite Overburden Shales from Northeast Texas. *Soil Science Society of America Journal* 45, 982–986. <https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500050034x>
- SGP, 2019.** « Le défi de la valorisation des déblais ». The challenge of managing the excavated soils. Société du Grand Paris. Retrieved from: <https://www.societedugrandparis.fr/info/gestion-et-valorisation-des-d%C3%A9blais>
- SGP, 2017a.** Le catalogue des fiches formations géologiques. Société du Grand Paris, Retrieved from: <https://mediatheque.societedugrandparis.fr/sgp/media?mediaTitle=title%20Catalogue+des+fiches+formations+g%26eacute%3Bologiques&mediaId=75804>
- SGP, 2017b.** Schéma de gestion et de valorisation des déblais. Société du Grand Paris, Retrieved from: [https://mediatheque.societedugrandparis.fr/sgp/media?mediaTitle=title\\_Sch%26eacute%3Bma+de+gestion+et+de+valorisation+des+d%26eacute%3Bblais&mediaId=79303](https://mediatheque.societedugrandparis.fr/sgp/media?mediaTitle=title_Sch%26eacute%3Bma+de+gestion+et+de+valorisation+des+d%26eacute%3Bblais&mediaId=79303)
- Shahid, M., Austruy, A., Echevarria, G., Arshad, M., Sanaullah, M., Aslam, M., Nadeem, M., Nasim, W., Dumat, C., 2014.** EDTA-Enhanced Phytoremediation of Heavy Metals: A Review. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 23, 389–416. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.831029>
- Sharma, V.K., McDonald, T.J., Sohn, M., Anquandah, G.A.K., Pettine, M., Zboril, R., 2015.** Biogeochemistry of selenium. A review. *Environ Chem Lett* 13, 49–58. <https://doi.org/10.1007/s10311-014-0487-x>
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F., Najafi, B., 2006.** Sorption–desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere, Environmental Chemistry* 65, 2178–2184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.002>
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2014.** *Chimie des milieux aquatiques - 5e édition: Cours et exercices corrigés.* Dunod.
- Singer, A., 1977.** Dissolution of Two Australian Palygorskites in Dilute Acid. *Clays Clay Miner.* 25, 126–130. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250209>
- Sinyoung, S., Songsiririthigul, P., Asavapisit, S., Kajitvichyanukul, P., 2011.** Chromium behavior during cement-production processes: A clinkerization, hydration, and leaching study. *Journal of Hazardous Materials* 191, 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.077>
- Smedley, P.L., Cooper, D.M., Lapworth, D.J., 2014.** Molybdenum distributions and variability in drinking water from England and Wales. *Environ Monit Assess* 186, 6403–6416. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3863-x>
- Smedley, P.L., Edmunds, W.M., 2002.** Redox Patterns and Trace-Element Behavior in the East Midlands Triassic Sandstone Aquifer, U.K. *Groundwater* 40, 44–58. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2002.tb02490.x>
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2017.** Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. *Applied Geochemistry* 84, 387–432. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.008>
- SOES, 2018.** Le recyclage des déchets produits par l’activité de BTP en 2014. Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire. Service de l’Observation Et des Statistiques. Retrieved from : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/le-recyclage-des-dechets-produits-par-lactivite-de-btp-en-2014>

- Sposito, G., Skipper, N., Sutton, R., Park, S., Soper, A., Greathouse, J., 1999.** Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. <https://doi.org/10.1073/PNAS.96.7.3358>
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., Schwartz, C., 2006.** Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma* 136, 912–929. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.06.010>
- Stipp, S., Hansen, M., Kristensen, R., Hochella, M., Bennedsen, L., Dideriksen, K., Balic-Zunic, T., Léonard, D., Mathieu, H., 2002.** Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chemical Geology* 190, 321–337. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00123-7)
- Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U., 2012.** *Iron in Soils and Clay Minerals*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9>
- Stumm, W., Furrer, G., Wieland, E., Zinder, B., 1985.** The Effects of Complex-Forming Ligands on the Dissolution of Oxides and Aluminosilicates, in: Drever, J.I. (Ed.), *The Chemistry of Weathering*, Nato ASI Series. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 55–74. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5333-8_4)
- Stumm, W., Morgan, J.J., 2012.** *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons.
- Su, C., Suarez, D.L., 2000.** Selenate and Selenite Sorption on Iron Oxides An Infrared and Electrophoretic Study. *Soil Science Society of America Journal* 64, 101–111. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641101x>
- Sun, W., Selim, H.M., 2020.** Chapter Two - Fate and transport of molybdenum in soils: Kinetic modeling, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 51–92. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.06.002>
- Sun, W., Selim, H.M., 2019.** Kinetic Modeling of pH-Dependent Molybdenum(VI) Adsorption and Desorption on Iron Oxide-Coated Sand. *Soil Science Society of America Journal* 83, 357–365. <https://doi.org/10.2136/sssaj2018.11.0449>
- Sun, W., Selim, H.M., 2018.** Kinetics of Molybdenum Adsorption and Desorption in Soils. *J Environ Qual* 47, 504–512. <https://doi.org/10.2134/jeq2018.01.0013>
- Suttle, N.F., 1991.** The Interactions Between Copper, Molybdenum, and Sulphur in Ruminant Nutrition. *Annual Review of Nutrition* 11, 121–140. <https://doi.org/10.1146/annurev.nu.11.070191.001005>
- Tabelin, C.B., Basri, A.H.M., Igarashi, T., Yoneda, T., 2012.** Removal of Arsenic, Boron, and Selenium from Excavated Rocks by Consecutive Washing. *Water Air Soil Pollut* 223, 4153–4167. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1181-x>
- Tabelin, C.B., Hashimoto, A., Igarashi, T., Yoneda, T., 2014.** Leaching of boron, arsenic and selenium from sedimentary rocks: I. Effects of contact time, mixing speed and liquid-to-solid ratio. *Science of The Total Environment* 472, 620–629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.006>
- Tabelin, C.B., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Park, I., Opiso, E.M., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2018.** Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of The Total Environment* 645, 1522–1553. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.103>
- Tabelin, C.B., Sasaki, R., Igarashi, T., Park, I., Tamoto, S., Arima, T., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2017.** Simultaneous leaching of arsenite, arsenate, selenite and selenate, and their migration in tunnel-excavated sedimentary rocks: I. Column experiments under intermittent and unsaturated flow. *Chemosphere* 186, 558–569. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.145>

- Tamoto**, S., Tabelin, C.B., Igarashi, T., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2015. Short and long term release mechanisms of arsenic, selenium and boron from a tunnel-excavated sedimentary rock under in situ conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* 175–176, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.01.003>
- Taneko**, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases.
- Tang**, C., Huang, Y.H., Zeng, H., Zhang, Z., 2014. Reductive removal of selenate by zero-valent iron: The roles of aqueous Fe<sup>2+</sup> and corrosion products, and selenate removal mechanisms. *Water Research* 67, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.016>
- Taylor**, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1273–1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)
- Taylor**, S.R., McLennan, S.M., 1985. The continental crust: Its composition and evolution.
- Tessier**, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Thanabalasingam**, P., Pickering, W.F., 1990. Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of Mn, Fe, and Al. *Water Air Soil Pollut* 49, 175–185. <https://doi.org/10.1007/BF00279519>
- Tian**, Q., Guo, B., Chuaicham, C., Sasaki, K., 2020. Mechanism analysis of selenium (VI) immobilization using alkaline-earth metal oxides and ferrous salt. *Chemosphere* 248, 126123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126123>
- Tiberg**, C., Kumpiene, J., Gustafsson, J.P., Marsz, A., Persson, I., Mench, M., Kleja, D.B., 2016. Immobilization of Cu and As in two contaminated soils with zero-valent iron – Long-term performance and mechanisms. *Applied Geochemistry* 67, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.009>
- Tonkin**, J.W., Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 2004. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry* 19, 29–53. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00115-X)
- Tournassat**, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Gaucher, E.C., 2009. Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. *Soil Science Society of America Journal* 73, 928–942. <https://doi.org/10.2136/sssaj2008.0285>
- Trémosa**, J., Castillo, C., Vong, C.Q., Kervévan, C., Lassin, A., Audigane, P., 2014. Long-term assessment of geochemical reactivity of CO<sub>2</sub> storage in highly saline aquifers: Application to Ketzin, In Salah and Snøhvit storage sites. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 20, 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.022>
- Tribovillard**, N., Riboulleau, A., Lyons, T., Baudin, F., 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology* 213, 385–401. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.011>
- US EPA**, 1994. Technical Document: Acid Mine Drainage Prediction (No. EPA 530-R-94-036).
- US EPA**, O., 1999. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0.
- Usman**, A.R.A., Kuz'yakov, Y., Lorenz, K., Stahr, K., 2006. Remediation of a soil contaminated with heavy metals by immobilizing compounds. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169, 205–212. <https://doi.org/10.1002/jpln.200421685>
- van der Sloot**, H., Dijkstra, J., 2004. Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11986.76486>

- van der Sloot**, H.A., 2007. Harmonisation of leaching/extraction procedures for sludge, compost, soil and sediment analyses, in: *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies*. Royal Society of Chemistry.
- Van Der Woude**, J.H.A., De Bruyn, P.L., 1983. Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solutions. I. Precipitation of amorphous iron hydroxide. *Colloids and Surfaces* 8, 55–78. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80072-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80072-9)
- Van Eynde**, E., Weng, L., Comans, R.N.J., 2020. Boron speciation and extractability in temperate and tropical soils: A multi-surface modeling approach. *Applied Geochemistry* 123, 104797. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104797>
- van Geen**, A., Robertson, A.P., Leckie, J.O., 1994. Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2073–2086. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90286-0)
- Varekamp**, J.C., Buseck, P.R., 1986. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Applied Geochemistry*, F. Earl Ingerson Festschrift (Part 1) 1, 65–73. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(86\)90038-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(86)90038-7)
- Varrica**, D., Tamburo, E., Dongarrà, G., Sposito, F., 2014. Trace elements in scalp hair of children chronically exposed to volcanic activity (Mt. Etna, Italy). *Science of The Total Environment* 470–471, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.058>
- Verbinnen**, B., Block, C., Lievens, P., Brecht, A.V., Vandecasteele, C., 2013. Simultaneous Removal of Molybdenum, Antimony and Selenium Oxyanions from Wastewater by Adsorption on Supported Magnetite. *Waste Biomass Valor* 4, 635–645. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9200-8>
- Vernoux**, J.F., 1998. Les anomalies en Sélénium dans les eaux des captages d’Ile-de-France (Essonne, Seine-et-Marne).
- Vollprecht**, D., Krois, L.-M., Sedlazeck, K.P., Müller, P., Mischitz, R., Olbrich, T., Pomberger, R., 2019. Removal of critical metals from waste water by zero-valent iron. *Journal of Cleaner Production* 208, 1409–1420. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.180>
- Vorlicek**, T.P., Kahn, M.D., Kasuya, Y., Helz, G.R., 2004. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides 1 Associate editor: M. Goldhaber. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 547–556. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00444-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00444-7)
- Vrînceanu**, N.O., Motelică, D.M., Dumitru, M., Calciu, I., Tănase, V., Preda, M., 2019. Assessment of using bentonite, dolomite, natural zeolite and manure for the immobilization of heavy metals in a contaminated soil: The Copșa Mică case study (Romania). *CATENA* 176, 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.01.015>
- Wang**, X., Brunetti, G., Tian, W., Owens, G., Qu, Y., Jin, C., Lombi, E., 2021. Effect of soil amendments on molybdenum availability in mine affected agricultural soils. *Environmental Pollution* 269, 116132. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116132>
- Wang**, X., Dong, W., Li, Z., Du, J., Tao, Z., 2000. Sorption and desorption of radiocesium on red earth and its solid components: relative contribution and hysteresis. *Applied Radiation and Isotopes* 52, 813–819. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00155-4](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00155-4)
- Wang**, X., Liu, X., 2005. Sorption and desorption of radioselenium on calcareous soil and its solid components studied by batch and column experiments. *Applied Radiation and Isotopes* 62, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.05.081>

- Wang, Y., Feng, X., Villalobos, M., Tan, W., Liu, F., 2012.** Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology* 292–293, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.001>
- Wang, Z., Gao, Y., 2001.** Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. *Applied Geochemistry* 16, 1345–1351. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00046-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00046-4)
- Warren, G.P., Alloway, B.J., 2003.** Reduction of arsenic uptake by lettuce with ferrous sulfate applied to contaminated soil. *J Environ Qual* 32, 767–772. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.7670>
- WHO, 2022.** Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda.
- WHO, 2003.** Molybdenum in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality (No. WHO/SDE/WSH/03.04/11). World Health Organization.
- WHO, 1996a.** Trace elements in human nutrition and health. World Health Organization.
- WHO, 1996b.** Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2, Health criteria and other supporting information. World Health Organization.
- Wijnja, H., Schulthess, C.P., 2000.** Vibrational Spectroscopy Study of Selenate and Sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)oxide Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 229, 286–297. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6960>
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010.** The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution* 158, 1169–1181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.045>
- Xi, Y., Wu, X., Xiong, H., 2014.** Solidification/Stabilization of Pb-contaminated Soils with Cement and Other Additives. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 23, 887–898. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.890168>
- Xiao-yun, S., Guo-zhen, D., Hong, L., 2006.** Studies of a naturally occurring molybdenum-induced copper deficiency in the yak. *The Veterinary Journal* 171, 352–357. <https://doi.org/10.1016/j.tvjl.2004.11.006>
- Xie, W., Liang, Q., Qian, T., Zhao, D., 2015.** Immobilization of selenite in soil and groundwater using stabilized Fe–Mn binary oxide nanoparticles. *Water Research* 70, 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.028>
- Xu, N., Christodoulatos, C., Braidia, W., 2006.** Modeling the competitive effect of phosphate, sulfate, silicate, and tungstate anions on the adsorption of molybdate onto goethite. *Chemosphere* 64, 1325–1333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.043>
- Xu, Yi, Liang, X., Xu, Yingming, Qin, X., Huang, Q., Wang, L., Sun, Y., 2017.** Remediation of Heavy Metal-Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals: A Review. *Pedosphere* 27, 193–204. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60310-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60310-2)
- Yang, G.Q., Wang, S.Z., Zhou, R.H., Sun, S.Z., 1983.** Endemic selenium intoxication of humans in China. *Am J Clin Nutr* 37, 872–881. <https://doi.org/10.1093/ajcn/37.5.872>
- Yong, Raymond N., Warkentin, Benno P., Phadungchewit, Y., Galvez, R., 1990.** Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water Air and Soil Pollution* 53, 53. <https://doi.org/10.1007/BF00154991>
- Yoon, I.-H., Bang, S., Kim, K.-W., Kim, M.G., Park, S.Y., Choi, W.-K., 2016.** Selenate removal by zero-valent iron in oxic condition: the role of Fe(II) and selenate removal mechanism. *Environ Sci Pollut Res* 23, 1081–1090. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4578-4>

- Young**, R.A. (Ed.), 1995. *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. Oxford University Press, Oxford, New York.
- Young**, S.D., 2013. Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils, in: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*, Environmental Pollution. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 51–95. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_3)
- Yu**, G., Sun, D., Zheng, Y., 2007. Health Effects of Exposure to Natural Arsenic in Groundwater and Coal in China: An Overview of Occurrence. *Environmental Health Perspectives* 115, 636–642. <https://doi.org/10.1289/ehp.9268>
- Yue**, P., Chen, N., Peak, D., Bompoti, N.M., Chrysochoou, M., Onnis-Hayden, A., Larese-Casanova, P., 2020. Oxygen atom release during selenium oxyanion adsorption on goethite and hematite. *Applied Geochemistry* 117, 104605. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104605>
- Zhan**, F., Zeng, W., Yuan, X., Li, B., Li, T., Zu, Y., Jiang, M., Li, Y., 2019. Field experiment on the effects of sepiolite and biochar on the remediation of Cd- and Pb-polluted farmlands around a Pb-Zn mine in Yunnan Province, China. *Environ Sci Pollut Res Int* 26, 7743–7751. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04079-w>
- Zhang**, M., Reardon, E.J., 2003. Removal of B, Cr, Mo, and Se from Wastewater by Incorporation into Hydrocalumite and Ettringite. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2947–2952. <https://doi.org/10.1021/es020969i>
- Zhou**, H., Zhou, X., Zeng, M., Liao, B.-H., Liu, L., Yang, W.-T., Wu, Y.-M., Qiu, Q.-Y., Wang, Y.-J., 2014. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 101, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.01.001>
- Zhu**, B., Liao, Q., Zhao, X., Gu, X., Gu, C., 2018. A multi-surface model to predict Cd phytoavailability to wheat (*Triticum aestivum* L.). *Sci Total Environ* 630, 1374–1380. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.002>
- Zhu**, C., Anderson, G. (Eds.), 2002. *Computer Programs for Geochemical Modeling*, in: *Environmental Applications of Geochemical Modeling*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 74–91. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511606274.005>
- Zotiadis**, V., Argyraki, A., Theologou, E., 2012. Pilot-Scale Application of Attapulgitic Clay for Stabilization of Toxic Elements in Contaminated Soil. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 138, 633–637. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0000620](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000620)

# ANNEXES

---





## ANNEXE A. Relative au Chapitre Matériels et Méthodes

### Récapitulatif des expériences conduites sur chaque échantillon de terres excavées

Tableau A-1: Récapitulatif des expériences réalisées sur chaque échantillon de terres excavées (brutes et stabilisées). o = expérience réalisée ; x = expérience non réalisée. CBD = Citrate Buffered Dithionite ; DRX = Diffraction des Rayons X ; MEB = Microscope Electronique à Balayage ; MSE = Microsonde Electronique ;  $\mu$ -PIXE = Micro Particule Induced X-Ray Emission

Expérience	CS	MLS-A	MLS-B	LS	TM	CS-3%Fe	MLS-A-1%Fe	MLS-B-1%Fe	LS-3%Fe
Caractérisation chimique et étude de la spéciation des ETM									
Contenu total	o	o	o	o	o	x	x	x	x
Lixiviation NF EN 12457-2	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Lixiviation avec dépendance au pH	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Extraction CBD	x	x	x	o	x	x	x	x	x
Caractérisation minéralogique et étude de la spéciation des ETM									
DRX	o	o	o	o	o	x	x	x	x
MEB	o	o	x	o	o	o	x	x	x
MSE	o	o	x	o	x	o	x	x	x
$\mu$ -PIXE	x	x	x	x	x	o	x	x	x
Vieillessement artificiel									
Soxhlet (10 j)	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Soxhlet (L/S = 10)	o	x	x	x	x	o	x	x	x

## Récapitulatifs des données thermodynamiques associées à l'ensemble des phases minérales utilisées lors de la modélisation

Tableau A-2: Constante de solubilité ( $\log_k$ ) à 25°C associées aux phases minérales utilisées dans cette thèse tous travaux de modélisation confondus. <sup>a</sup>Giffaut et al. (2014) ; <sup>b</sup>Singer et al. (1977) ; <sup>c</sup>Blanc et al. (2012) ; <sup>d</sup>Cornelis et al. (2008) ; <sup>e</sup>Séby et al. (2001) ; <sup>f</sup>Meima and Comans (1998b)

Mineral phase	Réaction	$\log_k$ (25°C)
Calcite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,48 <sup>a</sup>
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-}$	-17,13 <sup>a</sup>
Aragonite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,31 <sup>a</sup>
Quartz	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3,74 <sup>a</sup>
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,61 <sup>a</sup>
Celestite	$\text{SrSO}_4 = \text{SO}_4^{2-} + \text{Sr}^{2+}$	-6,62 <sup>a</sup>
Kaolinite	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6,50 <sup>a</sup>
Montmorillonite	$\text{Ca}_{0,3}\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = 0,34 \text{Mg}^{2+} + 0,34 \text{Na}^+ + 1,66 \text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	6,15 <sup>a</sup>
Illite (Fell)	$\text{K}_{0,85}\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{2,35}\text{Si}_{3,4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8,4 \text{H}^+ + 1,6 \text{H}_2\text{O} = 0,85 \text{K}^+ + 0,25 \text{Fe}^{2+} + 2,35 \text{Al}^{3+} + 3,4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	9,45 <sup>a</sup>
Palygorskite	$\text{MgAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) + 5 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	37,1 <sup>b</sup>
Sepiolite	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 : 6\text{H}_2\text{O} + 8 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Mg}^{2+} + 6 \text{H}_4\text{SiO}_4$	31,42 <sup>c</sup>
Microcline	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	0,05 <sup>a</sup>
Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	2,74 <sup>a</sup>
Nontronite	$\text{Ca}_{0,17}\text{Fe}_{1,67}\text{Al}_{0,67}\text{Si}_{3,66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 : 4,45\text{H}_2\text{O} + 7,36 \text{H}^+ = 0,17 \text{Ca}^{2+} + 1,67 \text{Fe}^{3+} + 0,67 \text{Al}^{3+} + 3,66 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,81 \text{H}_2\text{O}$	-2,85 <sup>a</sup>
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} : 26\text{H}_2\text{O} + 12 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + 6 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{SO}_4^{2-} + 38 \text{H}_2\text{O}$	56,97 <sup>a</sup>
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	24,92 <sup>a</sup>
Ferrihydrite	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,54 <sup>a</sup>
Goethite	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,39 <sup>a</sup>
Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ = 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-1,02 <sup>a</sup>
Rutile	$\text{TiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{OH})_4$	-8,86 <sup>c</sup>
Pyrite	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{HS}^-$	-15,79 <sup>a</sup>
Strontianite	$\text{SrCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Sr}^{2+}$	-9,27 <sup>a</sup>
CSH0,8	$\text{Ca}_{0,8}\text{SiO}_{2,8} : 1,54\text{H}_2\text{O} + 1,6 \text{H}^+ = 0,8 \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,34 \text{H}_2\text{O}$	11,05 <sup>a</sup>
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	7,74 <sup>a</sup>
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	17,1 <sup>a</sup>
Powellite	$\text{CaMoO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	-7,9 <sup>a</sup>
Ca(SeO <sub>4</sub> ):2H <sub>2</sub> O	$\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,20 <sup>d</sup>
Ca(SeO <sub>3</sub> ):H <sub>2</sub> O	$\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-6,84 <sup>d</sup>
Ca(Sb(OH) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	$\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	-12,55 <sup>d</sup>
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 = 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SeO}_3^{2-}$	-34,0 <sup>d</sup>
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SeO}_3^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	-41,58 <sup>c</sup>
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$\text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3 = 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SeO}_4^{2-}$	-23,2 <sup>d</sup>
FeSeO <sub>4</sub>	$\text{FeSeO}_4 = \text{Fe}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-}$	-6,52 <sup>e</sup>
FeMoO <sub>4</sub> (s)	$\text{FeMoO}_4 = \text{Fe}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	-8,35 <sup>a</sup>
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 = 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{MoO}_4^{2-}$	-35,29 <sup>f</sup>

## Récapitulatif de l'ensemble des réactions de formation considérées lors de la modélisation

Tableau A-3: Réactions de formations des espèces surfaciques considérées dans les modèles de complexation de surface de type Charge Distribution Multi Sites Complexation (CD-MUSIC ; Hiemstra and van Riemsdijk, 1996). Deux types de sites de surfaces (simplement coordonnés,  $\equiv\text{FeOH}^{-1/2}$  et triplement coordonnés,  $\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$ ) ont été considérés.  $\Delta z_0$ ,  $\Delta z_1$  et  $\Delta z_2$  représentent le changement de la charge de surface aux plans 0, 1 et 2 respectivement. <sup>a</sup>Rahnemaie et al. (2006); <sup>b</sup>Blanc et al. (2012); <sup>c</sup>Yue et al. (2020); <sup>d</sup>Kersten and Vlasova (2013)

Formation reaction	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	logK
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{Na}^+ = \equiv\text{FeOHNa}^{+1/2}$	0	0,59	0,41	-0,38 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} + \text{Na}^+ = \equiv\text{Fe}_3\text{ONa}^{+1/2}$	0	0,59	0,41	-0,38 <sup>a</sup>
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{FeOHCa}^{+3/2}$	0,62	1,38	0	2,23 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{Fe}_3\text{OCa}^{+3/2}$	0,62	1,38	0	2,23 <sup>a</sup>
$2 \equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{Ca}^{2+} = (\equiv\text{FeOH})_2\text{Ca}^+$	0,18	1,82	0	3,11 <sup>a</sup>
$2 \equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} + \text{Ca}^{2+} = (\equiv\text{Fe}_3\text{O})_2\text{Ca}^+$	0,18	1,82	0	3,11 <sup>a</sup>
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{Mg}^{2+} = \equiv\text{FeOHMg}^{+3/2}$	0,62	1,38	0	4,33 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} + \text{Mg}^{2+} = \equiv\text{Fe}_3\text{OMg}^{+3/2}$	0,62	1,38	0	4,33 <sup>a</sup>
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{Sr}^{2+} = \equiv\text{FeOHSr}^{+3/2}$	0	1,95	0,05	3,34 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2} + \text{Sr}^{2+} = \equiv\text{Fe}_3\text{OSr}^{+3/2}$	0	1,95	0,05	3,34 <sup>a</sup>
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{FeOSO}_3^{-3/2} + \text{H}_2\text{O}$	0,5	-1,5	0	9,37 <sup>a</sup>
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{FeOH}_2\text{SO}_4^{-3/2}$	1	-1,84	-0,16	11,06 <sup>a</sup>
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{H}_4\text{SiO}_4 = \equiv\text{FeOSiO}_3\text{H}_3^{-1/2} + \text{H}_2\text{O}$	0,6	-0,6	0	4,65 <sup>b</sup>
$2 \equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = (\equiv\text{FeO})_2\text{CO}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,67	-0,67	0	21,4 <sup>b</sup>
$2 \equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SeO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ = (\equiv\text{FeO})_2\text{SeO}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,67	0,67	0	24,3 <sup>c</sup>
$\equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Fe}_3\text{OH}_2\text{SeO}_4^{-3/2}$	0,67	0,67	0	9,94 <sup>d</sup>
$2 \equiv\text{FeOH}^{-1/2} + \text{SeO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ = (\equiv\text{FeO})_2\text{SeO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	1	-1	0	17,31 <sup>d</sup>

Tableau A-4: Réactions de formations des espèces surfaciques considérées dans les modèles de complexation de surface de type *Generalized Two Layered Model*<sup>a</sup> (GTLM). <sup>a</sup>Dzombak and Morel (1990) ; <sup>b</sup>Hansen et al. (1994) ; <sup>c</sup>Gustafsson (2003) ; <sup>d</sup>van Geen et al. (1994) ; <sup>e</sup>Cornelis et al. (2012)

Formation reaction	logK
<b>Strong sites (Hfo_s)</b>	
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_sOH}_2^+$	7,29 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} = \equiv\text{Hfo\_sO}^- + \text{H}^+$	-8,93 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_sOHCa}^{2+}$	4,97 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{Sr}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_sOHSr}^{2+}$	5,01 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_sSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7,78 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{SO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_sOHSO}_4^{2-}$	0,79 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{H}_4\text{SiO}_4 = \equiv\text{Hfo\_sOSi(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3,6 <sup>b</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{MoO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_sOHMoO}_4^{2-}$	3,14 <sup>c</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Hfo\_sOMo(OH)}_5$	17,96 <sup>c</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_sMoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	9,5 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_sOH} + \text{Sb(OH)}_6^- + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_sSb(OH)}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	10 <sup>e</sup>
<b>Weak sites (Hfo_w)</b>	
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wOH}_2^+$	7,29 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} = \equiv\text{Hfo\_wO}^- + \text{H}^+$	-8,93 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_wOCa}^{2+} + \text{H}^+$	-5,85 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Mg}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_wOMg}^{2+} + \text{H}^+$	-4,6 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Sr}^{2+} = \equiv\text{Hfo\_wOSr}^{2+} + \text{H}^+$	-6,58 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Hfo\_wOSrOH} + 2\text{H}^+$	-17,6 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	7,78 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{SO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_wOHSO}_4^{2-}$	0,79 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{H}_4\text{SiO}_4 = \equiv\text{Hfo\_wOSi(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3,6 <sup>b</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	12,56 <sup>d</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	20,62 <sup>d</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{MoO}_4^{2-} = \equiv\text{Hfo\_wOHMoO}_4^{2-}$	3,14 <sup>c</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{Hfo\_wOMo(OH)}_5$	17,96 <sup>c</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wMoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	9,5 <sup>a</sup>
$\equiv\text{Hfo\_wOH} + \text{Sb(OH)}_6^- + \text{H}^+ = \equiv\text{Hfo\_wSb(OH)}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	13,2 <sup>e</sup>

### Récapitulatif des assemblages minéralogiques retenus pour les terres excavées brutes caractérisées dans cette thèse

Tableau A-5: Comparaison entre les quantités initiales des phases minérales implémentées dans la modélisation géochimique des lixiviations avec dépendance au pH (Mod.) et celles déterminées par Diffraction des Rayons-X (DRX). DO = dissolve\_only; SS = Solution Solide; K = cinétique de dissolution prise en compte (selon Marty et al., 2015); 0 = minéral initialement absent de l'assemblage mais autorisé à précipiter; n.o. = minéral non observée par DRX; tr. = minéral observé en quantité trace par DRX

Phase	LS		MLS-A		MLS-B		CS		TM		Surface réactive (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	XRD (mol·L <sup>-1</sup> )	Mod. (mol·L <sup>-1</sup> )	XRD (mol·L <sup>-1</sup> )	Mod. (mol·L <sup>-1</sup> )	XRD (mol·L <sup>-1</sup> )	Mod. (mol·L <sup>-1</sup> )	XRD (mol·L <sup>-1</sup> )	Mod. (mol·L <sup>-1</sup> )	XRD (mol·L <sup>-1</sup> )	Mod. (mol·L <sup>-1</sup> )	
<b>Kaolinite</b>	0,15 ± 0,02	0,15 K	n.o.	-	n.o.	-	tr.	-	n.o.	-	80
<b>Montmorillonite</b>	0,10 ± 0,02	0,1 K	tr.	-	tr.	-	tr.	-	tr.	-	30
<b>Quartz</b>	0,18 ± 0,05	0,18 K	0,12 ± 0,05	0,12 K	0,07 ± 0,05	0,07 K	0,07 ± 0,05	0,07 K	0,05 ± 0,03	0,05 K	0,03
<b>Rutile</b>	0,05 ± 0,04	0,05	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	-	-
<b>Aragonite</b>	0,02 ± 0,01	0,015 SS <sub>stront</sub>	n.o.	-	n.o.	-	0,05 ± 0,03	0,5 DO	0,03 ± 0,02	0,03 DO	-
<b>Microcline</b>	0,007 ± 0,004	0,007 K	n.o.	0,004 K	0,004 ± 0,002	0,004 K	n.o.	0,003 K	0,004 ± 0,007	0,004 K	30 - 100
<b>Calcite</b>	0,01 ± 0,01	0,005 DO	0,09 ± 0,03	0,16 DO	0,12 ± 0,01	0,17 DO	0,81 ± 0,03	0,67 DO	0,47 ± 0,02	0,43 DO	-
<b>Hematite</b>	0,006 ± 0,006	0,006 K	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	-	5
<b>Dolomite</b>	n.o.	0,0012 DO	0,33 ± 0,02	0,2	0,33 ± 0,02	0,26 DO	0,022 ± 0,017	0,03	0,19 ± 0,02	0,17	-
<b>Gypsum</b>	n.o.	-	0,006 ± 0,02	0,004 DO	0,012 ± 0,03	0,007 DO	0,01 ± 0,03	0,0009	0,01 ± 0,01	0,006 DO	-
<b>Celestite(Se)</b>	n.o.	-	0,04 ± 0,02	0,04 K	0,005 ± 0,003	0,005 K	n.o.	-	0,015 ± 0,011	0,014 K	0,01 - 0,04
<b>Illite(Fell)</b>	n.o.	-	0,01 ± 0,01	0,01 K	0,012 ± 0,002	0,012 K	tr.	0,0008 K	0,007 ± 0,007	0,007 K	18
<b>Palygorskite</b>	n.o.	-	0,005 ± 0,006	0,005 K	0,005 ± 0,005	0,005 K	0,003 ± 0,003	0,0024 K	0,001 ± 0,004	0,0014 K	18 - 1000
<b>Sepiolite</b>	n.o.	-	0,019 ± 0,015	0,019 K	0,02 ± 0,01	0,012 K	n.o.	-	tr.	-	18
<b>Albite</b>	n.o.	-	n.o.	0,003 K	0,008 ± 0,01	0,008 K	0,003 ± 0,01	0,0035 K	n.o.	0,0045 K	75 - 250
<b>Ferrihydrite</b>	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	-
<b>Goethite</b>	n.o.	-	n.o.	0,004 K	n.o.	0,003 K	n.o.	0,002 K	n.o.	0,002 K	0,1 - 5
<b>Pyrite</b>	n.o.	0,00005 K	n.o.	0,00005 K	n.o.	0,00005 K	n.o.	0,0001 K	n.o.	0,00005 K	0,07
<b>Talc</b>	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	-	tr.	0,0003 DO	-
<b>Ettringite</b>	n.o.	-	n.o.	0	n.o.	-	n.o.	-	0,001 ± 0,002	0,001	-
<b>CSH0,8</b>	n.o.	-	n.o.	0	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	0	-
<b>Strontianite</b>	n.o.	0,0003 SS <sub>arag</sub>	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	-
<b>Gibbsite</b>	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	n.o.	0	-
<b>Brucite</b>	n.o.	0	n.o.	-	n.o.	-	n.o.	0	n.o.	-	-



## ANNEXE B. Relative à la caractérisation des terres

Les résultats de caractérisations des terres excavées brutes (DRX et Contenu total) sont présentés et discutés dans le texte principal des Chapitre 3 (pour CS, MLS-A, MLS-B et TM) et 4 (pour LS). Ils sont ensuite appelés dans les Supplementary Information des différents articles pour appuyer différents éléments de la discussion. Pour limiter les répétitions, nous les intégrons donc dans l'Annexe B et les appelons en conséquence dans le texte des Chapitres 4, 6 et 7.

Tableau B-1: Pourcentage massique déterminés par DRX de chaque phase minérale en présence dans les échantillons de terres excavées étudiés dans cette thèse

	MLS-A	MLS-B	CS	LS	TM
Calcite	9 ± 3 %	12 ± 2 %	82 ± 3 %	1 ± 1 %	47 ± 2 %
Dolomite	61 ± 3 %	61 ± 5 %	4 ± 3 %	-	36 ± 2 %
Celestite	8 ± 3 %	1,0 ± 0,5 %	-	-	3 ± 2 %
Quartz	7 ± 3 %	4 ± 1 %	4 ± 3 %	11 ± 3 %	3 ± 2 %
Sepiolite	6 ± 5 %	8 ± 2 %	-	-	tr
Palygorskite	4 ± 5 %	4 ± 1 %	2 ± 5 %	-	1 ± 3 %
Illite	4 ± 5 %	5 ± 1 %	tr	-	3 ± 3 %
Gypsum	1 ± 3 %	2 ± 1 %	2 ± 3 %	-	1,5 ± 2 %
Smectite	tr	-	tr	39 ± 5 %	tr
Chlorite	tr	-	tr	-	tr
Plagioclase	-	2 ± 1 %	1 ± 3 %	-	-
Feldspath	-	1,0 ± 0,5 %	-	2 ± 1 %	1 ± 2 %
Aragonite	-	-	5 ± 3 %	2 ± 1 %	3 ± 2 %
Amphibole	-	-	1 ± 3 %	-	-
Kaolinite	-	-	tr	39 ± 5 %	tr
Ettringite	-	-	-	-	1,5 ± 2 %
Talc	-	-	-	-	tr
Hematite	-	-	-	1 ± 1 %	-
Siderite	-	-	-	tr	-
Anatase	-	-	-	4 ± 3 %	-
Rutile	-	-	-	tr	-

Table B-2: Contenu totaux (ICP-MS après minéralisation tri-acide) en éléments majeurs exprimés en pourcentage massique pour chaque échantillon étudié dans cette thèse

	MLS-A	MLS-B	CS	LS	TM
Al	1,0 %	1,0 %	0,4 %	11,8 %	1,5 %
Ca	17,2 %	19,2 %	33,0 %	1,6 %	36,7 %
Fe	0,7 %	0,6 %	0,4 %	5,1 %	< 1,0 %
K	0,3 %	0,2 %	0,1 %	0,2 %	0,6 %
Mg	7,6 %	8,6 %	1,0 %	0,6 %	7,1 %
Sr	4,1 %	0,6 %	0,2 %	0,03 %	1,0 %
Si	7,4 %	7,1 %	4,3 %	22,6 %	6,6 %
Ti	0,1 %	0,1 %	0,04 %	2,0 %	0,1 %
TOC	0,3 %	< 0,1 %	0,4 %	<0,1 %	0,6 %



## ANNEXE C. Relative au Chapitre 3

### Validation du modèle

The logarithm of the Root Mean Square Error ( $RMSE_{log}$ ) was used as an indicator to evaluate the goodness of the fit. It can be used to determine the proportion of experimental data represented by modelling results within one order of magnitude (Dijkstra et al., 2009).

$$RMSE_{log} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N |\log(C_{mod,i}) - \log(C_{exp,i})|^2}{N} \right]^{1/2} \quad [B. 1]$$

Where  $C_{mod,i}$  and  $C_{exp,i}$  are the modelled and measured concentrations for the observation  $i$  and  $N$  represents the total number of observations.

Figure C-1 presents values of  $RMSE_{log}$  calculated for the model discussed in the paper. For most elements, more than 95% of experimental observations were represented by modelling data within one order of magnitude ( $RMSE_{log} < 0.5$ ) witnessing a good overall representation of excavated materials behavior during pH dependence leaching tests. Nevertheless,  $RMSE_{log}$  for Al and Fe were above 0.5 for **MLS-A**, **CS** and **TM**. For Al, high values of  $RMSE_{log}$  obtained could be linked to a slight gap between experimental and modelled pH ( $< 1$  pH unit) for which Al concentrations have been seen to increase following dissolution of gibbsite. This abrupt rise could easily result in variations of at least one order of magnitude even if the evolution trend are similar.  $RMSE_{log}$  has been calculated without taking into account observations below the Detection Limit (DL). Hence, for Fe, values above the DL at pH  $> 5$  (especially in the case of **MLS-A** and **CS**) attributed to the presence of amorphous colloidal iron oxides (see section 3.3.3.3) and not represented by our geochemical resulted in a high  $RMSE_{log}$ .

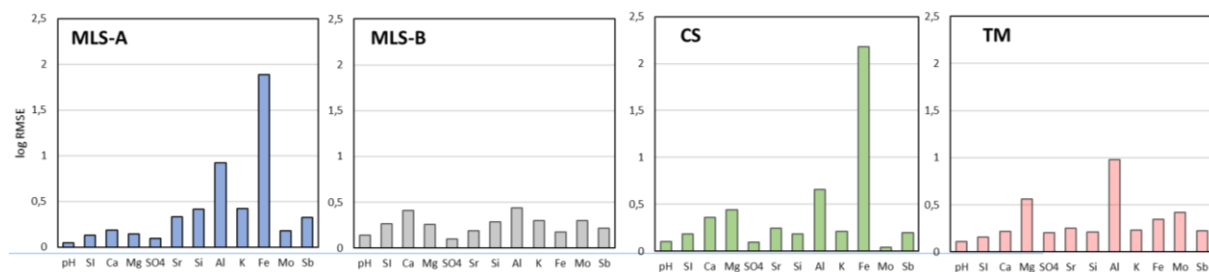


Figure C-1: Values of the logarithm of the Root Mean Square Error ( $RMSE_{log}$ ) for each excavated materials and each element. The total number of observations are 16, 19, 16 and 16 for **MLS-A**, **MLS-B**, **CS** and **TM** respectively. *IS* stands for Ionic Strength.

## Modélisation du comportement de K et Si

Both experimental and modeling results are shown for K and Si in Figure C-2. Overall, reasonably good fits have been obtained by fixing replicable values for silicate minerals RSA in kinetic models. Only in TM, an enhanced dissolution of palygorskite was needed (and obtained by setting a higher RSA of  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) to ensure precipitation of ettringite and talc, the latter mimicking the M-S-H formation. Since silicate minerals were not expected to have particular impact on Mo and Sb speciation, no particular efforts were made to improve representation of K or Si concentrations.

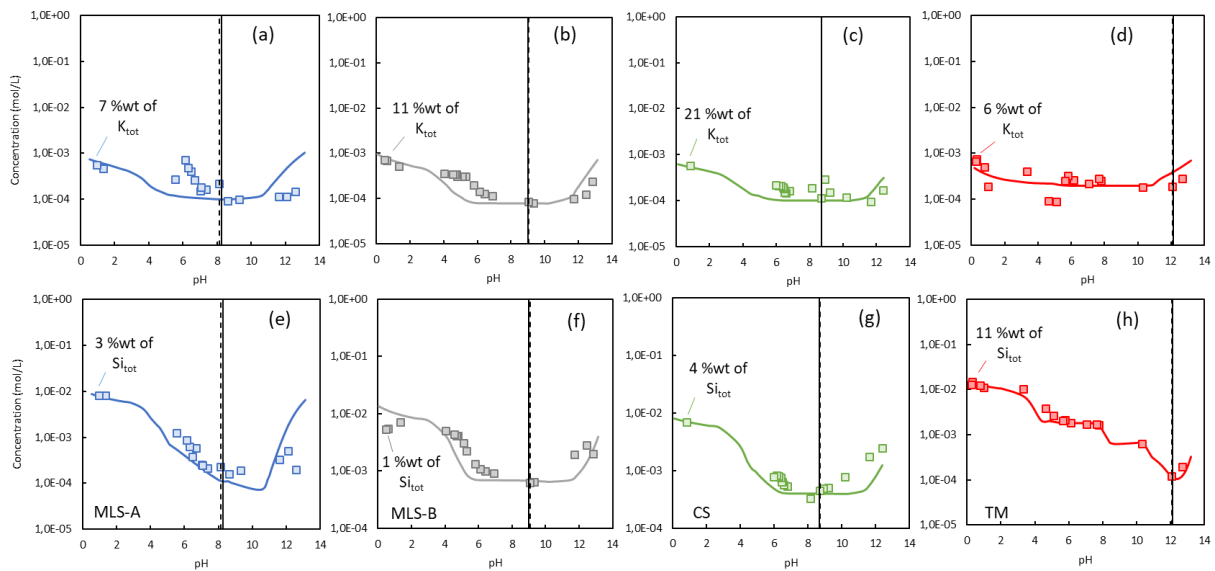


Figure C-2: Experimental and modelling results of K and Si concentrations as a function of pH during pH dependence leaching tests for **MLS-A** (a and e), **MLS-B** (b and f), **CS** (c and g) and **TM** (d and h). Marks and solid lines represent experimental and modelling data respectively. Vertical dashed and solid lines represent the experimental and modelled natural batch pH respectively.

## ANNEXE D. Relative au Chapitre 4

### Validation du modèle

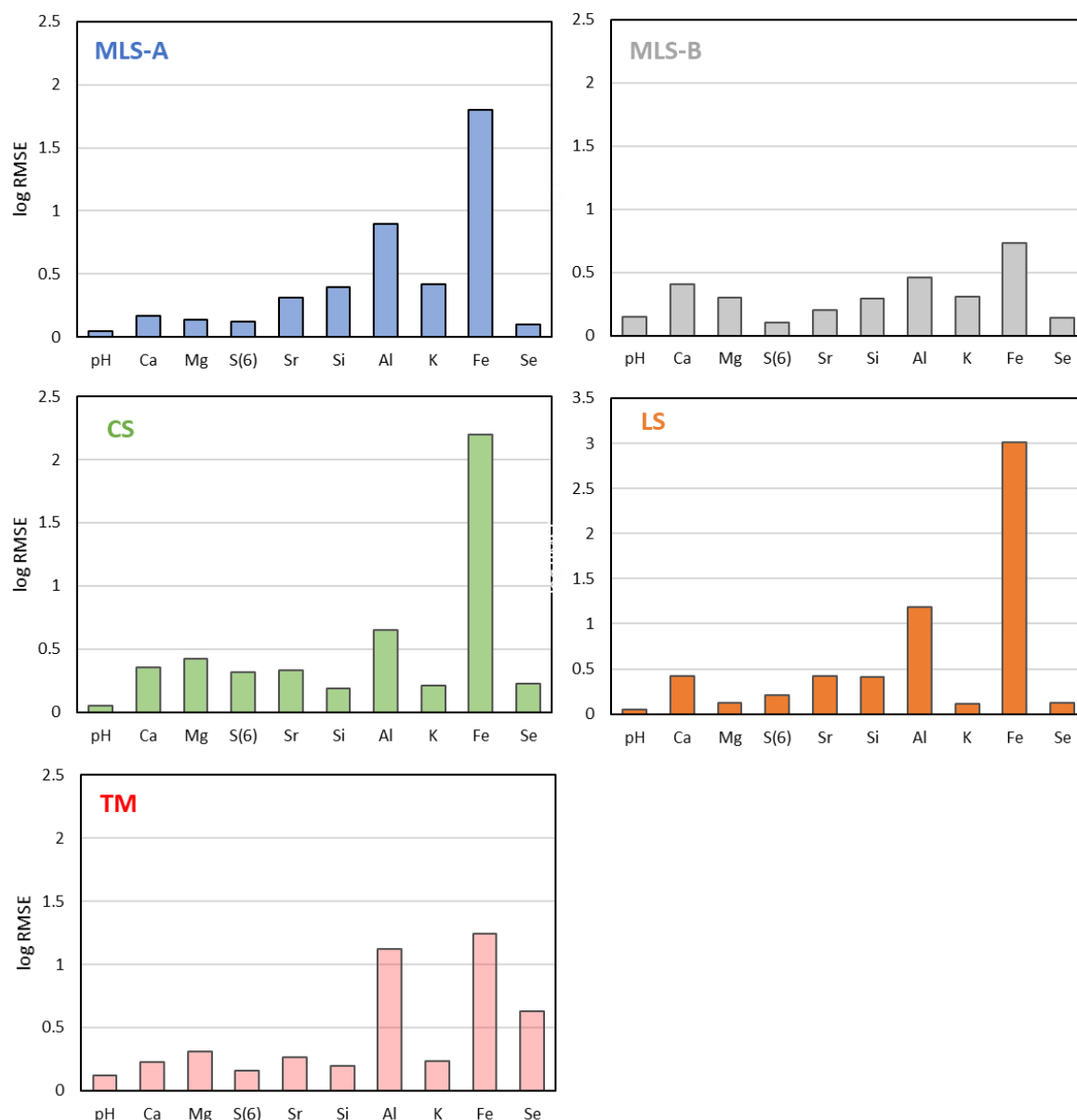


Figure D-1: Logarithm of the Root Mean Square Errors ( $RMSE_{log}$ ) calculated for major elements and Se from modelling data obtained using the mineralogical assemblages presented in Tableau A-5. By definition a  $RMSE_{log} < 0,5$  means that at least 95 % of the experimental values are represented within an one order of magnitude margin. As it can be seen, most of the  $RMSE_{log}$  were below 0,5 exceptions made for Fe and Al for which several issues were acknowledged whether because of presence of colloidal Fe (or Al) (hydr-)oxides (Brandely et al., 2022) or Al isomorphous substitutions by Fe in smectite structure for LS (see main text).

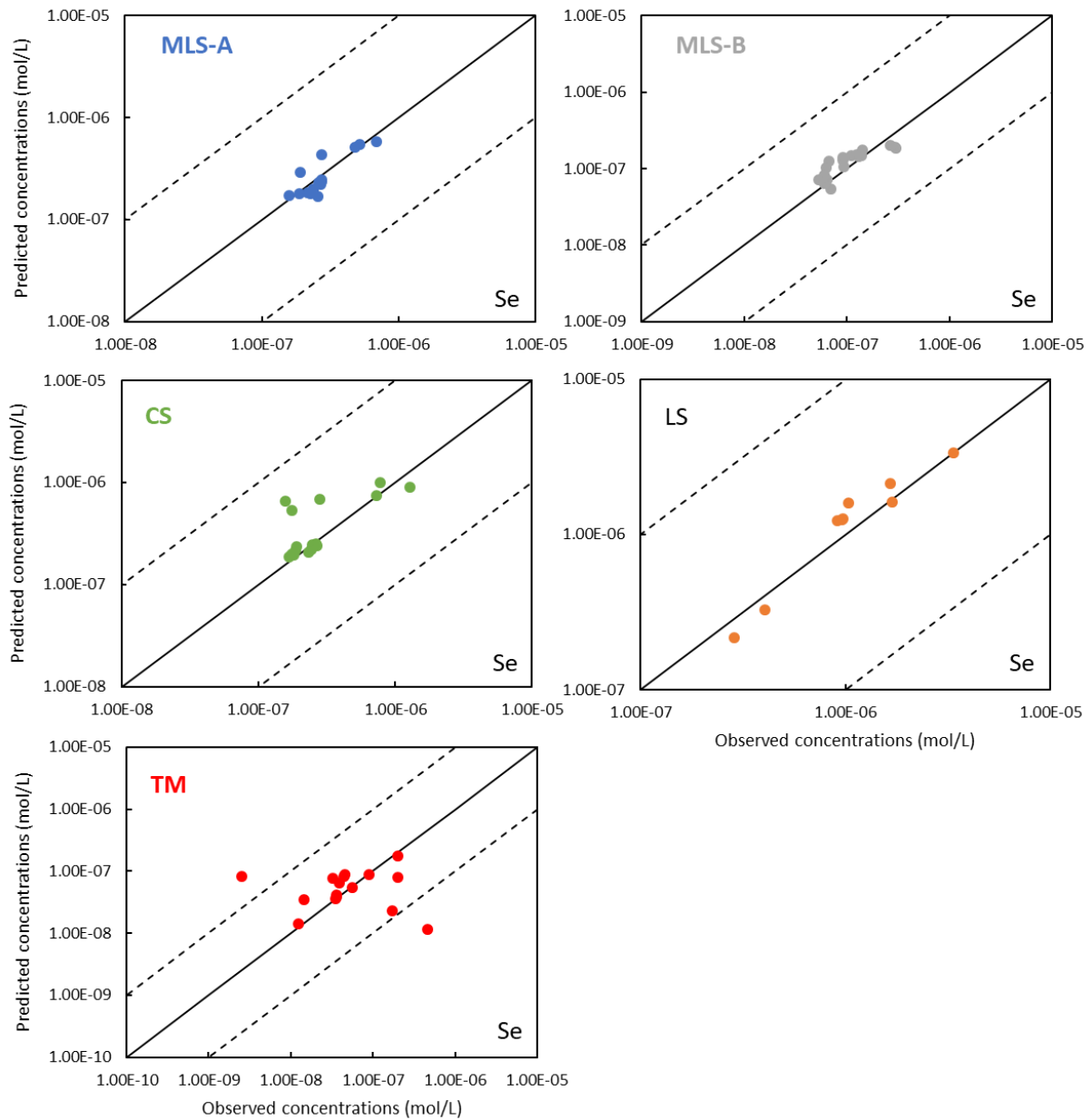


Figure D-2: Graphical representation of modelling performance for Se in all excavated materials. Values located on the black solid lines represent a perfect fit. Values within the two black dashed lines represent a difference between observed and predicted concentrations less than an order of magnitude.

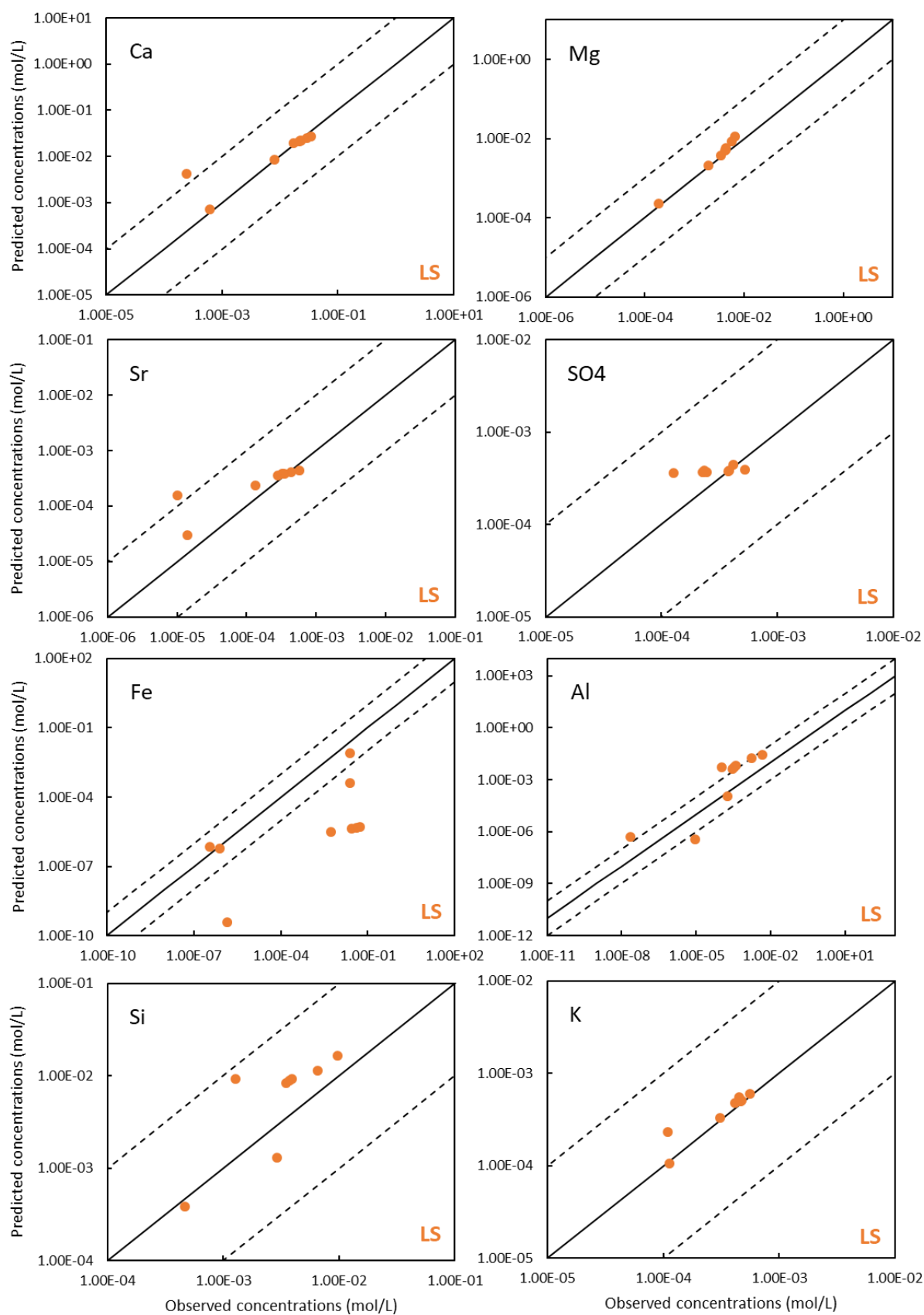


Figure D-3: Graphical representation of modelling performance for major elements in LS. Values located on the black solid lines represent a perfect fit. Values within the two black dashed lines represent a difference between observed and predicted concentrations less than an order of magnitude.

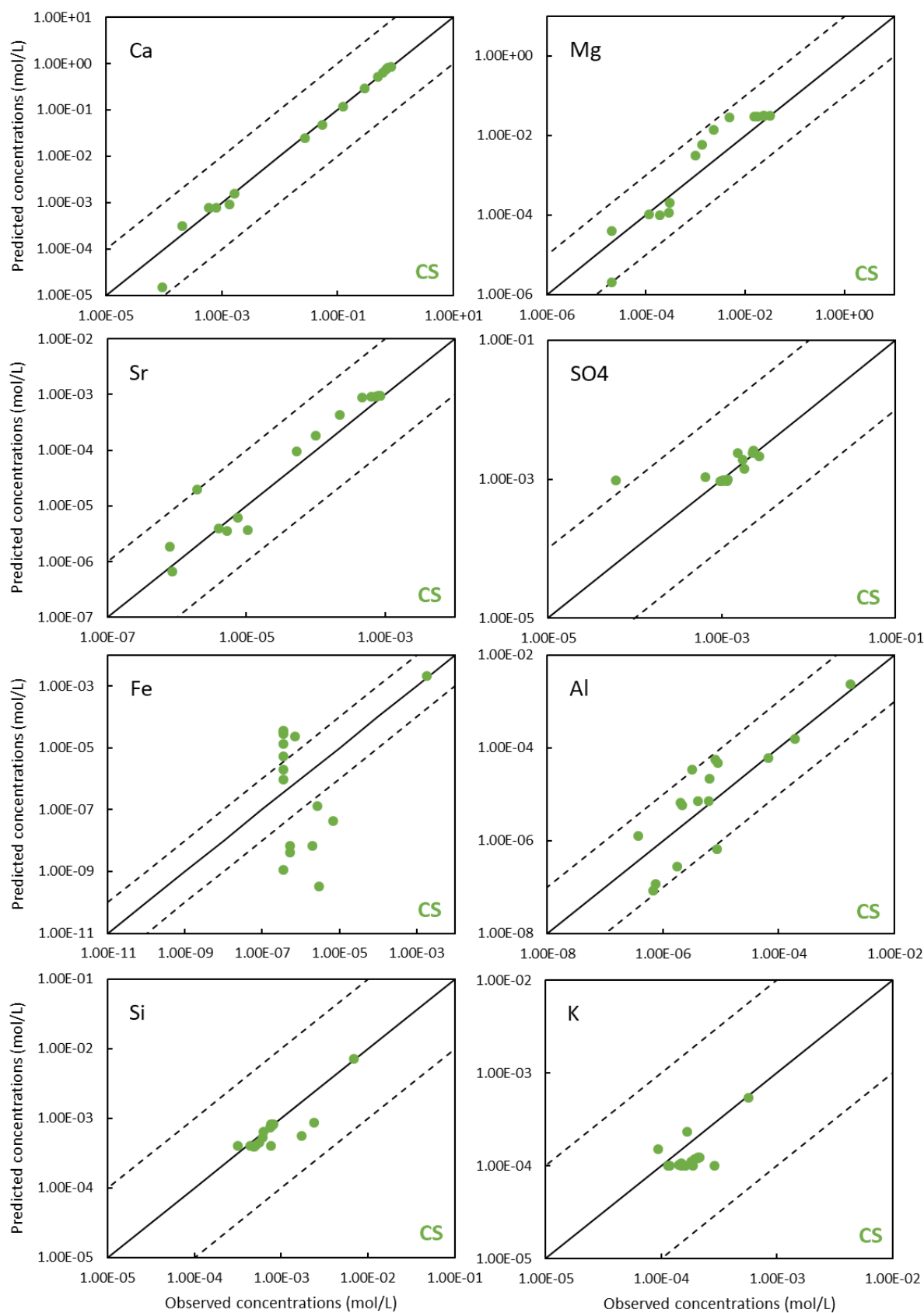


Figure D-4: Graphical representation of modelling performance for major elements in CS. Values located on the black solid lines represent a perfect fit. Values within the two black dashed lines represent a difference between observed and predicted concentrations less than an order of magnitude.

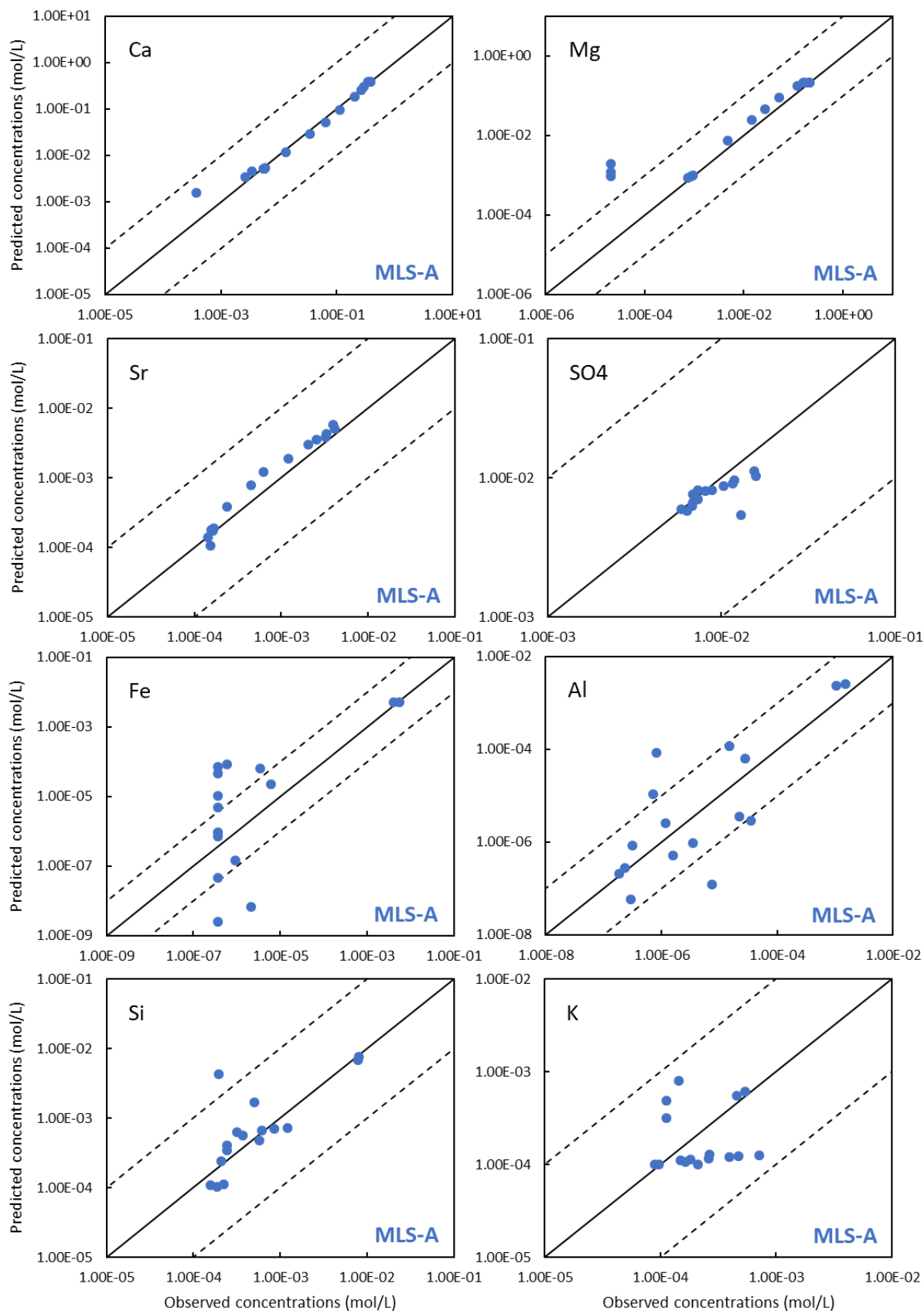


Figure D-5: Graphical representation of modelling performance for major elements in **MLS-A**. Values located on the black solid lines represent a perfect fit. Values within the two black dashed lines represent a difference between observed and predicted concentrations less than an order of magnitude.

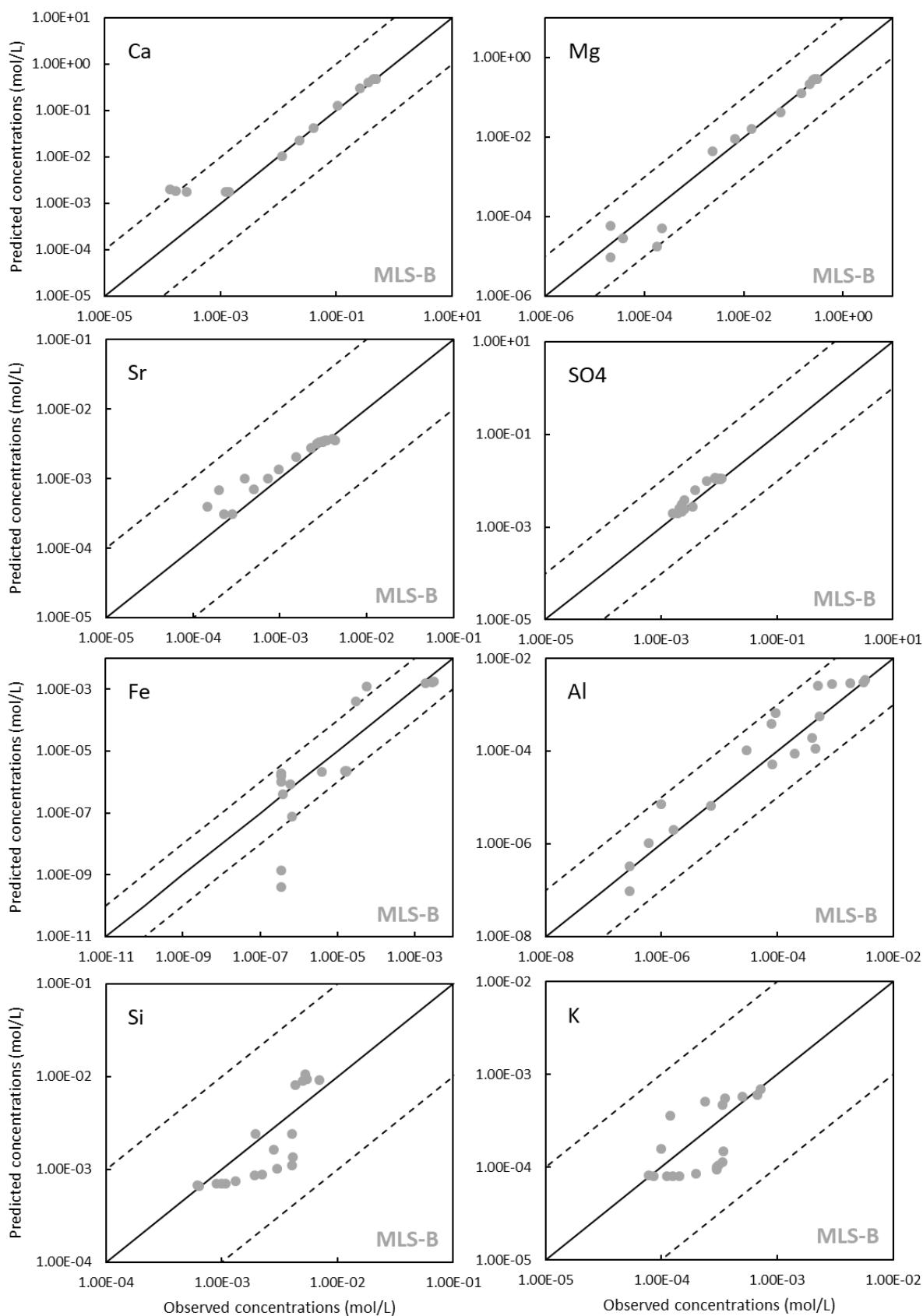


Figure D-6: Graphical representation of modelling performance for major elements in *MLS-B*. Values located on the black solid lines represent perfect. Values within the two black dashed lines represent a difference between observed and predicted concentrations less than an order of magnitude.



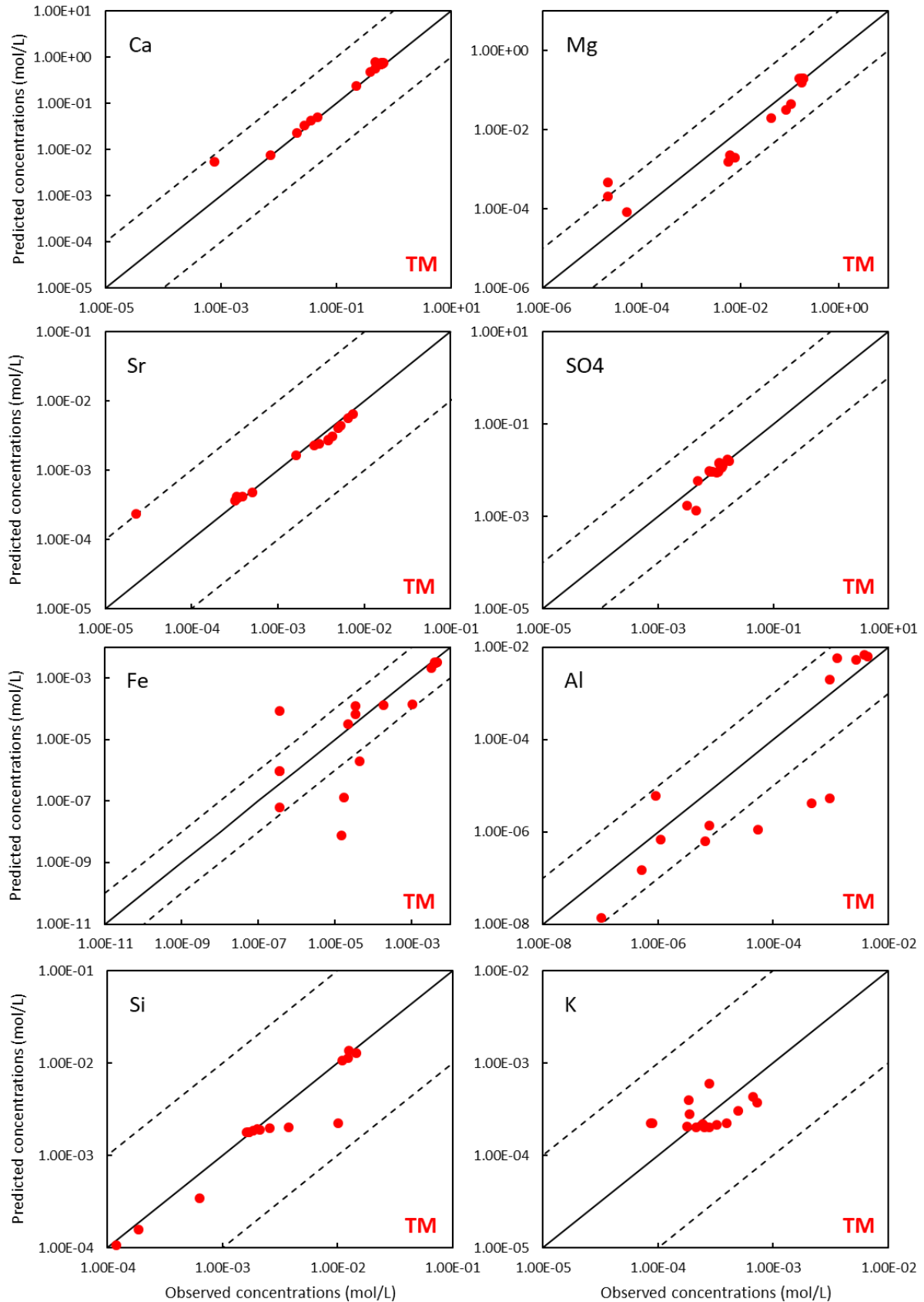


Figure D-7: Graphical representation of modelling performance for major elements in **TM**. Values located on the black solid lines represent perfect. Values within the two black dashed lines represent a difference between observed and predicted concentrations less than an order of magnitude.

**Coefficients de sélectivité spécifiques aux réactions d'échanges cationiques**

*Table D-1:* Selectivity coefficients for cation exchange reactions on montmorillonite surfaces used in the geochemical models (Tournassat et al., 2009)

Cations	Selectivity coefficients
K <sup>+</sup>	1.2
Ca <sup>2+</sup>	0.7
Mg <sup>2+</sup>	0.7
Fe <sup>2+</sup>	0.8
Sr <sup>2+</sup>	0.6

## ANNEXE E. Relative au Chapitre 5

Table E-1: Results of standardized leaching tests (NF EN 12457-2) carried out on CS using various stabilizing agents. Dosing refers to the mass percentage of stabilizing agent per mass of dry excavated material. F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mo and Se concentrations were measured in the leachates as long as pH. The curing time refers to the time interval left between stabilization mix and leaching tests.

Stabilizing agent	Dosing	Trial Number	pH	Fluorides (mg/kg)	Sulfates (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Se (mg/kg)	Curing time
Al(OH) <sub>3</sub>	1 %	CS-1	9.1	< 5	765	3.56	0.037	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	1 %	CS-2	8.2	7.44	1120	4.52	0.022	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	2 %	CS-1	8.2	< 5	647	3.01	0.032	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	2 %	CS-2	8.2	5.61	941	3.14	0.052	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	3 %	CS-1	8.4	5.02	676	2.81	0.023	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	3 %	CS-2	8.2	5.09	791	2.38	0.044	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	3 %	CS-3	8.2	10.4	786	1.37	0.1	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	3 %	CS-4	9.5	11.7	757	3.25	0.12	5 days
CSA	2 %	CS-1	9.7	< 5	3300	4.08	0.11	5 days
CSA	2 %	CS-2	9.2	< 5	2920	4.05	0.2	5 days
CSA	2 %	CS-3	9.2	< 5	4520	4.49	0.16	5 days
CSA	2 %	CS-4	9.5	< 5	3020	4.54	0.19	5 days
CSA	4 %	CS-1	9.6	< 5	3480	4	0.079	5 days
CSA	4 %	CS-2	10.6	< 5	2340	3.92	0.16	5 days
CSA	4 %	CS-3	10.2	< 5	2830	4.11	0.14	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1 %	CS-1	8.2	11.6	847	3.596	0.14	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1 %	CS-2	8.4	12.2	811	4.89	0.11	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2 %	CS-1	8.2	12.1	1190	3.87	0.12	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2 %	CS-2	8.1	12	986	3.57	0.12	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3 %	CS-1	8.6	11.3	831	3.15	0.11	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3 %	CS-2	8.8	12.7	1010	3.82	0.13	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 %	CS-1	8.1	12.6	956	3.82	0.14	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 %	CS-2	8.3	12.3	973	3.94	0.14	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 %	CS-2	8	11.7	944	2.97	0.11	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 %	CS-1	8.3	12.1	1120	3.18	0.11	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %	CS-1	8.6	11.9	925	2.81	0.12	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %	CS-2	8.2	11.5	868	2.71	0.13	5 days
FeSO <sub>4</sub>	1 %	CS-1	7.7	9.64	4390	1.26	0.038	5 days
FeSO <sub>4</sub>	1 %	CS-2	7.8	11.3	3240	1.57	0.059	5 days
FeSO <sub>4</sub>	1 %	CS-3	7.9	11.2	2810	1.51	0.11	5 days
FeSO <sub>4</sub>	2 %	CS-1	7.9	11.6	7050	0.806	0.04	5 days
FeSO <sub>4</sub>	2 %	CS-2	7.6	11.6	6730	0.857	0.043	5 days
FeSO <sub>4</sub>	3 %	CS-1	7.9	11.6	10900	0.339	0.027	5 days
FeSO <sub>4</sub>	3 %	CS-2	7.8	12.9	10500	0.428	0.037	5 days
PC/CaO	1 %	CS-1	10.3	12.9	1310	4.73	0.17	5 days
PC/CaO	4 %	CS-1	12.3	8.58	222	3.61	0.045	5 days
PC/CaO	4 %	CS-2	12.2	6.49	68.5	3.59	0.04	5 days
PC/CaO	4 %	CS-3	12	9.12	438	3.72	0.06	5 days
PC/CaO	4 %	CS-4	12.2	10	260	3.96	0.061	5 days

Table E-1 (continued)

Stabilizing agent	Dosing	Trial Number	pH	Fluorides (mg/kg)	Sulfates (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Se (mg/kg)	Curing time
PC/CaO	4 %	CS-5	11.6	9.27	637	3.68	0.095	5 days
PC/CaO	4 %	CS-6	11.3	10.7	1010	4.104	0.1	5 days
PC/CaO	4 %	CS-7	11.1	12.6	1310	3.91	0.11	5 days
PC/CaO	4 %	CS-8	11.7	11.7	731	4.02	0.087	5 days
Lime	1 %	CS-1	11.3	12.2	576	5.79	0.19	5 days
Lime	1 %	CS-2	10.2	16.2	1240	5.87	0.26	5 days
Lime	4 %	CS-1	12.6	6.88	50.2	3.42	0.067	5 days
Lime	4 %	CS-2	12.6	7.08	144	3.82	0.07	5 days
MnO(OH)	1 %	CS-1	8.4	11.1	1070	3.03	0.12	5 days
MnO(OH)	1 %	CS-2	8.3	10.8	982	2.73	0.059	5 days
MnO(OH)	2 %	CS-1	8.4	11.9	1010	2.53	0.1	5 days
MnO(OH)	2 %	CS-2	7.9	12.1	805	2.47	0.036	5 days
MnO(OH)	3 %	CS-1	8.4	13	958	2.08	0.041	5 days
MnO(OH)	3 %	CS-2	8.3	11.8	1080	2.11	0.033	5 days
MnO(OH)	4 %	CS-1	7.9	10.9	926	2.25	0.039	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	CS-1	8.8	9.72	878	0.506	0.026	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	CS-2	8.5	8.99	869	0.276	0.028	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	CS-3	8.4	9.96	1040	0.409	0.046	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	CS-4	8.6	10.3	1120	0.488	0.052	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	CS-5	8.2	10.6	902	0.396	0.048	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	CS-6	7.9	10.6	926	0.432	0.039	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	CS-7	8.1	11.6	943	0.537	0.016	5 days
Fe <sup>0</sup>	2 %	CS-1	8	8.39	1120	0.308	0.017	5 days
Fe <sup>0</sup>	2 %	CS-2	9.5	9.78	753	0.6	0.033	5 days
Fe <sup>0</sup>	2 %	CS-3	7.7	10	995	0.446	0.023	5 days
Fe <sup>0</sup>	2 %	CS-4	8	10.3	732	0.586	0.014	5 days
Fe <sup>0</sup>	3 %	CS-1	8.4	7.87	860	0.287	< 0.01	5 days
Fe <sup>0</sup>	3 %	CS-2	7.8	9.24	856	0.319	0.017	5 days
Fe <sup>0</sup>	3 %	CS-3	8.8	12.7	992	0.671	< 0.01	5 days
Fe <sup>0</sup>	3 %	CS-4	8.6	9.06	995	0.28	0.014	5 days

Table E-2: Results of standardized leaching tests (NF EN 12457-2) carried out on **LS** using various stabilizing agents. Dosing refers to the mass percentage of stabilizing agent per mass of dry excavated material. F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mo and Se concentrations were measured in the leachates as long as pH. The curing time refers to the time interval left between stabilization mix and leaching tests.

Stabilizing agent	Dose	Trial Number	pH	Fluorides (mg/kg)	Sulfates (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Se (mg/kg)	Curing time
Al(OH) <sub>3</sub>	1 %	LS-1	8.3	38.4	458	0.068	1.2	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	1 %	LS-2	8.3	35.9	431	0.065	1.2	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	3 %	LS-1	8.3	36.5	339	0.074	1.2	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	3 %	LS-2	8.4	37.5	406	0.069	1.4	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1 %	LS-1	9.2	37.8	609	0.068	1.4	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1 %	LS-2	8.3	38.1	414	0.05	1.2	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3 %	LS-1	8.9	44.9	382	0.067	1.1	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3 %	LS-2	8.4	38.1	373	0.057	1.3	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 %	LS-1	8.5	40.8	338	0.071	1.1	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 %	LS-2	8.4	39	384	0.062	1.4	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %	LS-1	8.3	41.4	410	0.066	1.8	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 %	LS-2	8.6	37.3	323	0.045	1.4	5 days
MnO(OH)	1 %	LS-1	8.2	39.9	406	0.064	1.5	5 days
MnO(OH)	1 %	LS-2	8.2	36.7	399	0.051	1.7	5 days
MnO(OH)	3 %	LS-1	8.4	32.9	404	0.072	1.7	5 days
MnO(OH)	3 %	LS-2	8	36.3	387	0.055	1.6	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	LS-1	8.7	43.5	417	< 0.01	0.43	5 days
Fe <sup>0</sup>	1 %	LS-2	8.2	38.8	507	0.011	0.41	5 days
Fe <sup>0</sup>	3 %	LS-1	8.1	33.6	248	< 0.01	0.035	5 days
Fe <sup>0</sup>	3 %	LS-2	8.6	32.7	391	< 0.01	0.077	5 days
FeSO <sub>4</sub>	1 %	LS-1	7.9	22.1	3490	0.03	0.51	5 days
FeSO <sub>4</sub>	1 %	LS-2	8	23.6	3500	0.035	0.52	5 days
FeSO <sub>4</sub>	3 %	LS-1	7.8	15	16000	< 0.01	1	5 days
FeSO <sub>4</sub>	3 %	LS-2	8.4	18.4	8200	< 0.01	0.75	5 days
Lime	2 %	LS-1	11.1	50.3	310	0.084	1.9	5 days
Lime	2 %	LS-2	11.4	43.5	382	0.107	2.4	5 days
Lime	4 %	LS-1	12.2	20.1	98	0.055	0.99	5 days
Lime	4 %	LS-2	12.2	16.9	72	0.059	1	5 days
PC/CaO	2 %	LS-1	10.2	48.9	494	0.063	2.2	5 days
PC/CaO	2 %	LS-2	9.9	47.5	737	0.107	1.9	5 days
PC/CaO	2 %	LS-3	10.8	46.6	667	0.062	2.4	5 days
PC/CaO	2 %	LS-4	11.1	42.7	899	0.106	1.5	5 days
PC/CaO	2 %	LS-5	10.7	53.3	716	0.085	2.3	5 days
PC/CaO	4 %	LS-1	11.4	34.4	875	0.152	1.7	5 days
PC/CaO	4 %	LS-2	11.2	41.9	572	0.086	1.1	5 days
PC/CaO	4 %	LS-3	11.6	23.2	655	0.203	1.7	5 days
PC/CaO	4 %	LS-4	11.3	30	480	0.112	1.2	5 days
PC/CaO	4 %	LS-5	11.5	42.6	755	0.117	1.9	5 days
CSA	2 %	LS-1	9.6	43	5800	0.12	2.2	5 days
CSA	2 %	LS-2	10.2	49.5	2310	0.177	1.7	5 days
CSA	2 %	LS-3	8.7	48	2660	0.084	1	5 days
CSA	2 %	LS-4	9.1	37.9	1700	0.144	1.3	5 days

Table E-2 (continued)

Stabilizing agent	Dose	Trial Number	pH	Fluorides (mg/kg)	Sulfates (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Se (mg/kg)	Curing time
CSA	4 %	LS-1	10.1	37.2	5560	0.145	1.2	5 days
CSA	4 %	LS-2	9.9	40.6	3260	0.365	1	5 days
CSA	4 %	LS-3	7.6	12.8	7570	0.253	0.14	5 days
CSA	4 %	LS-4	9.9	45.6	2670	0.219	1.2	5 days

Table E-3: Results of standardized leaching tests (NF EN 12457-2) carried out on **MLS-A** using various stabilizing agents. Dosing refers to the mass percentage of stabilizing agent per mass of dry excavated material. F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mo and Se concentrations were measured in the leachates as long as pH. The curing time refers to the time interval left between stabilization mix and leaching tests.

Stabilizing agent	Dose	Trial Number	pH	Fluorides (mg/kg)	Sulfates (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Se (mg/kg)	Curing time
Al(OH) <sub>3</sub>	1%	LT-1	7.8	12.5	3550	0.997	0.091	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1%	LT-1	7.9	13.7	3390	0.657	0.11	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1%	LT-2	7.9	14.2	4250	0.785	0.12	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2%	LT-1	7.8	14.8	3840	0.716	0.13	5 days
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2%	LT-2	7.7	14	4490	0.77	0.13	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1%	LT-1	7.7	13.8	4050	0.617	0.11	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1%	LT-2	7.6	13.7	4000	0.533	0.12	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%	LT-1	8.4	13.7	3530	0.567	0.1	5 days
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%	LT-2	7.9	12.7	4200	0.46	0.1	5 days
MnO(OH)	1%	LT-1	7.9	13	4350	0.519	0.12	5 days
MnO(OH)	1%	LT-2	7.8	12.5	4250	0.488	0.12	5 days
MnO(OH)	2%	LT-1	7.8	12.8	4120	0.538	0.11	5 days
MnO(OH)	2%	LT-2	7.8	13.1	4170	0.372	0.12	5 days
Fe <sup>0</sup>	1%	LT-1	8.3	14.8	3730	0.256	0.017	5 days
Fe <sup>0</sup>	1%	LT-2	7.9	10.2	3680	0.07	0.052	5 days
Fe <sup>0</sup>	2%	LT-1	8	8.82	3960	0.052	0.034	5 days
Fe <sup>0</sup>	3%	LT-1	8.3	8.24	3750	0.063	0.018	5 days
Lime	2%	LT-1	12	12.6	2600	2	0.07	5 days
Lime	4%	LT-1	12.7	9.4	2970	2.01	0.075	5 days
PC/CaO	1%	LT-1	9.6	16.3	4020	1.45	0.15	5 days
PC/CaO	1%	LT-2	9.7	16.8	3890	2.68	0.16	5 days

Table E-4: Results of standardized leaching tests (NF EN 12457-2) carried out on **TM** using various stabilizing agents. Dosing refers to the mass percentage of stabilizing agent per mass of dry excavated material. F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mo and Se concentrations were measured in the leachates as long as pH. The curing time refers to the time interval left between stabilization mix and leaching tests.

Stabilizing agent	Dose	Trial Number	pH	Fluorides (mg/kg)	Sulfates (mg/kg)	Mo (mg/kg)	Se (mg/kg)	Curing time
Al(OH) <sub>3</sub>	1%	LS-1	12	9.14	2310	1.34	< 0.01	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	2%	LS-2	11.9	9.12	1810	1.21	< 0.01	5 days
Al(OH) <sub>3</sub>	3%	LS-3	12.1	9.54	1440	1.24	< 0.01	5 days
Fe <sup>0</sup>	1%	LS-1	11.8	8.54	3250	1.4	< 0.01	5 days
Fe <sup>0</sup>	2%	LS-2	11.8	8.01	2920	1.11	< 0.01	5 days
Fe <sup>0</sup>	3%	LS-3	11.9	8.75	2580	1.27	< 0.01	5 days
Lime	1%	LS-1	12.3	9.31	2240	1.37	< 0.01	5 days
Lime	2%	LS-2	12.4	9.42	2100	1.32	< 0.01	5 days
Lime	3%	LS-3	12.4	8.98	2280	1.15	< 0.01	5 days
PC/CaO	1%	LS-1	12.2	9.08	2080	1.34	< 0.01	5 days
PC/CaO	2%	LS-2	12.3	9.12	2180	1.304	< 0.01	5 days
PC/CaO	3%	LS-3	12.3	9.29	2040	1.37	< 0.01	5 days
CSA	3%	LS-1	11.8	7.43	1390	1.23	0.012	5 days
CSA	3%	LS-2	11.9	7.38	1570	1.14	< 0.01	5 days



## ANNEXE F. Relative au Chapitre 6

### Caractérisation DRX du Fe<sup>0</sup>

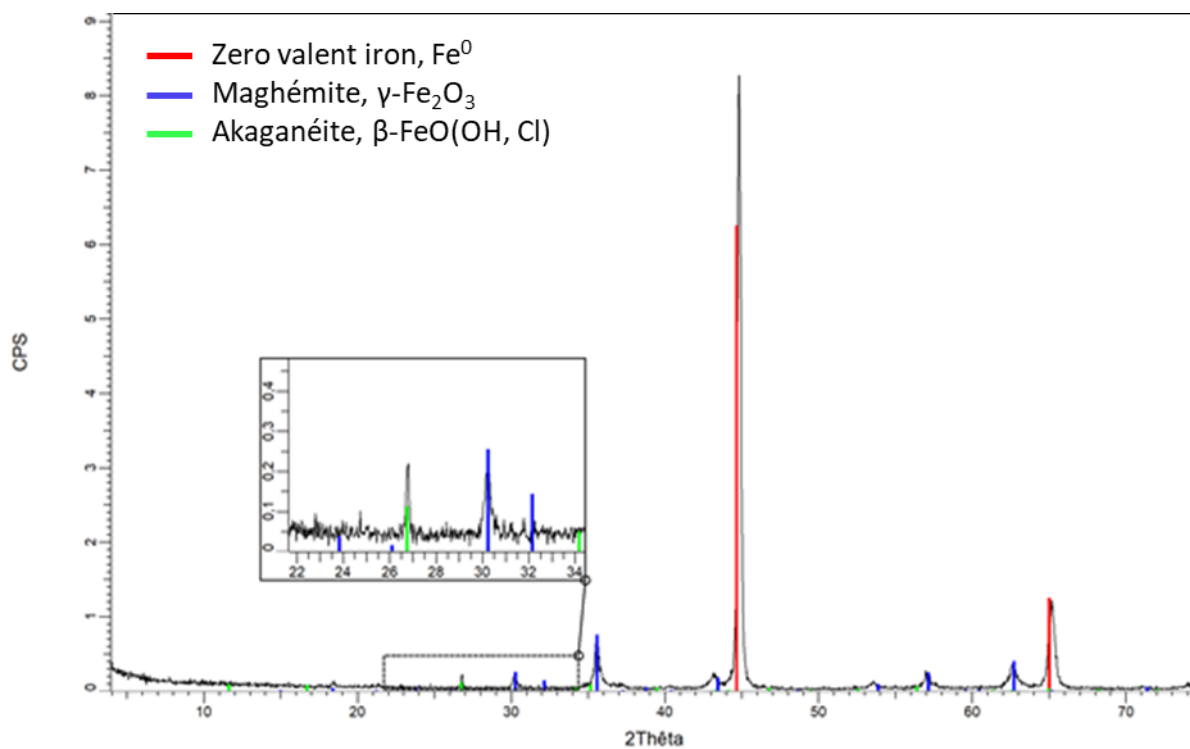


Figure F-1: X-Ray diffractogram of zero valent iron used as stabilizing agent in the present study. Results showed a major presence of native Fe and a small proportion of iron (hydr-)oxides likely to have formed by oxidation of Fe<sup>0</sup> and/or during Fe<sup>0</sup> synthesis.

## Représentation des éléments majeurs

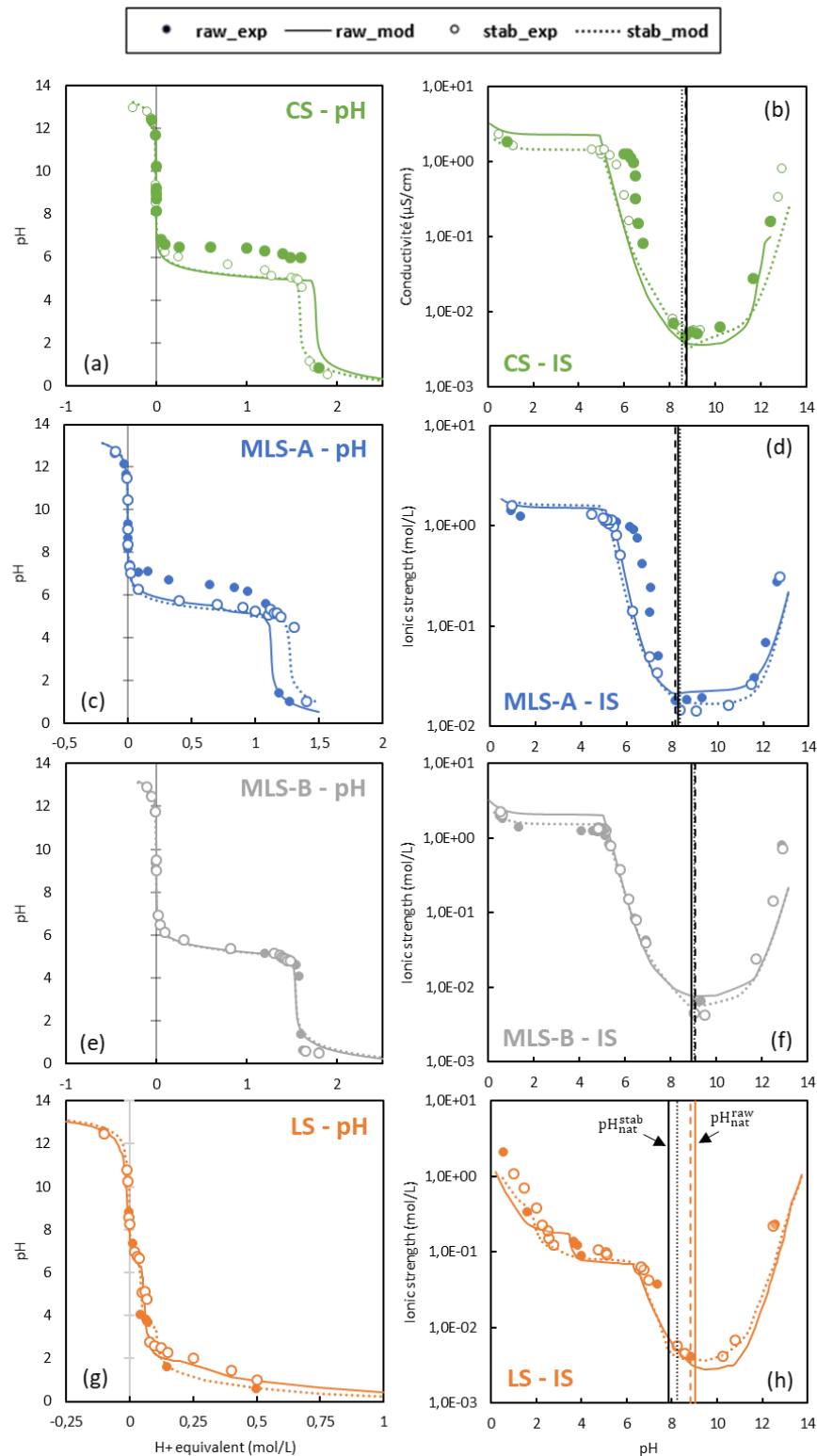


Figure F-2: pH curves and ionic strength (IS) variations during pH dependence leaching tests carried out on raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized CS, MLS-A, MLS-B and LS. Both modelling (curves) and experimental (marks) results are presented. The x-axis of pH dependence curves are represented in terms of H<sup>+</sup> equivalent, meaning that addition of base correspond to negative values. Vertical solid lines in IS graphs represent modeled natural batch pH ( $pH_{nat}^{mod}$ ) while vertical dashed and dotted lines represent the experimental  $pH_{nat}$  obtained from raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials respectively.

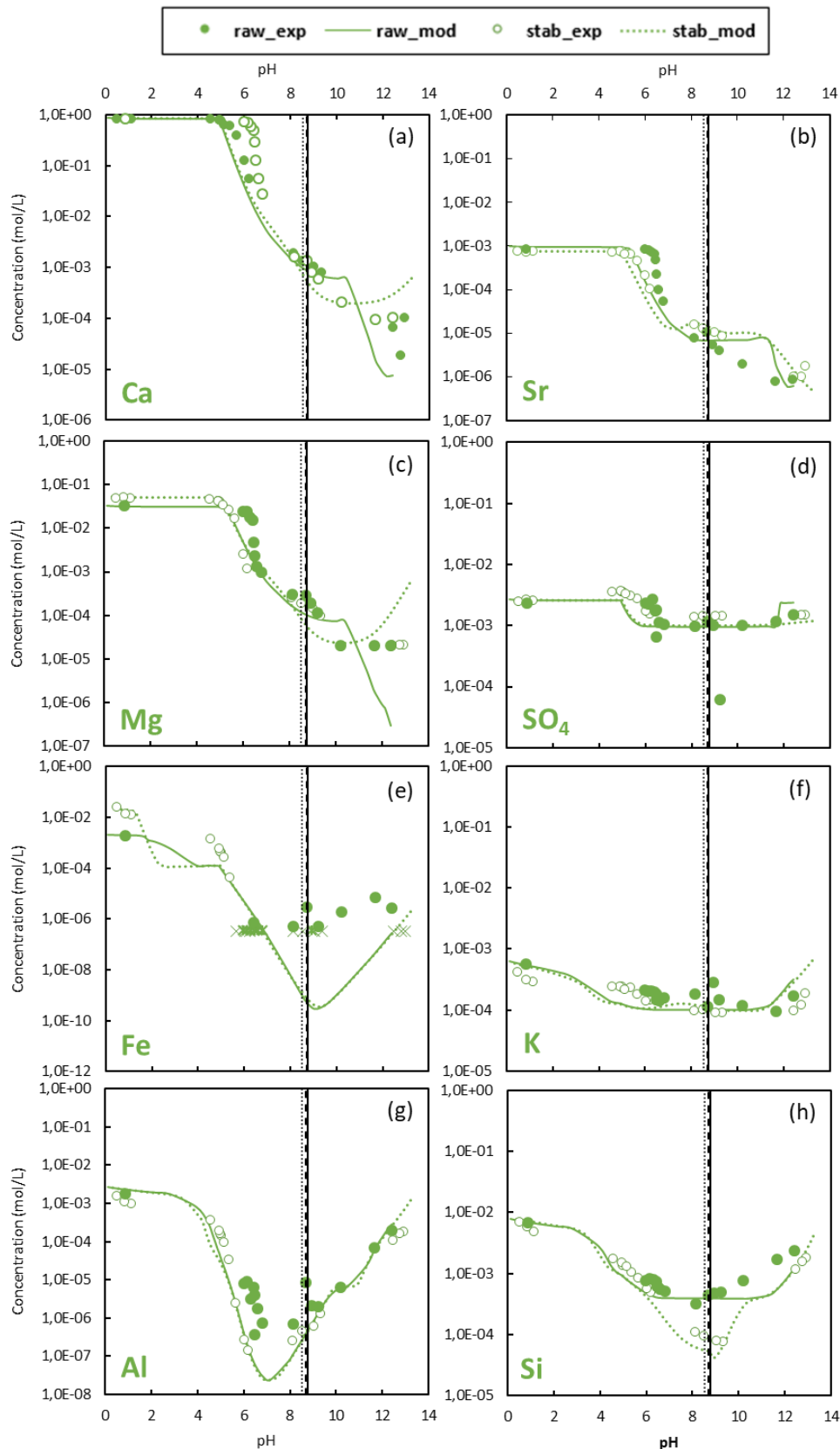


Figure F-3: Major elements concentration during pH dependency test carried out on raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized CS. Both modelling (curves) and experimental (marks) results are presented. Vertical solid lines represent modeled natural batch pH while vertical dashed and dotted lines represent the experimental natural batch pH obtained from raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials respectively. Cross marks represent values below the Quantification Limit.

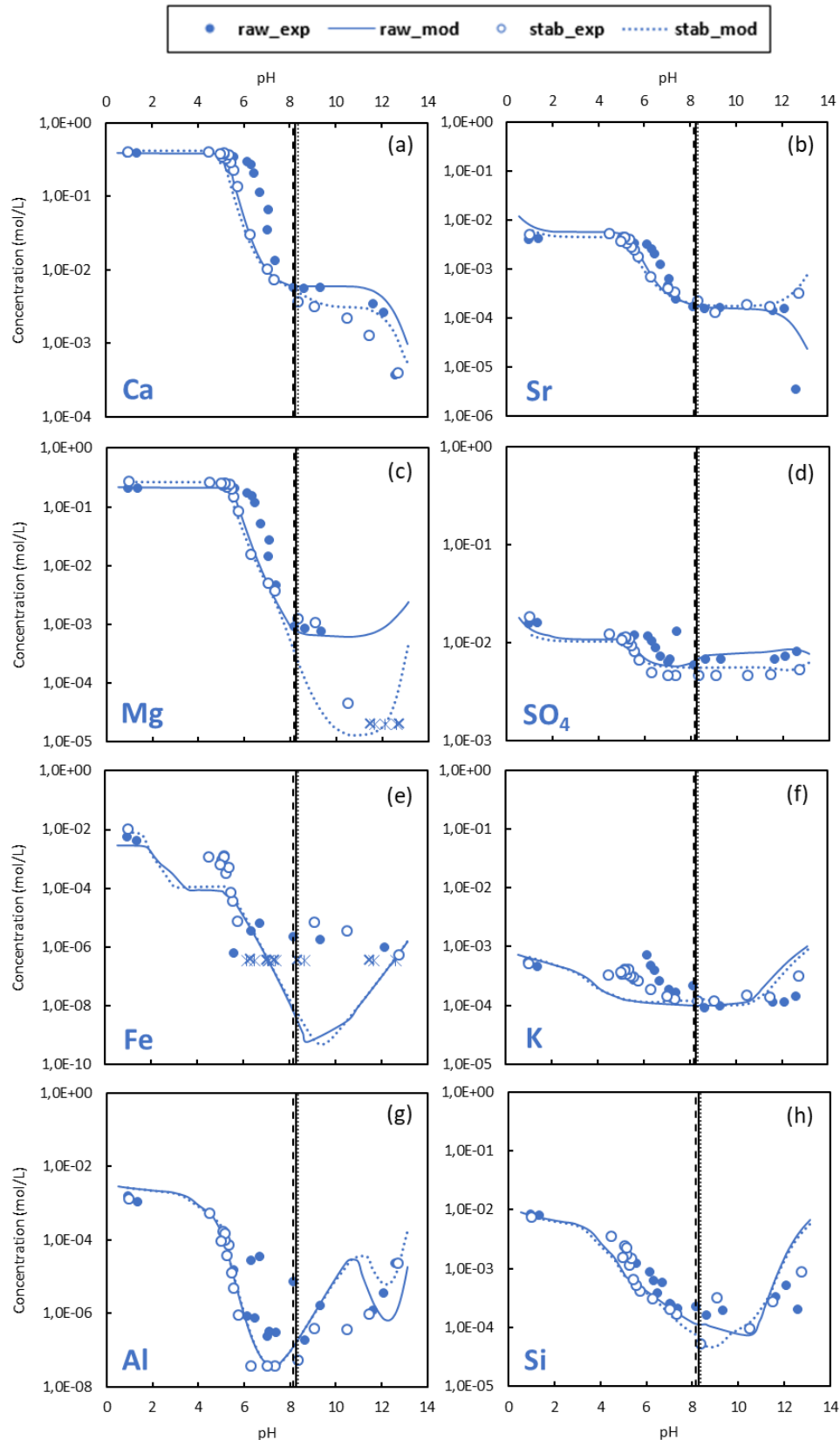


Figure F-4: Major elements concentration during pH dependency test carried out on raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized **MLS-A**. Both modelling (curves) and experimental (marks) results are presented. Vertical solid lines represent modeled natural batch pH while vertical dashed and dotted lines represent the experimental natural batch pH obtained from raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials respectively. Cross marks represent values below the Quantification Limit

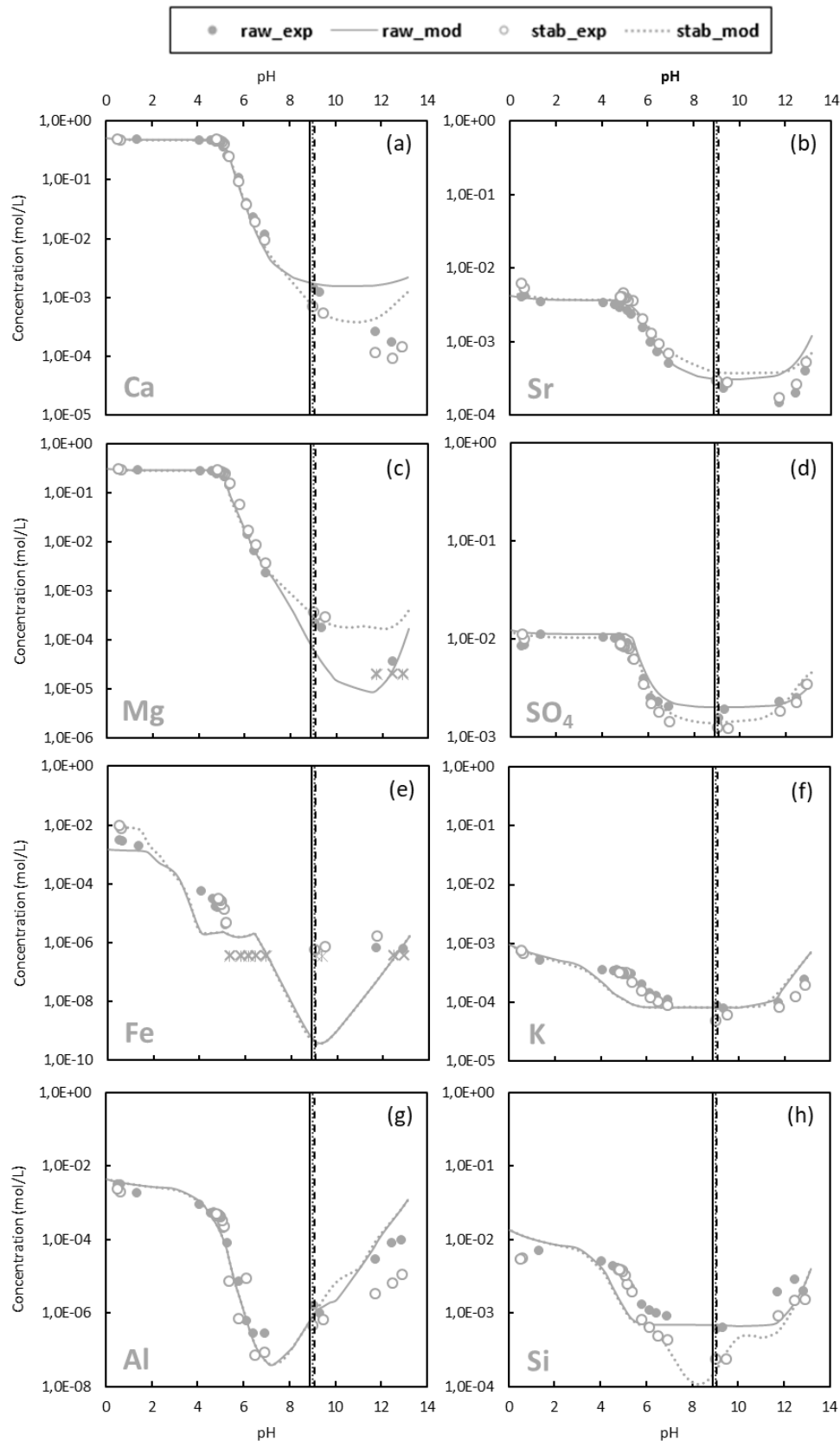


Figure F-5: Major elements concentration during pH dependency test carried out on raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized *MLS-B*. Both modelling (curves) and experimental (marks) results are presented. Vertical solid lines represent modeled natural batch pH while vertical dashed and dotted lines represent the experimental natural batch pH obtained from raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials respectively. Cross marks represent values below the Quantification Limit.

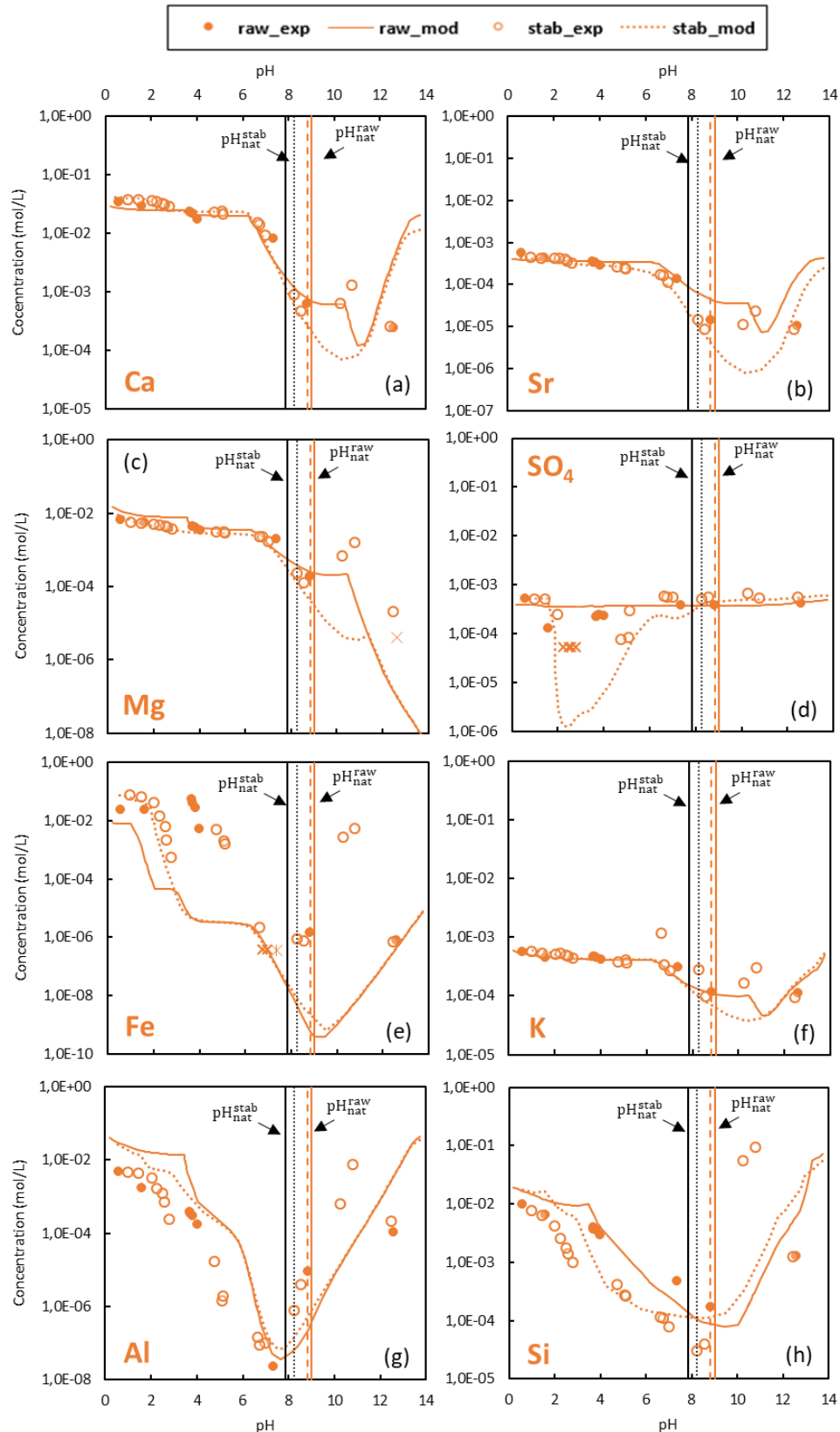


Figure F-6: Major elements concentration during pH dependency test carried out on raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized LS. Both modelling (curves) and experimental (marks) results are presented. Vertical solid lines represent modeled natural batch pH while vertical dashed and dotted lines represent the experimental natural batch pH obtained from raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials respectively. Cross marks represent values below the Quantification Limit.

## Optimisation de la représentation du Mo

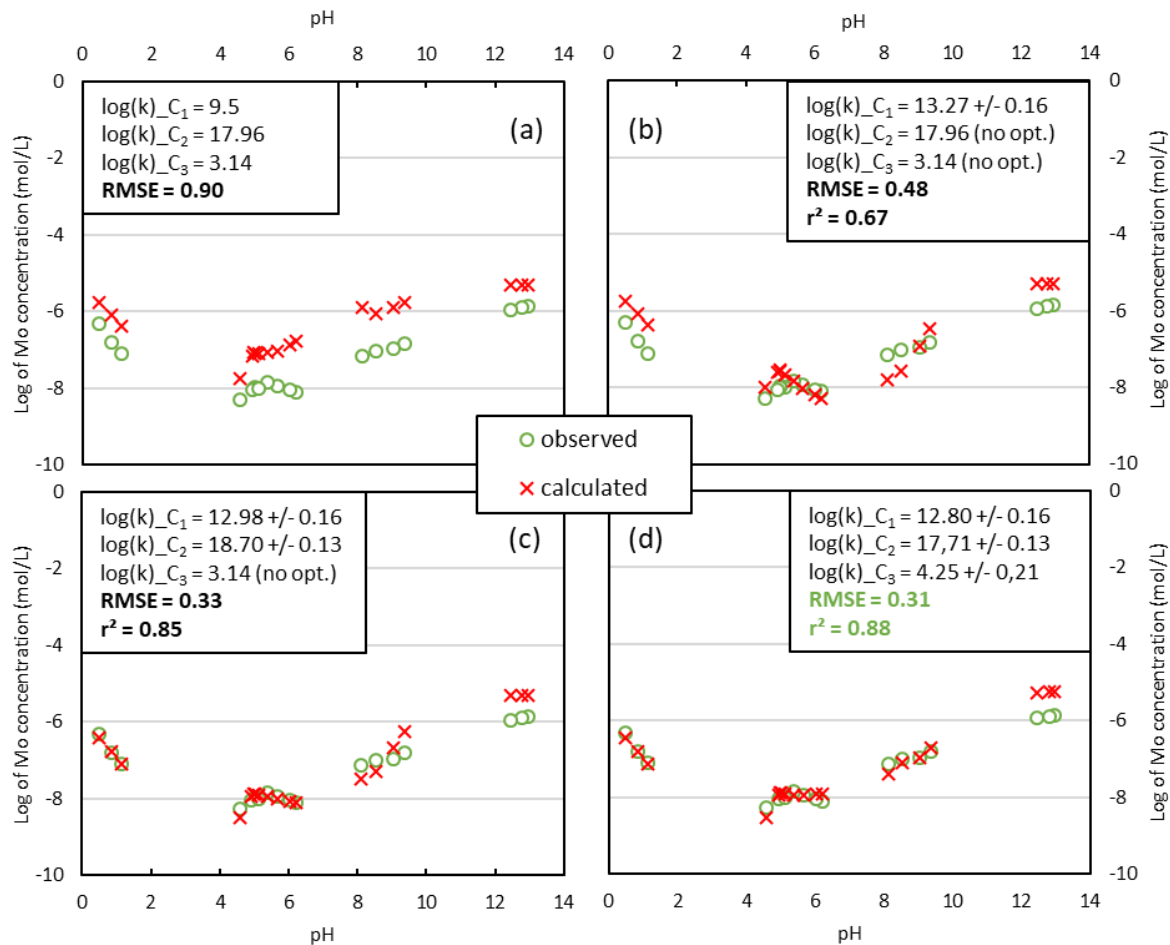


Figure F-7: Mo concentrations as a function of pH as calculated during the three-step optimization process of thermodynamic constants ( $\log(k)$ ) for Mo surface species formation performed on Fe<sup>0</sup>-stabilized CS. The optimization was carried out with Phreeplot (Kinniburgh and Cooper, 2011) using geochemical model of stabilized materials with a testing loop set up on each  $\log(k)$  value to optimize. Best compromise was retained through minimizing the residual sum of squares. Goodness of the fit indicators are presented in caption: RMSE (Root Mean Square Error) and  $r^2$  (determination coefficient).  $C_1 = \text{Hfo\_OHMoO}_4^{2-}$ ;  $C_2 = \text{Hfo\_MoO}_4^-$ ;  $C_3 = \text{Hfo\_OMo(OH)}_5$ . (a) Comparison of experimental data and geochemical modelling results without changing thermodynamic constants proposed for  $C_1$  (Dzombak and Morel, 1990),  $C_2$  and  $C_3$  (Gustafsson, 2003). (b)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$  while thermodynamic constants of  $C_2$  and  $C_3$  remained fixed. (c)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$  and  $C_2$  while  $C_3$  remained fixed. (d)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$ .

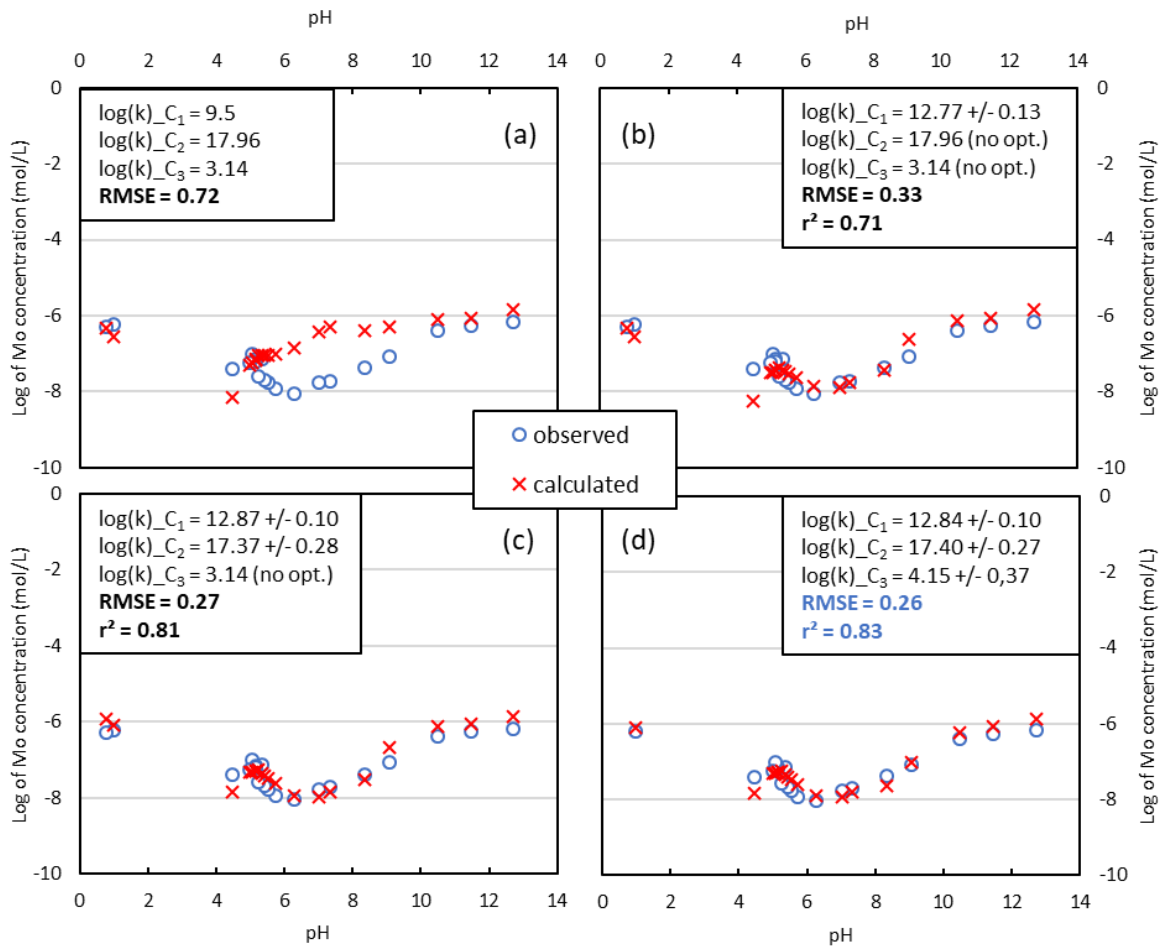


Figure F-8:  $M_o$  concentrations as a function of pH as calculated during the three-step optimization process of thermodynamic constants ( $\log(k)$ ) for  $M_o$  surface species formation performed on  $Fe^0$ -stabilized **MLS-A**. The optimization was carried out with Phreeplot (Kinniburgh and Cooper, 2011) using geochemical model of stabilized materials with a testing loop set up on each  $\log(k)$  value to optimize. Best compromise was retained through minimizing the residual sum of squares. Goodness of the fit indicators are presented in caption: RMSE (Root Mean Square Error) and  $r^2$  (determination coefficient).  $C_1 = Hfo\_OHMoO_4^{2-}$ ;  $C_2 = Hfo\_MoO_4^-$ ;  $C_3 = Hfo\_OMo(OH)_5$ . (a) Comparison of experimental data and geochemical modelling results without changing thermodynamic constants proposed for  $C_1$  (Dzombak and Morel, 1990),  $C_2$  and  $C_3$  (Gustafsson, 2003). (b)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$  while thermodynamic constants of  $C_2$  and  $C_3$  remained fixed. (c)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$  and  $C_2$  while  $C_3$  remained fixed. (d)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$ .



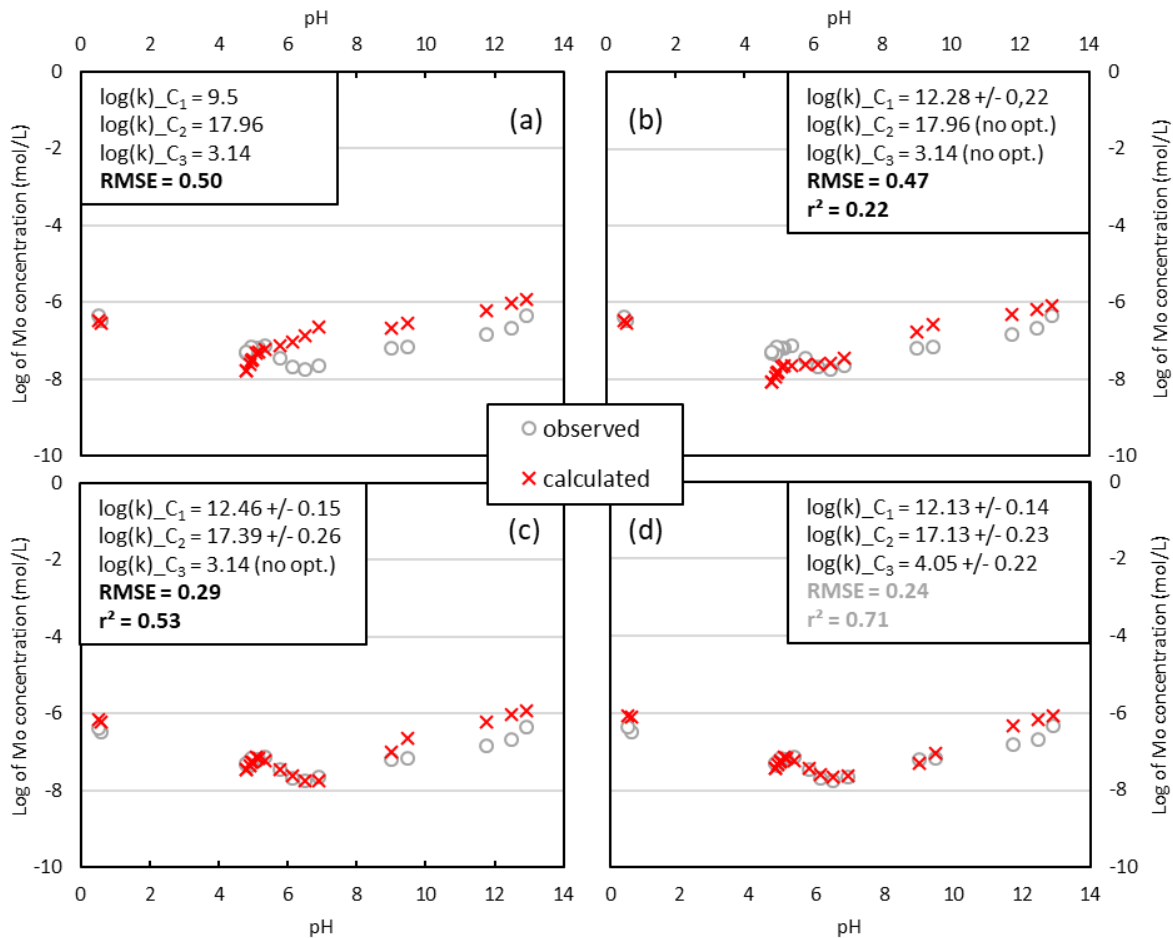


Figure F-9: Mo concentrations as a function of pH as calculated during the three-step optimization process of thermodynamic constants ( $\log(k)$ ) for Mo surface species formation performed on Fe<sup>0</sup>-stabilized *MLS-B*. The optimization was carried out with Phreeplot (Kinniburgh and Cooper, 2011) using geochemical model of stabilized materials with a testing loop set up on each  $\log(k)$  value to optimize. Best compromise was retained through minimizing the residual sum of squares. Goodness of the fit indicators are presented in caption: RMSE (Root Mean Square Error) and  $r^2$  (determination coefficient).  $C_1 = \text{Hfo\_OHMoO}_4^{2-}$ ;  $C_2 = \text{Hfo\_MoO}_4^-$ ;  $C_3 = \text{Hfo\_OMo(OH)}_5$ . (a) Comparison of experimental data and geochemical modelling results without changing thermodynamic constants proposed for  $C_1$  (Dzombak and Morel, 1990),  $C_2$  and  $C_3$  (Gustafsson, 2003). (b)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$  while thermodynamic constants of  $C_2$  and  $C_3$  remained fixed. (c)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$  and  $C_2$  while  $C_3$  remained fixed. (d)  $\log(k)$  optimization for  $C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$ .

## Assemblages minéralogiques

Table F-1: Comparison between the quantity inferred by X-Ray Diffraction (XRD) analysis for each mineral phase and the quantity used to define mineralogical assemblage of raw and Fe<sup>0</sup>-stabilized excavated materials. Quantities are given in mol.L<sup>-1</sup> as used in the geochemical models (i.e. re-calculated to represent 100 g of dry material). n.o. = not observed; tr. = potential presence in trace amounts; DO = dissolve\_only; K = pH and time (O<sub>2</sub> and Fe concentration in the case of pyrite) dependent kinetic for mineral phases' dissolution taken into account (Marty et al., 2015); - = mineral phase not considered in the corresponding model; 0 : mineral phase initially absent but allowed to precipitate during the pH dependence leaching test; RSA = the Reactive Surface Area was used in rate laws definition and considered as an adjustable parameter

Echantillon Phase minérale	CS			LS			MLS-A			MLS-B			SR (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
	DRX	Brut mod.	Stab mod.	DRX	Brut mod.	Stab mod.	DRX	Brut mod.	Stab mod.	DRX	Brut mod.	Stab mod.	
Calcite	0.81 ± 0.03	0.67 DO	0.65 DO	0.01 ± 0.01	0.005 DO	0.007 DO	0.09 ± 0.03	0.16 DO	0.13 DO	0.12 ± 0.01	0.17 DO	0.17 DO	-
Dolomite	0.022 ± 0.017	0.03	0.045 DO	n.o.	0.0012 DO	0.0008 DO	0.33 ± 0.02	0.2	0.25	0.33 ± 0.02	0.26 DO	0.26	-
Aragonite	0.05 ± 0.03	0.5 DO	0.5 DO	0.02 ± 0.01	0.015 DO	0.017 DO	n.o.	-	-	n.o.	-	-	-
Quartz	0.07 ± 0.05	0.07 K	0.07 K	0.18 ± 0.05	0.18 K	0.18 K	0.12 ± 0.05	0.12 K	0.12 K	0.07 ± 0.05	0.07 K	0.07 K	0.03
Celestite(Se)	n.o.	-	-	n.o.	-	-	0.04 ± 0.02	0.04 K	0.04 K	0.005 ± 0.003	0.005 K	0.005 K	0.01 - 0.04
Gypsum	0.01 ± 0.03	0.0009	0.0009	n.o.	-	-	0.006 ± 0.02	0.005 DO	0.005 DO	0.012 ± 0.03	0.0017 DO	0.0009 DO	-
Palygorskite	0.003 ± 0.003	0.0024 K	0.0024 K	n.o.	-	-	0.005 ± 0.006	0.005 K	0.005 K	0.005 ± 0.005	0.005 K	0.005 K	18 - 1000
Albite	0.003 ± 0.01	0.0035 K	0.0035 K	n.o.	-	-	n.o.	0.003 K	0.003 K	0.008 ± 0.01	0.008 K	0.008 K	75 - 250
Illite(FeII)	tr.	0.0008 K	0.0008 K	n.o.	-	-	0.01 ± 0.01	0.01 K	0.01 K	0.012 ± 0.002	0.012 K	0.012 K	18
Microcline	n.o.	0.003 K	0.003 K	0.007 ± 0.004	0.007 K	0.007 K	n.o.	0.004 K	0.004 K	0.004 ± 0.002	0.004 K	0.004 K	30 - 100
Sepiolite	n.o.	-	-	n.o.	-	-	0.019 ± 0.015	0.019 K	0.019 K	0.02 ± 0.01	0.012 K	0.012 K	18
Montmorillonite	tr.	-	-	0.10 ± 0.02	0.1 K	0.0975 K	tr.	-	-	tr.	-	-	30
Nontronite	n.o.	-	-	n.o.	-	0.0025 DO	n.o.	-	-	n.o.	-	-	-
Kaolinite	tr.	-	-	0.15 ± 0.02	0.15 K	0.15 K	n.o.	-	-	n.o.	-	-	80
Pyrite	n.o.	0.0001 K	0.0001 K	n.o.	0.00005 K	0.00005 K	n.o.	0.00005 K	0.00005 K	n.o.	0.00005 K	0.00005 K	0.07
Ferrihydrite	n.o.	0	0	n.o.	0	0.042 K	n.o.	0	0	n.o.	0	0	-
Goethite	n.o.	0.002 K	0.044 K	n.o.	-	-	n.o.	0.004 K	0.018 K	n.o.	0.003 K	0.018 K	0.1 - 5
Hematite	n.o.	-	-	0.006 ± 0.006	0.006 K	0.006 K	n.o.	-	-	n.o.	-	-	5
Rutile	n.o.	-	-	0.05 ± 0.04	0.05	0.05	n.o.	-	-	n.o.	-	-	-
Gibbsite	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	-
Brucite	n.o.	0	-	n.o.	0	0	n.o.	-	-	n.o.	-	-	-
Strontianite	n.o.	0	-	n.o.	0.0003 DO	0.00015 DO	n.o.	0	-	n.o.	0	-	-
Ettringite	n.o.	-	-	n.o.	-	-	n.o.	0	0	n.o.	-	-	-
CaMoO <sub>4</sub>	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	-
Ca(SeO <sub>4</sub> ).2H <sub>2</sub> O	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	-
Ca(SeO <sub>3</sub> ).H <sub>2</sub> O	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	n.o.	0	0	-
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	-
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	-
Fe <sub>2</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	-
FeSeO <sub>4</sub>	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	-
FeMoO <sub>4</sub> (s)	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	-
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	n.o.	-	0	-

## Quantité de Mo et Se considérée en association avec des phases minérales

Table F-2: Quantity of Mo and Se considered in geochemical models as initially associated with Trace Elements bearing mineral phases (celestite, dolomite, pyrite). For celestite and pyrite, values were first obtained by Electron Probe Micro Analysis (Brandely et al., 2022) and occasionally adjusted to represent experimental data obtained during pH dependence leaching tests.

Mineral	Element	MLS-A	MLS-B	CS	LS
Celestite	Mo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.08	0.08	-	-
	Se ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.008	0.01	-	-
Dolomite	Mo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	-	-	0.06	-
	Se ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	-	-	0.003	-
Pyrite	Mo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	8.0	8.0	8.0	0.8
	Se ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1.65	0.66	1.65	3.29



## ANNEXE G. Relative au Chapitre 7

### Résultats complémentaires PIXE

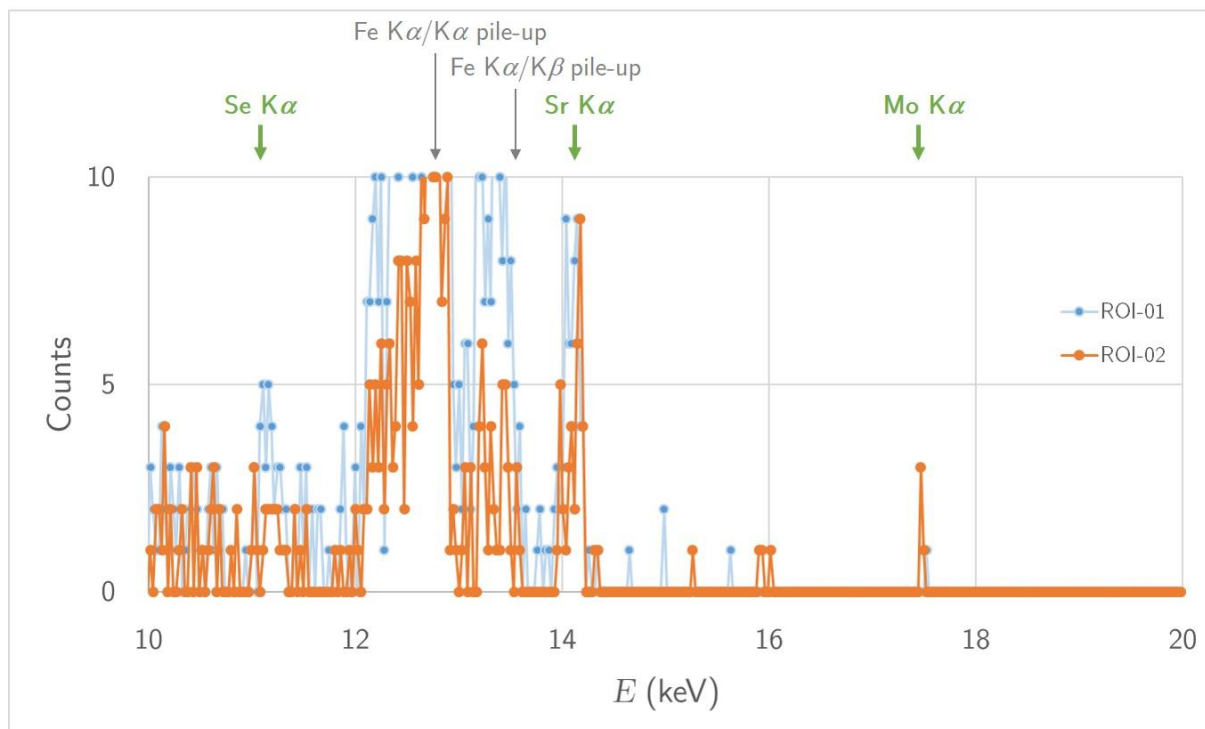


Figure G-1: Particle Induced X-ray Emission spectrum obtained after measurement on an iron (hydr-)oxide selected in  $Fe^0$ -stabilized CS residual after ageing experiment. The data compare measurements obtained for Regions Of Interest ROI-01 and ROI-02 (see main text) showing that Mo was only significantly detected in the case of ROI-02

## Coefficients d'extrapolation

Table G-1: Coefficients obtained after extrapolation of soxhlet experimental data to create a continuous function for concentration evolution as a function of ageing time. Results are given for unstabilized and Fe<sup>0</sup>-stabilized materials along with the corresponding determination coefficients ( $r^2$ ) and Root Mean Square Errors (RMSE)

Sample	a	b	c	d	$r^2$	RMSE
CS	3.5	-0.015	-3.5	-0.173	0.8377	0.6019
CS - 3%Fe	-0.455	-0.022	0.455	-0.009	0.8292	0.0359
MLS-A	2	-0.019	-2	-0.058	0.9266	0.0876
MLS-A - 1%Fe	1	-0.016	-1	-0.060	0.9284	0.0494
MLS-B	0.5	-0.023	-0.5	-0.053	0.8952	0.0204
MLS-B - 1%Fe	0.11	-0.011	-0.11	-0.090	0.8392	0.0136
LS	0.42	-0.030	-0.42	-0.035	0.9164	0.0043
LS - 3%Fe	0.010	-0.008	-0.010	-0.040	0.8057	0.0062









FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : BRANDELY

DATE de SOUTENANCE : 30/05/2022

Prénoms : Maxime

TITRE :

Comportement des éléments traces métalliques dans des terres excavées entreposées en Installation de Stockage de Déchets Inertes : caractérisation du terme source et évaluation de la pérennité d'un traitement par stabilisation chimique

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2022LYSEI046

Ecole doctorale : ED206

Spécialité : Environnement

RESUME :

Selon le code de l'environnement, les terres excavées acquièrent le statut de déchets dès lors qu'elles quittent leur site d'origine. À ce titre, leur évacuation en Installation de Stockage de Déchets est liée à leur potentiel de relargage vis-à-vis de plusieurs paramètres chimiques. Dans le cadre du Grand Paris Express (GPE), des enrichissements naturels en certains Eléments Traces Métalliques (ETM) comme le Molybdène (Mo) ou le Sélénium (Se) ont été constatés dans différentes formations géologiques. Dans cette thèse, la mise en œuvre d'un traitement par stabilisation chimique pour diminuer les fortes mobilités associées est envisagée afin d'obtenir le reclassement en Installations de Stockage de Déchets Inertes de terres excavées naturelles initialement non inertes. La validation d'une telle solution passe par (i) une caractérisation des terres excavées brutes, (ii) la sélection d'un stabilisant et (iii) l'identification des mécanismes d'immobilisation et l'obtention de garantie sur leur efficacité à long terme.

Différentes terres excavées, brutes et stabilisées par ajout de fer zéro valent (Fe0), ont été soumises à des lixiviations avec dépendance au pH et à des protocoles de vieillissement accélérés. Les données expérimentales ont été exploitées par modélisation géochimique (PHREEQC) et hydrodispersive respectivement. Ce type de méthodologie, jamais appliquée à des terres naturelles présentant de faibles niveaux de contamination en ETM, a permis de définir la distribution du Mo et du Se au sein des matériaux et d'expliquer les changements de réactivité liés à l'ajout de Fe0. Notre travail a permis de faire de la stabilisation chimique une solution crédible pour le traitement de terres naturelles en vue du désengorgement des filières d'évacuation. Il paraît toutefois difficile de s'affranchir d'une étude de cas (souvent longue et coûteuse) tant l'efficacité de la stabilisation dépend de nombreux facteurs.

MOTS-CLÉS :

terres excavées, molybdène, sélénium, spéciation, stabilisation chimique, mécanismes d'immobilisation, vieillissement accéléré, modélisation géochimique

Laboratoire (s) de recherche :

Déchets Eaux Environnement et Pollutions (DEEP INSA, Lyon)  
Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM, Orléans)  
Bouygues Travaux Publics

Directeur de thèse:

Rémy Gourdon

Composition du jury :

Van Hullebusch, Éric	Professeur - Institut de Physique du Globe de Paris	Rapporteur
Courtin, Alexandra	Professeur - Université Paris-Sud	Rapporteuse
De Windt, Laurent	Directeur de recherche - MINES ParisTech	Examinateur
Perrodin, Yves	Directeur de recherche - ENTPE	Examinateur
Le Forestier, Lydie	Maitre de conférences - ISTO	Examinatrice
Gourdon, Rémy	Professeur des Universités - INSA-LYON	Directeur de thèse
Coussy, Samuel	Docteur - BRGM	Examinateur
Blanc-Biscarat, Denise	Maitre de conférences - INSA-LYON	Examinatrice
Blanck, Gaëtan	Docteur - Bouygues Travaux Publics	Invité