

Evaluation du comportement environnemental des déchets ou des sols contenant de l'arsenic

Développement méthodologique, application à des cendres de pyrites grillées riches en arsenic et en plomb



PROJET ASPYREN

**EVALUATION DU COMPORTEMENT ENVIRONNEMENTAL DES
DECHETS OU DES SOLS CONTENANT DE L'ARSENIC :**

**DEVELOPPEMENT METHODOLOGIQUE, APPLICATION A DES
CENDRES DE PYRITES GRILLEES RICHES EN
ARSENIC ET EN PLOMB**

RAPPORT 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

RAPPORT 2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

RAPPORT FINAL

mai 2004

F. BODENAN, A. LASSIN, P. PIANTONE - BRGM Orléans
G. BRONS-LAOT, Ch. BAZIN, J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR
L. BARNA, P. MOSKOWICZ - LAEPSI / INSA de LYON

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Evaluation du comportement environnemental des déchets ou des sols contenant de l'arsenic : développement méthodologique, application à des cendres de pyrites grillées riches en arsenic et en plomb, 2004, 239 p, n°01-0121//0122/1A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2004

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Mots clés :

Projet Aspyren, Re.Co.R.D, Comportement des déchets, Comportement des sols, Arsenic, Cendres, Pyrites grillées, Environnement, Bibliographie.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 1. Introduction | 7 |
| 2. Bibliographie : généralités sur l'arsenic et retours d'expérience | 9 |
| 2.1. Généralités sur l'arsenic | 9 |
| 2.1.1. Distribution de l'arsenic dans la géosphère | 9 |
| 2.1.2. Dispersion et spéciation de l'arsenic dans l'environnement | 14 |
| 2.1.3. Biogéochimie de As, Fe, S | 19 |
| 2.2. Analyse des retours d'expérience..... | 27 |
| 2.2.1. Production et applications industrielles..... | 27 |
| 2.2.2. Typologie des gisements | 28 |
| 2.2.3. Gestion des déchets et sols pollués à l'arsenic | 29 |
| 2.2.4. Exemples de sites industriels pollués par de l'arsenic..... | 33 |
| 2.3. Compilation des données thermodynamiques..... | 41 |
| 2.3.1. Les espèces aqueuses de l'arsenic | 41 |
| 2.3.2. Les minéraux arséniés..... | 47 |
| 2.3.3. Volatilité de l'arsenic | 54 |
| 2.3.4. Adsorption-désorption de l'arsenic sur les surfaces minérales..... | 54 |
| 3. Conclusions | 64 |
| Bibliographie | 67 |
| Annexe | 81 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Fig. 1 - Schéma conceptuel de la distribution des espèces minérales de l'arsenic autour d'un gisement de sulfures exposé à l'altération météorique (filon)..... | 10 |
| Fig. 2 - Groupe des sulfates-phosphates-arsenates (substitutions isomorphique Al/Fe et anisodesmique AsO_4/PO_4). | 13 |
| Fig. 3 - Diagramme pH/ fO_2 de l'arsenic pour le système S-H-O-As-Fe. Les calculs sont faits pour des activités égales à 10^{-3} pour As_{total} , 10^{-1} pour Cl_{total} et 10^{-2} pour S_{total} | 16 |
| Fig. 4 - Cycle général des principales transformations de l'arsenic dans la nature (Boyle et Jonasson, 1973). | 17 |
| Fig. 5 - Isothermes d'adsorption d'anions (en $\mu mol/m^2$) sur la goethite en fonction du pH (Thornber et Taylor, 1992). | 18 |
| Fig. 6 - Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans le sol (d'après Bhumbra et Keefer, 1994). | 20 |
| Fig. 7 - Représentations schématiques des modèles double couche et triple couche ; réactions de complexation de surface, charges surfaciques et potentiels électrostatiques (d'après Dzombak et Morel (1990) et Peterson et al. (1987) cités dans EPA 402-R-99-004A). | 59 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tabl. 1 - Minéraux d'arsenic les plus fréquemment cités dans les gîtes primaires d'arsenic (P.M. : poids moléculaire). | 11 |
| Tabl. 2 - Minéraux secondaires d'arsenic les plus fréquemment cités (P.M. : poids moléculaire). | 12 |
| Tabl. 3 - Couples redox et pKa en solution des acides arséniques (AsV), arsénieux ($AsIII$), monométhylarsinique (MMAA) et diméthylarsinique (DMAA) (d'après O'Neill, 1995). | 15 |
| Tabl. 4 - Diversité des bactéries respirant l'arsénate (d'après Stolz et Oremland, 1999). | 22 |
| Tabl. 5 - Quelques sites pollués par l'arsenic. | 34 |
| Tabl. 6 - Valeurs thermodynamiques pour les espèces aqueuses de l'arsenic. | 43 |
| Tabl. 7 - Compilation critique des données thermodynamiques standards pour les minéraux arséniés. | 48 |

| | |
|--|----|
| Tabl. 8 - Récapitulatif des constantes d'équilibre (log K) des réactions de surface sur les (hydr)oxydes de fer (acidité, adsorption de As ^V , de As ^{III}) les conditions de calculs sont listées dans le tableau 9 (cf. infra)..... | 61 |
| Tabl. 9 - Conditions de calculs des constantes d'équilibre des réactions de surface listées dans le tableau 8. | 62 |

Liste des annexes

| | |
|---|----|
| Ann. 1 - Liste des minéraux arséniés..... | 81 |
|---|----|

1. Introduction

Le sujet de recherche et développement, proposé par l'association d'industriels Re.Co.R.D. (réseau coopératif de recherche sur les déchets) et intitulé « Évaluation du comportement environnemental des déchets ou des sols contenant de l'arsenic : cas des cendres de pyrites grillées », a fait l'objet d'une réponse commune de la part du BRGM et de l'INSA de Lyon (Polden et LAEPSI).

Les objectifs principaux de cette étude sont d'étudier expérimentalement le comportement environnemental d'un échantillon moyen de cendres de pyrites grillées contenant de l'arsenic et de généraliser l'approche à des déchets ou des sols contenant de l'arsenic.

Démarche proposée

L'étude a été décomposée en quatre parties principales :

- Dans un premier temps, une analyse bibliographique a été réalisée pour : (a) sérier les différents processus intervenant dans la solubilisation et la fixation de l'arsenic dans des conditions d'évolution dans le milieu naturel, (b) réaliser un état de l'art sur la connaissance du comportement physico-chimique de l'arsenic basé sur une compilation de données thermodynamiques nécessaires à l'analyse et à la modélisation des processus et (c) apporter une connaissance synthétique sur les diverses formes de résidus issus de l'activité anthropique. Ce dernier point concerne la description des retours d'expériences avec pour objectifs de déterminer une typologie des gisements de déchets/sols pollués et une attention toute particulière à ceux associés aux cendres de pyrites grillées contenant de l'arsenic.
- Les expérimentations en laboratoire réalisées ensuite vont permettre de caractériser finement l'échantillon de cendres fourni (analyse minéralogique), d'étudier sa sensibilité aux agressions physico-chimiques (interactions solide/liquide, influence pH, Eh, force ionique), de réaliser des essais écotoxicologiques.
- La troisième partie concernera : (a) la modélisation des données expérimentales dans leur ensemble afin d'identifier les processus majeurs d'évolution des cendres de pyrite, (b) l'établissement d'un modèle et une analyse de sensibilité, (c) une modélisation géochimie-transport *a priori*.
- Enfin, une généralisation de l'approche sera proposée. L'analyse des résultats expérimentaux et de la modélisation permettra d'évaluer les limites du travail effectué. Un protocole optimisé d'évaluation de comportement environnemental sera proposé et étendu aux classes de matériaux arséniés identifiés lors de l'étude bibliographique.

Aucun essai de stabilisation n'est prévu à ce niveau de l'étude, mais des orientations seront données permettant de définir des voies de stabilisation. Seules les données publiées ou les constats faits au cours de l'étude seront pris en compte dans cette

analyse très sensible où peuvent intervenir le savoir-faire technologique des entités associées dans le projet de recherche.

Ce rapport intermédiaire rassemble les informations relatives à la partie bibliographique.

Choix de l'échantillon

L'échantillon mis à disposition par Re.Co.R.D. pour cette étude correspond à une cendre de pyrite grillée mélangée avec des « stériles », dénommée Terres de Granville.

Cadre contractuel et financier

Le BRGM est chargé de la coordination de l'étude dans son ensemble et Polden coordonne l'action INSA de Lyon.

Deux contrats distincts ont été signés entre Re.Co.R.D et le BRGM d'une part et INSA/Polden d'autre part. Les termes des coopérations sont définis respectivement par les contrats 01-122/1A et 01-121/1A qui ont une durée de 18 mois et arriveront à échéance en juillet 2003.

La partie BRGM est réalisée dans le cadre d'un financement à frais partagés entre le BRGM et Re.Co.R.D.

Les tuteurs industriels de l'étude sont Lauro Cimolino (SOCOTEC), G. Depelsenaire (Solvay), M.C. Magnié (Inertec), E. Moudilou (CTG Italcementi), A. Perez (Total-Fina Elf) et Danielle Venditti (TREDI).

2. Bibliographie : généralités sur l'arsenic et retours d'expérience

Les objectifs de cette étude bibliographique concernent :

- l'identification des principaux facteurs d'influence responsables de la mobilisation de l'arsenic (chimiques et biologiques) ;
- la compilation de données thermodynamiques sur l'arsenic (« pré-requis » indispensable à toute analyse et modélisation des processus) ;
- l'identification de classes de matériaux arséniés ;
- la détermination des scénarios de référence nécessaires à la poursuite de l'étude ;
- la définition des limites du programme expérimental à mettre en œuvre autour des pyrites grillées riches en arsenic.

2.1. GENERALITES SUR L'ARSENIC

La première partie de l'analyse bibliographique rentre dans une procédure de démarche analogique¹ et « homologique² ». Elle s'appuie sur un examen critique des connaissances acquises sur le milieu naturel autour de la dispersion de l'arsenic, à partir de sources naturelles (gisements métalliques, sources thermominérales...) et anthropiques (résidus miniers, procédés industriels), avec pour objectifs la définition et l'illustration d'un modèle descriptif du cycle de l'arsenic.

2.1.1. Distribution de l'arsenic dans la géosphère

Comme le bore et le lithium, l'arsenic est un élément universellement distribué dans les fluides d'origine « profonde » responsables de la concentration d'éléments métalliques couramment exploités ; notamment l'arsenic est utilisé comme marqueur des minéralisations d'or (Boyle, 1979 ; Möeller et Kersten, 1994). Quasi générale autour des systèmes hydrothermaux³ et des cassures de l'écorce terrestre, l'intensité de l'empreinte géochimique de l'arsenic dépendra avant tout de la réunion des conditions physico-chimiques nécessaire à la précipitation des minéraux piégeant l'arsenic.

Dans la géosphère l'arsenic, à l'égal des phosphates, est distribué dans plus de 500 phases minérales identifiées où il joue le rôle de constituant majeur, avec des teneurs variant de 100 % pour l'arsenic métal As^0 , jusqu'à une présence à l'état de traces 0,39 % pour le sulfure de plomb et d'antimoine la sorbyite $Pb_{19}(Sb,As)_{20}S_{49}$. Une liste des minéraux arséniés est proposée en annexe 1.

¹ Analogique (analogues naturels) : étude d'un système géologique ayant des caractéristiques proches d'un déchet.

² Homologique : étude d'un site archéologique ou d'un stockage de déchet permettant de décrire des processus d'évolution.

³ Hydrothermal : se dit d'un fluide chaud d'origine profonde souvent accompagné de minéralisations métalliques.

L'arsenic est essentiellement contenu dans les roches (à 99 % d'après Bhumbla et Keefer, 1994). Il est présent à près de 60 % sous forme d'arséniates, 20 % sous forme de sulfures simples ou multiples (dénommés sulfosels dans ce dernier cas) et 20 % sous forme d'arséniures, arsénites, oxydes, arsenic élémentaire (O'Neill, 1995).

Cette forte variabilité dans les formes présentées découlent des nombreuses valences possibles de l'élément -3, 0, +3 et +5. Ces dernières lui donnent la possibilité de se combiner ou de se substituer au soufre, pour donner des sulfures et sulfosels qui constituent les phases minérales « primaires » de ses occurrences et surtout de se combiner à l'oxygène sous forme d'oxyanions $[\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3]^{3-}$ et $[\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4]^{3-}$ qui donneront la majorité des minéraux présents dans le milieu naturel de surface dites phases « secondaires » par opposition aux premières. L'exemple d'un gisement de sulfures plus ou moins exposé à l'altération météorique décrit cette succession d'espèces arséniées (fig. 1).

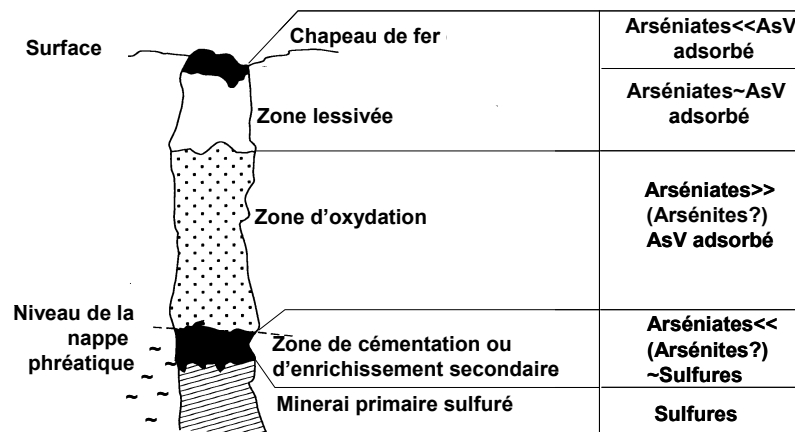


Fig. 1 - Schéma conceptuel de la distribution des espèces minérales de l'arsenic autour d'un gisement de sulfures exposé à l'altération météorique (filon).

Bien que souvent peu pris en compte dans les espèces minérales de l'arsenic, citons de plus l'arsine AsH_3 [96,14 % As, P.M. 77,95] qui constitue une émanation gazeuse extrêmement toxique de l'arsenic. Ce gaz incolore, mais facilement reconnaissable par son odeur aillée, sert de diagnostic sur roche pour la reconnaissance immédiate de l'arsenopyrite après choc (marteau) et des arséniates après combustion réductrice d'un mélange charbon de bois, carbonate de sodium (essai de reconnaissance).

a) Quelques minéraux primaires

Dans les minéraux primaires d'arsenic localisés en général dans la partie des gisements de métaux préservée de l'oxydation météorique se trouvent essentiellement les sulfures et les sulfosels (sous classe obsolète correspondant à une extension de la classe des sulfures). Ces derniers sont constitués de soufre réduit $[\text{S}^{2-}]$ où les métalloïdes comme l'arsenic, l'antimoine peuvent aussi se substituer au soufre. Le tableau 1 donne une synthèse des sulfures arséniés les mieux représentés à laquelle il convient de rajouter la pyrite arséniée.

| % pds As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|----------|----------------|--|-----------|
| 100,00 | Arsenic | As | 74,92 |
| 76,09 | Skutterudite | (Co,Ni) As _{3-x} | 246,18 |
| 75,70 | Dimorphite | As ₄ S ₃ | 395,88 |
| 72,85 | Löllingite | Fe As ₂ | 205,69 |
| 72,04 | Safflorite | (Co,Fe) As ₂ | 208 |
| 71,86 | Rammelsbergite | Ni As ₂ | 208,53 |
| 70,03 | Pararealgar | AsS | 106,99 |
| 70,03 | Realgar | AsS | 106,99 |
| 60,90 | Orpiment | As ₂ S ₃ | 246,04 |
| 46,01 | Arsenopyrite | Fe AsS | 162,83 |
| 45,37 | Alloclasite | (Co,Fe) AsS | 165,15 |
| 45,37 | Glaucodot | (Co,Fe) AsS | 165,15 |
| 45,22 | Gersdorffite | Ni AsS | 165,68 |
| 43,44 | Sperrylite | Pt As ₂ | 344,92 |
| 20,37 | Tennantite | (Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃ | 1 471,40 |
| 19,02 | Enargite | Cu ₃ AsS ₄ | 393,82 |
| 19,02 | Luzonite | Cu ₃ AsS ₄ | 393,82 |
| 16,89 | Chabourneite | (Tl,Pb) ₂₁ (Sb, As) ₉₁ S ₁₄₇ | 18 184,75 |
| 15,14 | Proustite | Ag ₃ AsS ₃ | 494,72 |
| 7,17 | Jordanite | Pb ₁₄ (As ,Sb) ₆ S ₂₃ | 4 181,50 |
| 6,72 | Pearceite | Ag ₁₆ As ₂ S ₁₁ | 2 228,46 |
| 3,88 | Freibergite | (Ag,Cu,Fe) ₁₂ (Sb, As) ₄ S ₁₃ | 1 929,46 |

Tabl. 1 - Minéraux d'arsenic les plus fréquemment cités dans les gîtes primaires d'arsenic (P.M. : poids moléculaire).

La présence des minéraux arséniés dans les gîtes minéralisés est quasi générale, ils peuvent former des concentrations exploitées pour l'arsenic comme les gîtes d'arsénopyrite⁴ ou donner des minéraux de gangue délaissés sous forme de haldes dans l'environnement des mines ou des usines de traitement de minerais (cas exploitation de l'or par exemple).

La distribution des espèces arséniées dans les gîtes minéraux répond à des règles strictes liées à des barrières de solubilité qui dépendent, entre autres, de la température, de la fugacité en oxygène, du pH et de l'activité de As dans la solution à l'origine de la minéralisation. Ainsi, il est possible de proposer une échelle relative de présence des minéraux d'arsenic en fonction de la fugacité en oxygène (du plus réducteur au plus oxydant) de 100 à 200 °C pour des concentrations totales en ΣAs de 10⁻³ à 10⁻⁵ M et ΣS~10⁻² M de fluides à pH proche de la neutralité (Heinrich et Edington, 1986) :

löllingite < arsénopyrite < arsenic métal < réalgar < orpiment

et pour des fluides plus acides (Heald *et al.*, 1987) :

löllingite < arsénopyrite < arsenic métal < tennantite < enargite ou luzonite.

Pour un gisement donné, ces ordres sont conservés en fonction de la température. Ainsi l'arsénopyrite sera plutôt présent dans les gîtes profonds (plus réduits et de plus haute température), le réalgar et l'orpiment dans des gîtes moins profonds (plus oxydants et à plus basse température), l'enargite et la luzonite dans des gîtes à fluides acides.

⁴ Arsénopyrite ou mispickel (en allemand et français).

b) Quelques minéraux secondaires

En conditions oxydantes, les espèces minérales primaires, constituées principalement de sulfures, sont peu stables. Ces sulfures auront tendance à s'oxyder en sulfates, libérant de ce fait l'arsenic et acidifiant les eaux. Les minéraux secondaires d'arsenic, qui correspondent en général à la partie oxydée des gisements de métaux (fig. 1) ou aux pollutions anthropiques à forte concentration, sont essentiellement constitués par les arsénites As(III) et les arséniates As(V). Les plus fréquemment cités dans la littérature sont listés (tabl. 2), les autres espèces constituent le plus souvent des curiosités à l'image par exemple de la pierrotite $Tl_2Sb_6As_4S_{16}$ signalée une fois en France.

| % pds As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|----------|---|---|----------|
| 75,74 | Arsenolite | As_2O_3 | 197,84 |
| 75,74 | Claudetite | As_2O_3 | 197,84 |
| 37,10 | Mansfieldite | $AlAsO_4 \cdot 2(H_2O)$ | 201,93 |
| 35,33 | Svabite | $Ca_5(AsO_4)_3F$ | 636,15 |
| 34,68 | Pharmacolite | $CaHAsO_4 \cdot 2(H_2O)$ | 216,04 |
| 32,46 | Scorodite | $Fe^{3+}AsO_4 \cdot 2(H_2O)$ | 230,8 |
| 31,87 | Picropharmacolite | $Ca_4Mg(AsO_3OH)_2(AsO_4)_2 \cdot 11(H_2O)$ | 940,48 |
| 31,84 | Pharmacosiderite | $KFe^{3+}_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6-7(H_2O)$ | 705,84 |
| 30,01 | Alumopharmacosiderite | $KAl_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6 \cdot 5(H_2O)$ | 748,91 |
| 26,85 | Barium- alumopharmacosiderite * | $BaAl_4(AsO_4)_3(OH)_5 \cdot 5(H_2O)$ | 837,12 |
| 26,47 | Olivenite | $Cu_2AsO_4(OH)$ | 283,02 |
| 26,13 | Adamite | $Zn_2(AsO_4)(OH)$ | 286,71 |
| 25,03 | Erythrite | $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$ | 598,76 |
| 24,07 | Sodium- pharmacosiderite | $(Na,K)_2Fe^{3+}_4(AsO_4)_3(OH)_5 \cdot 7(H_2O)$ | 902,63 |
| 23,60 | Barium- pharmacosiderite* | $BaFe^{3+}_4(AsO_4)_3(OH)_5 \cdot 5(H_2O)$ | 952,59 |
| 22,25 | Arsenogorceixite ! | $BaAl_3AsO_3(OH)(AsO_4,PO_4)(OH,F)_6$ | 589,17 |
| 21,65 | Arsenoflorencite-(Ce) | $(Ce,La)Al_3(AsO_4)_2(OH)_6$ | 588,17 |
| 20,85 | Arsenoflorencite-(Nd)* | $(Nd,La,Ce,Ba)(Al,Fe^{3+})_3(AsO_4,PO_4)_2(OH)_6$ | 610,95 |
| 19,67 | Barium-zinc-alumo pharmacosiderite * | $(Ba,K)_{0,5}(Zn,Cu)_{0,5}(Al,Fe)_4(AsO_4)_3 \cdot 5(H_2O)$ | 1 142,85 |
| 19,05 | Arsenogoyazite | $(Sr,Ca,Ba)Al_3(AsO_4,PO_4)_2(OH,F)_5 \cdot (H_2O)$ | 511,39 |
| 18,86 | Arsenocrandallite | $(Ca,Sr)Al_3[(As,P)O_4]_2(OH)_5 \cdot (H_2O)$ | 595,75 |
| 17,48 | Arsendescloizite | $PbZn(AsO_4)(OH)$ | 428,52 |
| 16,51 | Sarmientite | $Fe^{3+}_2(AsO_4)(SO_4)(OH) \cdot 5(H_2O)$ | 453,76 |
| 15,10 | Mimetite | $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ | 1 488,21 |
| 10,53 | Beudantite | $PbFe^{3+}_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ | 711,77 |

* nom obsolète

Tabl. 2 - Minéraux secondaires d'arsenic les plus fréquemment cités (P.M. : poids moléculaire).

Dans les zones oxydées des gîtes minéralisés, la scorodite $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ est le minéral supergène⁵ à As le plus fréquent. Assez généralement, les gîtes renfermant de

⁵ Supergène : néologisme géologique, veut dire minéral d'origine superficielle, en relation avec une dégradation du milieu géologique en relation avec l'altération météorique, opposé à hypogène, d'origine profonde.

l'arsénopyrite donnent naissance en surface à des chapeaux à scorodite. C'est un arséniate très stable. Cependant, dans des conditions d'altération intense, la scorodite s'altère lentement en limonite et produit de l'acide arsénique et des arsénates solubles (Boyle et Jonasson, 1973).

Dans les gîtes à Zn, Pb ou à Ni renfermant As, des arsénates, tels que l'adamite $Zn_2(AsO_4)(OH)$, la beudantite $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ et l'annabergite $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, sont produits dans la zone d'altération. En conditions acides et un drainage suffisant, ces arsénates sont graduellement lessivés de la zone d'oxydation (Boyle et Jonasson, 1973). En contexte aride, une partie de As présent en surface des chapeaux de fer pourrait être contenu dans la plumbogummite $PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ en substitution de P du fait de leur comportement voisin (Nickel, 1984).

c) Substitutions de l'oxyanion arséniate

Sous sa forme oxyanion arséniate $[AsO_4]^{3-}$, l'arsenic est susceptible, par des substitutions dites anisodesmiques (ne respectant pas les longueurs de liaison), d'occuper le site de nombreux autres oxyanions, tels que phosphates $[PO_4]^{3-}$, vanadates $[VO_4]^{2-}$, sulfates $[SO_4]^{2-}$, et même dans certains cas de remplacements de groupement comme les molybdates $[MoO_4]^{2-}$, chromates $[CrO_4]^{2-}$, carbonates $[CO_3]^{2-}$ et probablement les silicates $[SiO_4]^{4-}$ (fig. 2). Ainsi, l'arsenic peut être présent en traces dans beaucoup de minéraux constituant la super classe des sulfates.

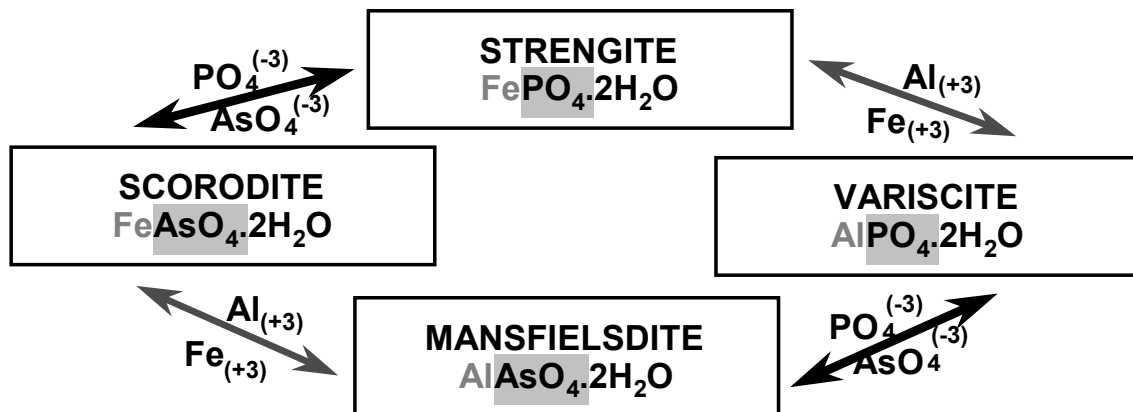


Fig. 2 - Groupe des sulfates-phosphates-arsénates (substitutions isomorphique Al/Fe et anisodesmique AsO_4/PO_4).

d) Mécanisme d'adsorption

Dans la zone oxydée des gisements sulfurés, les oxydes et hydroxydes de fer se concentrent par enrichissement relatif vers le sommet du profil. Ces hydroxydes de fer fixent des quantités importantes de métaux libérés par l'altération des sulfures.

Par exemple, ceci est parfaitement démontré par des teneurs fortes en Pb, Zn, Cu et As dans les oxydes de fer prélevés dans la zone d'oxydation d'un gisement polymétallique australien (Thorner, 1983). Les auteurs ont par ailleurs noté un lessivage plus important de Pb, Zn et Cu par rapport à As dans les oxydes de fer à la surface du chapeau de fer. Cette différence de piégeage des métaux est probablement lié au pH des eaux de pluie.

2.1.2. Dispersion et spéciation de l'arsenic dans l'environnement

L'arsenic appartient à la liste des oligoéléments, mais il devient un contaminant à partir de certains seuils pour les plantes, les animaux et l'homme. L'arsenic est présent dans l'environnement, en quantités nettement moindres que dans les roches, mais néanmoins suffisantes pour générer ponctuellement un risque de pollution via les sédiments, les sols, l'eau et l'air.

a) *Dispersion, valeurs types*

Sa dispersion anthropique est à relier à son exploitation minière directe et aux sous-produits de l'extraction des minerais de Cu, Pb, Co et Au. Les applications concernent la médecine, l'industrie chimique (verre, catalyseurs, peintures...), l'électronique, la métallurgie, la médecine, et surtout l'agriculture avec une demande croissante au XX^e siècle de produits phytosanitaires : pesticides, insecticides, défoliants, herbicides, traitement du bois.

Dans le contexte de l'agriculture intensive, il faut noter également une dispersion de l'arsenic du fait de la généralisation de l'irrigation intensive dans les pays en voie de développement (Bangladesh, Inde...) : les prélèvements d'eau nécessaires à plusieurs récoltes par an ont mis à l'air des roches instables dans ces nouvelles conditions thermodynamiques libérant de l'arsenic parfois en très grandes quantités (Robert, 1998).

Comme décrit précédemment, les teneurs dans les sols sont à relier à l'altération des roches-mères du sous-sol dont ils dérivent (minéralisations régionales plus ou moins fortes), mais aussi aux activités humaines. D'après Bowen (1979), les teneurs dans les sols varient dans l'intervalle 0,1-40 mg/kg pour une moyenne de 6 mg/kg. Dans les sols, l'arsenic peut être complexé à la matière organique, être lié sous la forme d'oxyanion inorganique aux cations du sol, ou exister sous une forme minérale.

L'érosion des roches, l'activité volcanique, le lessivage des sols, les réactions d'oxydo-réduction et de précipitation, entraînent une redistribution de l'arsenic vers les milieux aquatiques et atmosphériques. Les concentrations moyennes dans les milieux aquatiques sont d'environ 1 à 2 µg/l et dans l'atmosphère, les concentrations peuvent atteindre 0,01 µg/m³ (Peters, 1996).

b) *Formes chimiques : stabilité et toxicité*

L'arsenic As ($Z = 33$; M.M. = 74,92 g.mol⁻¹) du fait de son électronégativité élevée (2,18) appartient au groupe des métalloïdes, c'est-à-dire que, tout comme Sb, Te, il possède des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. La configuration électronique de l'arsenic induit quatre degrés d'oxydation possibles : (-3), (0), (+3), (+5). Les deux degrés d'oxydation les plus fréquemment rencontrés dans l'environnement correspondent à l'arsenate As(V) et à l'arsenite As(III).

Les formes chimiques de l'élément en solution sont des oxyanions ou des composés neutres inorganiques ; en présence de micro-organismes on trouve des formes organiques méthylées à As(V).

Les espèces aqueuses de l'arsenic les plus stables à des pH modérés pH4-8

(classiquement pour un sol) correspondent pour As(III) à la forme inorganique neutre H_3AsO_3 et pour As(V) aux espèces inorganiques H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} et organiques $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ (tabl. 3, fig. 3).

| Formes inorganiques As(V) | | Formes organiques As(V) | |
|---|-------|---|------|
| Acide arsénique | pKa* | Acide méthylarsinique | pKa |
| $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ | 2,2 | $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2/\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})^-$ | 4,19 |
| $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^{2-}$ | 6,97 | $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})^-/\text{CH}_3\text{AsO}_2^-$ | 8,77 |
| $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_4^{3-}$ | 11,53 | | |
| Acide arsénieux | pKa | Acide diméthylarsinique | pKa |
| $\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ | 9,22 | $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}/(\text{CH}_3)_2\text{AsO}^-$ | 6,27 |
| $\text{H}_2\text{AsO}_3^-/\text{HAsO}_3^{2-}$ | 12,13 | | |
| $\text{HAsO}_3^{2-}/\text{AsO}_3^{3-}$ | 13,4 | | |

* pKa = - log Ka = 1/log Ka

Tabl. 3 - Couples redox et pKa en solution des acides arséniques (AsV), arsénieux (AsIII), monométhylarsinique (MMAA) et diméthylarsinique (DMAA) (d'après O'Neill, 1995).

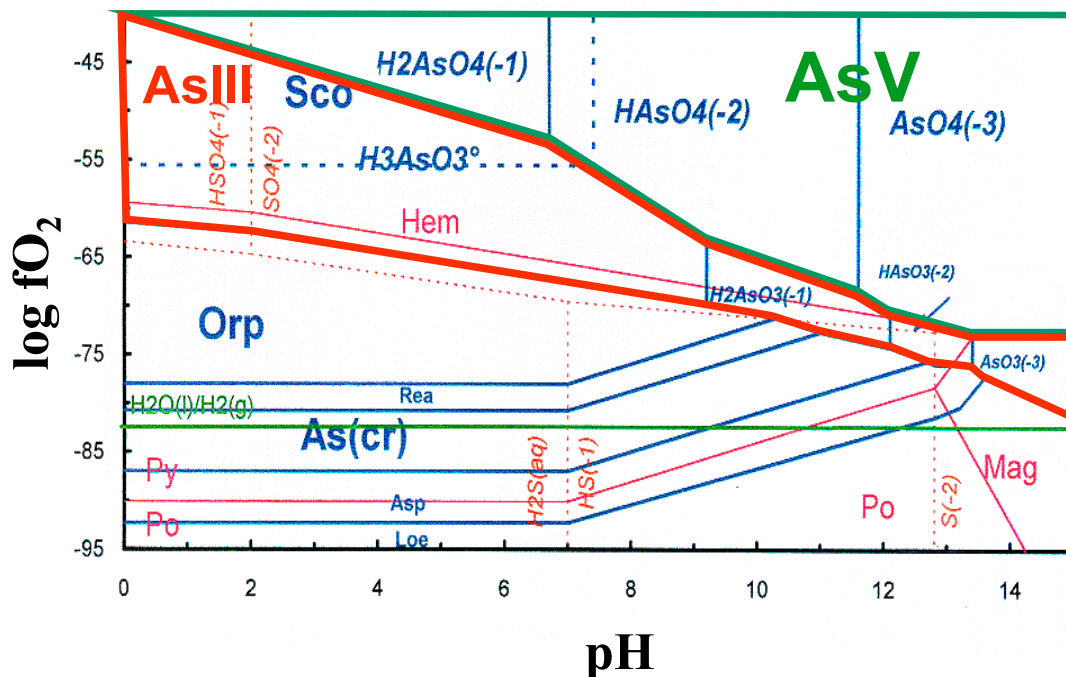
Les formes organiques (arsenic au degré d'oxydation V) sont moins toxiques que les formes inorganiques. Dans les formes inorganiques, As(V) est moins toxique que As(III).

c) Diagramme pH/ $f\text{O}_2$

Le diagramme présenté (fig. 3) donne une bonne image des équilibres des espèces de l'arsenic. La dissociation des solides sera surtout contrôlée par l'espèce aqueuse ($\text{H}_3\text{AsO}_3\text{aq}$) qui limite la stabilité des solides, jusque pour des pH de l'ordre de 8. La présence de claudétite/arsénolite n'est pas représentée sur ce diagramme, car les activités en arsenic nécessaires à cet équilibre, en vertu de la réaction $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})$, sont exagérées pour un milieu naturel : $10^{-0,8}$.

Dans un milieu oxydant, la mobilité de l'arsenic doit être considérée comme très facile. Mais, comme le montre le diagramme de phase sur lequel nous avons projeté le système Fe-S, cette dernière sera limitée par les hydroxydes de fer qui piégeront l'arsenic dans les colloïdes précipités. Ces derniers seront susceptibles d'intégrer le métalloïde dans leur structure au moment de leur cristallisation.

Remarquons en outre, qu'un minéral stable, pour des pH acides à neutres et des milieux oxydants, peut aussi contrôler les concentrations en arsenic du milieu naturel la scorodite $\text{FeAsO}_4(\text{s})$.



Clés : Asp, arsénopyrite ; As(cr), arsenic natif ; Rea, réalgar ; Orp, orpiment ; Sco, scorodite ; Po, pyrrhotite ; Py, pyrite ; Hem, hématite ; Mag, magnétite ; les espèces aqueuses sont en italiques.

Fig. 3 - Diagramme pH/ fO_2 de l'arsenic pour le système S-H-O-As-Fe. Les calculs sont faits pour des activités égales à 10^{-3} pour As_{total} , 10^{-1} pour Cl_{total} et 10^{-2} pour S_{total} .

d) Cycle de l'arsenic

L'arsenic peut subir bon nombre de réactions d'oxydation et de réduction de type chimique et/ou microbologique (fig. 4). Il est donc important de caractériser finement un matériau donné (cendres de pyrite...) et de définir ses conditions de mise en œuvre en scénario, afin de dégager les processus majeurs régissant le piégeage de l'arsenic.

e) Mécanismes de piégeage

Les processus chimiques d'adsorption/désorption et précipitation/dissolution contrôlent largement la mobilité de l'arsenic dans les eaux et les sols, ainsi que les processus microbiologiques décrits plus en détail dans la partie suivante. Ces processus sont influencés par des variations de pH, de redox, de chimie de la solution (force ionique, présence d'anions compétiteurs...), de la nature, du degré d'oxydation des éléments piégés. Les caractéristiques des matériaux adsorbants sont également à prendre en compte : surface spécifique, point de charge nulle (si adsorption non spécifique due à des attractions électrostatiques) ou encore les changements structuraux du solide (par exemple cristallisation d'oxyhydroxydes de fer hydratés peu cristallisés). D'une façon générale, la lixiviation de l'arsenic est limitée par les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, par les argiles et par la matière organique ou les complexes organominéraux. Seuls, quelques travaux concernant les minéraux du fer se rapprochant des cendres de pyrite grillées sont détaillés ci-dessous.

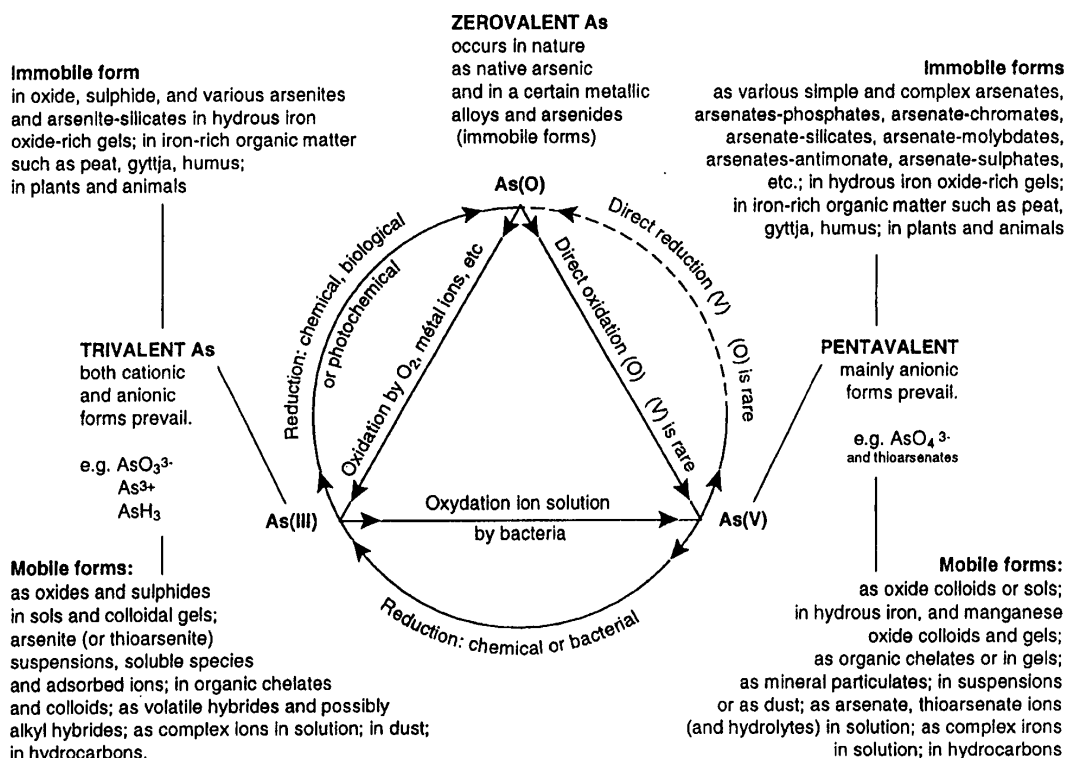


Fig. 4 - Cycle général des principales transformations de l'arsenic dans la nature (Boyle et Jonasson, 1973).

Les minéraux du fer, présents dans la matrice minérale des sols sous forme d'oxydes et d'hydroxydes, jouent un rôle prépondérant quant à la fixation d'éléments traces comme l'arsenic. Cette capacité de piégeage est liée à leur grande réactivité vis-à-vis des cations, mais aussi des anions et aux larges surfaces spécifiques développées (jusqu'à 600 m²/g pour la ferrihydrite). Les mécanismes principaux correspondant à l'adsorption spécifique par complexation de surface et à la coprécipitation (précipitation simultanée).

De nombreuses études sont référencées dans la littérature et notamment l'adsorption de As(III) et As(V) à température ambiante sur la ferrihydrite-2L, oxyhydroxyde mal cristallisé type étudiées par Pierce *et al.* (1982), Fuller *et al.* (1993), Wilkie *et al.* (1996) et Raven *et al.* (1998). À pH et température contrôlés, As(V) s'adsorbe plus que As(III), avec en fonction du pH (4-9) des variations assez faibles pour As(III) et plus grandes pour As(V). Les phénomènes d'adsorption/désorption de l'arsenic sur les oxydes de fer, cette fois cristallisés (goethite, hématite), ont été un peu étudiés en relation avec l'étude des sols ; par contre, de nombreuses études concernent le piégeage des phosphates présentant une structure proche de l'oxyanion As(V).

Fuller *et al.* (1993) ont comparé des expériences d'adsorption et de coprécipitation de As(V) avec les oxydes de fer. Dans le cas de la coprécipitation, le piégeage de As est doublé (max 0,7 mol As / mol Fe), du fait d'un nombre de sites disponibles plus grand. L'étude de la cinétique (pendant 750 h) a mis également en évidence que la cristallisation (mise en ordre à longue distance des atomes) du solide peu cristallisé (ordre à courte distance) se traduit par un relargage de As dans le temps. Ce relargage

est moindre pour des rapports As/Fe croissants correspondant à des taux de cristallisation plus faible de la ferrihydrite.

Dans le même ordre d'idée, Paige *et al.* (1997) ont montré que l'arsenic freine la capacité de dissolution de la ferrihydrite. La ferrihydrite pure est totalement dissoute en 12 h à pH 1,3 (acide oxalique) et $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, alors que la dissolution se compte en jours, voire en dizaine de jours lorsque le fer est coprécipité en présence de As(V) (5-50 %). De même, la microscopie électronique à transmission a permis de mettre en évidence que la cristallisation de la ferrihydrite est limitée lors de la coprécipitation PO_4/FeIII quand le rapport P/Fe est grand (He, 1996).

Bowell (1994) a étudié l'adsorption de AsIII, AsV ainsi que celles des acides arséniés substitués par un ou deux groupes méthyl (MMAA, DMAA) sur des oxydes et oxyhydroxydes cristallisés. Les isothermes d'adsorption de As (10^{-6}M) sur des échantillons d'hématite, goethite et lépidocrocite à 26 g/L (extraits de sols et purifiés), ont été déterminées dans l'intervalle pH2-12. En dessous de pH7, l'adsorption décroît dans l'ordre $\text{AsV} > \text{DMAA} = \text{MMAA} > \text{AsIII}$ et $\text{AsV} > \text{AsIII} > \text{DMAA} = \text{MMAA}$ au-dessus. L'adsorption entre les oxydes décroît selon goethite > lépidocrocite > hématite. La comparaison avec des oxydes de fer peu cristallisés montre un pourcentage nettement plus fort de fixation de l'arsenic sur ces derniers, en accord avec des surfaces spécifiques plus élevées.

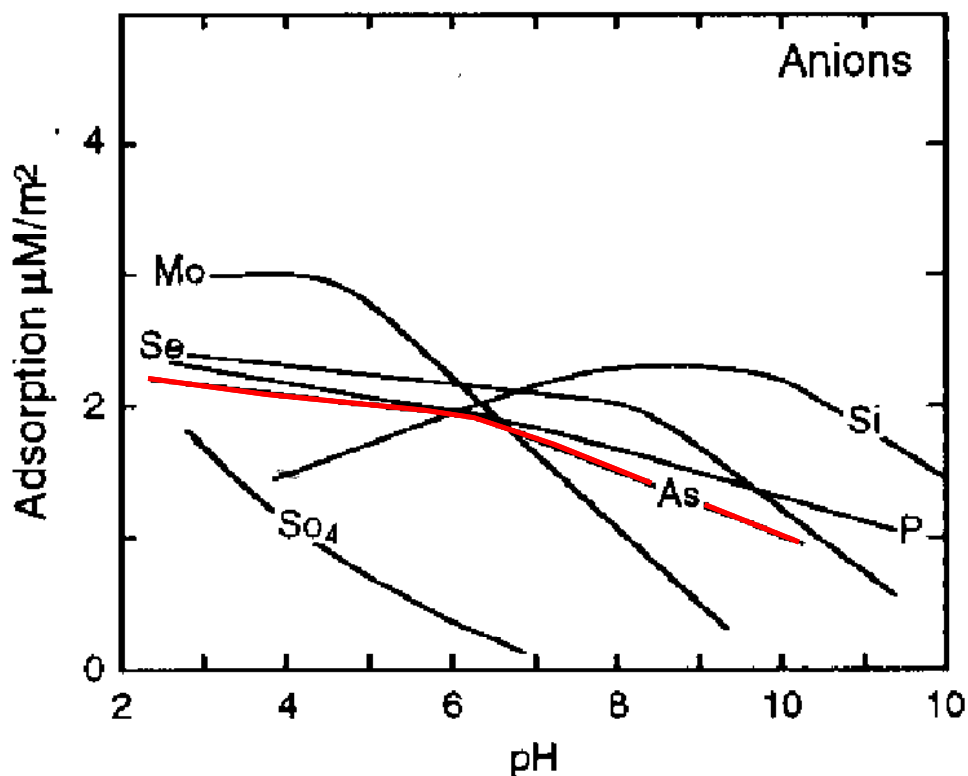


Fig. 5 - Isothermes d'adsorption d'anions (en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) sur la goethite en fonction du pH (Thornber et Taylor, 1992).

L'adsorption de AsV (125 $\mu\text{g}/\text{L}$) sur des solutions à 1 g/L d'hématite a été étudiée par Van der Hoek *et al.* (1994). Les isothermes d'adsorption présentent la même évolution

que celles des oxydes amorphes : adsorption d'environ 100 % dans l'intervalle pH2-8 suivi d'une décroissance forte et ceci pour des temps de mise en équilibre de 2 h à 1 semaine.

L'adsorption des phosphates augmente quand Al est substitué pour partie à Fe dans la goethite (Ruan, 1996).

Contrairement aux métaux divalents pour lesquels le processus d'adsorption par les oxydes de fer est favorisé par les pH élevés, domaine où la goethite est chargée négativement les oxyanions (fig. 5) tels que arsénates sont très fortement fixés par la goethite à des pH acide et jusqu'à pH 8, domaine dans lequel la goethite a un excès de charges positives.

Ainsi, de ce qui précède, on fera ressortir la forte propension qu'a As à être fixé par les oxydes et hydroxydes de fer dans une gamme de pH très large. C'est un processus de stabilisation de As envisageable. Il faut aussi remarquer que la fixation d'As par les hydroxydes d'aluminium et les argiles est possible. Ces phases constituent dans le milieu naturel des pièges moins efficaces que les hydroxydes de fer.

2.1.3. Biogéochimie de As, Fe, S

Cette partie précise, à travers les données de la littérature, l'importance des micro-organismes sur les processus d'oxydo-réduction des couples As(III)/As(V), mais aussi Fe(II)/Fe(III), et les formes du soufre de S(-II) à S(+VI). Des populations et souches bactériennes, sélectionnées au BRGM par rapport à la thématique arsenic, sont décrites, et une méthodologie d'étude applicable aux cendres de pyrites grillées est proposée.

Dans la relation du monde du vivant avec celui des métaux et métalloïdes, ces derniers sont d'abord perçus en tant qu'oligo-éléments utiles à faible concentration et inhibiteurs à fortes doses. Cependant, leur rôle en tant que substrat de croissance principal pour certains micro-organismes a progressivement été reconnu : les bactéries participent de façon active aux cycles du fer, de l'uranium, de l'arsenic, du sélénium...

Certains micro-organismes peuvent utiliser les réactions d'oxydo-réduction des métaux ou métalloïdes dans leur métabolisme énergétique. Les espèces métalliques peuvent être oxydées par les bactéries : elles sont alors utilisées en tant que donneurs d'électrons. Sous d'autres formes ou dans d'autres conditions, le métal peut jouer le rôle d'accepteur terminal d'électrons. Il s'agit alors d'un processus dit de « respiration » ou réduction dissimilatrice.

Les quelques définitions suivantes faciliteront la lecture de l'ensemble du paragraphe :

- **autotrophe**, les bactéries autotrophes peuvent fixer le CO₂, elles n'ont pas besoin d'une source de carbone organique ;
- **hétérotrophe**, les bactéries hétérotrophes ont besoin d'une source de carbone organique ;
- **chimiotrophe**, les bactéries chimiotrophes tirent leur énergie d'une oxydation chimique (par opposition aux **phototrophes** qui tirent leur énergie de la lumière) ;

- **lithotrophe**, les bactéries lithotrophes sont des chimiotrophes qui oxydent des composés inorganiques pour obtenir de l'énergie (par opposition aux **organotrophes** qui soutirent de l'énergie de l'oxydation de composés organiques) ;
- **réduction dissimilatrice**, il s'agit d'une réaction de réduction qui est couplée à la croissance des bactéries. La réduction dissimilatrice d'une substance par un organisme signifie que cet organisme se sert de la substance dans son cycle de « respiration ». On dit aussi que la substance est utilisée en tant qu'accepteur final d'électrons dans le processus de respiration ;
- **aérobie**, métabolisme se déroulant en présence d'oxygène, généralement lorsque le milieu est saturé en oxygène ;
- **anaérobie**, métabolisme se déroulant en absence d'oxygène.

a) Oxydation et réduction bactérienne de l'arsenic

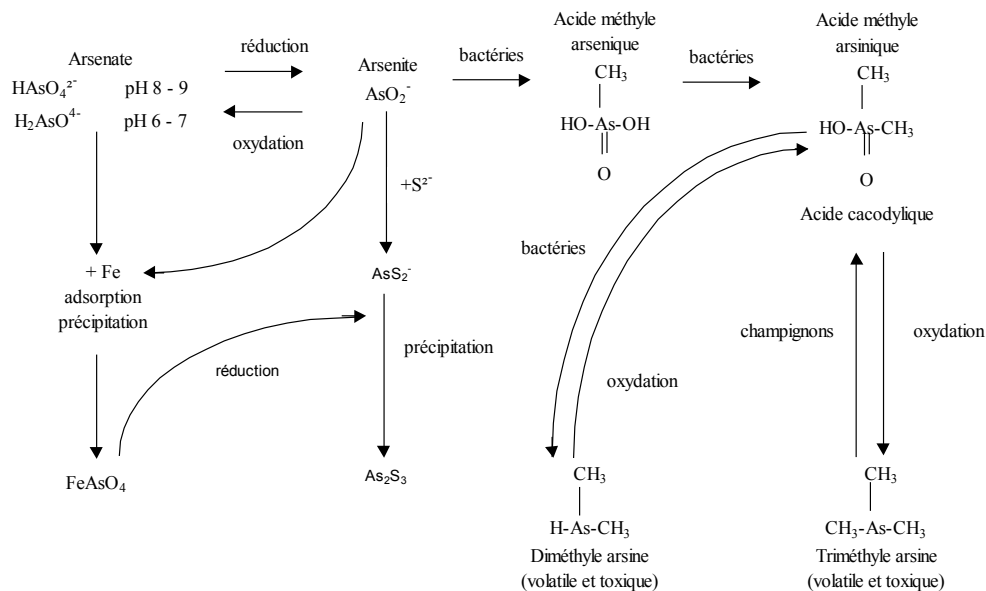
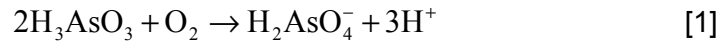


Fig. 6 - Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans le sol (d'après Bhumbla et Keefer, 1994).

Il existe une interconnexion étroite entre mécanismes abiotiques et phénomènes biologiques, tel que le montre la figure 6. Les réactions d'oxydation, de réduction, d'adsorption, de dissolution, de précipitation et de volatilisation de l'arsenic se produisent couramment dans les sols. Certaines de ces réactions sont associées aux microorganismes bactériens et fongiques (Bhumbla et Keefer, 1994). Contrairement à ce que l'on pourrait penser, les sols pollués par l'arsenic ne contiennent pas plus de bactéries résistantes à l'arsenic que les sols non contaminés. Une pression de sélection, exercée par d'autres métaux toxiques comme le plomb, semble favoriser l'apparition de phénomènes de résistance à d'autres ions inorganiques comme l'arsenic, le chromate, le cadmium et le mercure (Pacheco *et al.*, 1995 ; Roane et Kellogg, 1996).

Oxydation hétérotrophe : les bactéries oxydent l'As(III) en As(V) en présence d'une source de carbone organique nécessaire à leur croissance. Pour certaines de ces

bactéries, l'oxydation de l'arsenic est considérée comme un mécanisme de détoxification (équation 1).



Des microorganismes bactériens résistant à de hautes teneurs en arsenic, capables d'oxyder l'arsénite [As(III)] en un composé moins toxique, l'arsénate [As(V)] ont été identifiés dès 1918, en Afrique du Sud, dans des bacs destinés à la désinfection du bétail. On peut aussi citer l'exemple d'une souche bactérienne *Alcaligenes faecalis*, isolée d'eaux usées, capable d'oxyder l'arsénite en arsénate (Phillips et Taylor, 1976). Cette dernière n'utilise pas l'énergie potentiellement disponible résultant de l'oxydation de l'arsénite pour sa croissance.

En 1954, Turner et Legge (*in* Phillips et Taylor, 1976) découvrent que l'oxydation de l'arsénite est liée à la synthèse d'une enzyme soluble, qu'ils nomment *arsénite deshydrogénase*. Cette enzyme est inductible (c'est-à-dire que sa synthèse est stimulée en présence d'arsenic) et son activité semble couplée au transport des électrons jusqu'à l'oxygène. Les bactéries étudiées par ces auteurs étaient des organismes hétérotrophes (*Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*).

D'autres bactéries, comme une souche d'*Alcaligenes* isolée du sol, sont capables d'utiliser l'énergie produite lors de l'oxydation de l'As(III) en As(V) pour leur croissance en présence d'une source de carbone organique (Osborne et Ehrlich, 1976). Actuellement, l'oxydation de l'arsenic (III) en arsenic (V) a été prouvée pour plus de 15 souches bactériennes (Hamsch *et al.*, 1995). L'oxydation de l'As(III) en As(V) est couplée à la croissance des microorganismes présents dans les eaux de nappe. Une concentration en oxygène dissous égale à 0,9 mg.L⁻¹ est suffisante pour que les bactéries oxydent 35 µg.L⁻¹ d'As(III). A titre de comparaison, la solubilité de O₂ à 10 °C dans l'eau à 1bar est de 54 mg.L⁻¹.

Oxydation autotrophe : les micro-organismes autotrophes sont capables de se développer en utilisant l'arsénite comme donneur d'électron, l'oxygène comme accepteur d'électron et le CO₂ (ou le HCO₃⁻) comme source de carbone. Le premier microorganisme chimio-autotrophe oxydant l'As(III) en As(V) a été isolé des effluents provenant d'une mine d'or (Ilyaletdinov et Abdrashitova, 1979). Cette bactérie, *Pseudomonas arsenoxidans*, se développe sur un milieu minéral contenant 1,3 g.L⁻¹ d'arsénite avec un temps de génération de l'ordre de 2 jours. Une souche bactérienne chimiolithoautotrophe, NT-26, capable d'oxyder l'arsénite en arsénate a aussi été isolée d'un résidu issu d'une mine d'or du territoire Nord australien (Santini *et al.*, 2000). Elle serait apparentée à la branche des *Agrobacterium/Rhizobium* de la famille des α-Protéobactéries (analyse des séquences d'ADN ribosomal 16S). En présence de 5 mM d'arsénite dans le milieu minéral, le temps de génération de la souche est de 7,6 heures.

Réaction de réduction dissimilatrice de l'arsenic (respiration de l'As(V)) : certaines bactéries réduisent l'As(V) au cours d'un mécanisme d'excrétion de l'arsenic, qui leur permet de résister à cet élément. Cependant, ce mécanisme est relativement peu significatif dans l'environnement par rapport à la réduction dissimilatrice de l'As(V). La réduction dissimilatrice (couplée au métabolisme de croissance de l'arsénate) est réalisée par des bactéries endogènes aux sédiments marins et d'eau douce, ce qui

prouve la distribution très large de ce type de métabolisme. Les bactéries sont capables d'utiliser l'As(V) comme accepteur d'électrons en présence d'une source de carbone comme le lactate (équation 2) :



La réduction de l'As(V) en As(III) a aussi été observée au niveau de la zone de transition aérobie-anaérobie dans les sédiments des lacs et dans les sols (Dowdle *et al.*, 1996). Les donneurs d'électrons suivants accélèrent la réduction de l'arsenic par les sédiments : l'hydrogène moléculaire, le lactate, le glucose et l'acétate dans une moindre mesure. La réduction de As(V) est réalisée préférentiellement par rapport à celle du sulfate. Par contre, lorsque NO_3^- est présent, il est utilisé préférentiellement à l'As(V).

| Espèce | Environnement | Donneurs d'électrons | Accepteurs d'électrons |
|--|--------------------------------|---|---|
| <i>C. arsenatis</i> ^a | Effluent minier (Or) | Acétate | As(V), NO_3^- |
| <i>D. auripigmentum</i> ^b | Upper Mystic Lake, MA, USA | H_2 , H_2 + acétate, lactate, pyruvate, butyrate, malate, éthanol, glycérol | As(V), SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, fumarate |
| <i>B. selenitireducens</i> ^c | Mono Lake, CA, USA | Lactate, pyruvate | Se(IV), As(V), fumarate, NO_3^- , NO_2^- , triméthylamine oxyde, faible O_2 |
| <i>B. arsenicoselenatis</i> ^d | Mono Lake, CA, USA | Lactate, malate | Se(IV), As(V), fumarate, Fe(III), NO_3^- |
| <i>S. arsenophilus</i> ^e | Eaux usées d'Aberjona, MA, USA | Lactate, pyruvate, H_2 + acétate | As(V), NO_3^- , NO_2^- , faible O_2 |
| <i>S. barnesii</i> ^f | Massie Slough, NV, USA | Lactate, pyruvate, H_2 + acétate | Se(VI), NO_3^- , NO_2^- , As(V), Fe(III), fumarate, S(O), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, faible O_2 |
| <i>Desulfitobacterium</i> sp. Souche GBFH ^g | Lake Cœur d'Alene, USA | Formate | As(V), Fe(III), Se(VI), Mn(IV), S^0 , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, fumarate, MnO_2 |

^a (Macy *et al.*, 1996) ; ^b (Newman *et al.*, 1997) ; ^{c, d} (Oremland *et al.*, 1994) ; ^e (Ahmann *et al.*, 1994) ; ^f (Lavermann *et al.*, 1995) ; ^g (Niggemeyer *et al.*, 2001).

Tabl. 4 - Diversité des bactéries respirant l'arsénate (d'après Stolz et Oremland, 1999).

Une dizaine de micro-organismes respirant l'arsénate ont été isolés d'environnement contaminés aux USA et en Australie (Ahmann *et al.*, 1994 ; Oremland *et al.*, 1994 ; Laverman *et al.*, 1995 ; Macy *et al.*, 1996 ; Newman *et al.*, 1997) (tabl. 1). Il s'agit de *Sulfurospirillum arsenophilus* (MIT-13) isolée à partir d'un sédiment d'eau douce contaminé par de l'arsenic (Ahmann *et al.*, 1994), *Sulfurospirillum barnesii* (SES-3) (Laverman *et al.*, 1995), *Chrysiogenes arsenatis* isolée d'un effluent provenant d'une mine d'or (Macy *et al.*, 1996). Ces souches bactériennes sont capables de réduire l'arsénate, en présence de lactate et/ou d'acétate, en conditions anaérobies. Certaines souches bactériennes comme SES-3 sont également capables d'utiliser le thiosulfate, le soufre élémentaire, le fer ferrique, le nitrite, le fumarate, le Mn(IV), et le triméthylamine N-oxyde comme accepteurs d'électrons. D'autres bactéries sont

microaérophiles, c'est-à-dire qu'elles sont capables de se développer en présence de faibles teneurs en oxygène (Oremland *et al.*, 1994).

La souche bactérienne identifiée comme *Desulfotomaculum auripigmentum* précipite de l'arsenic trisulfure (As_2S_3). La précipitation de l' As_2S_3 résulte de la réduction de l'As(V) en As(III) et du S(VI) en S(II) (Newman *et al.*, 1997), lorsque les concentrations en As(III) et en S(II) atteignent 1 mM. *Bacillus arsenicoselenatis* et *Bacillus selenitireducens* sont deux espèces bactériennes, isolées d'un lac alcalin (pH = 9,8) et hypersalin (salinité = 90 g.L⁻¹), possédant la capacité de respirer le sélénium et l'arsénate (Switzer Blum *et al.*, 1998). Ces deux espèces bactériennes sont capables de coupler l'oxydation du lactate avec la réduction de l'As(V) et dans une moindre mesure la réduction du Fe(III).

L'arsénate et/ou son produit, l'As(III), sont des inhibiteurs potentiels des 3 processus anaérobies suivants : la dénitrification, la sulfato-réduction et la méthanogénèse. En présence d'acétate, la méthanogénèse est inhibée par 2,5 mM d'As(V). Cependant, la méthanogénèse et la sulfato-réduction sont inhibés à plus faible concentration en As(V) (< 2 mM) que la dénitrification (Dowdle *et al.*, 1996).

b) Oxydation et réduction bactérienne du fer

Oxydation : le cycle biogéochimique du fer a été très tôt et largement étudié. En 1947, Colmer et Hinkle isolent *Thiobacillus ferrooxidans* d'un exhaure minier acide. Par la suite, d'autres bactéries capables de tirer leur énergie de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique en milieu acide ont été identifiées : *Leptospirillum ferrooxidans* (Markosyan, 1972), *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (Golovacehva et Karavaïko, 1978). Ces organismes jouent un rôle clef dans la dissolution des sulfures, conduisant à la génération d'eaux acides et à la mobilisation de nombreux métaux et métalloïdes. Dans ce milieu oxydant et acide, l'oxydation du fer est intimement liée à celle du soufre par les genres *Thiobacillus* et *Sulfobacillus* (Goebel et Stackebrandt, 1995). Une telle imbrication des cycles du soufre, du fer et des autres métaux sera retrouvée en conditions réductrices.

En milieu non acide (pH proche de la neutralité), d'autres organismes sont capables de tirer leur énergie de l'oxydation du fer, bien que les conditions thermodynamiques soient moins favorables. En effet, à pH neutre, le fer ferreux est rapidement oxydé par l'oxygène en conditions abiotiques. *Gallionella ferruginea* est capable de se développer en conditions chimio-autotrophes, en utilisant l'oxydation du fer comme source d'énergie (Hallbeck et Pedersen, 1990). Un autre genre couramment rencontré dans ce type de biotope est *Leptotrix*. Cet organisme filamenteux hétérotrophe oxyde le fer et le manganèse qui précipitent et se déposent sur son enveloppe. Il s'agit de réactions d'oxydation enzymatiques (Corstjens *et al.*, 1992) se déroulant sur l'enveloppe cellulaire. Le bénéfice tiré par les bactéries de ces réactions d'oxydation n'est pas encore connu. L'apport d'un substrat organique est nécessaire pour leur croissance, mais il pourrait s'agir d'une source d'énergie complémentaire.

Réduction : la réduction dissimilatrice du fer par les micro-organismes correspond à l'utilisation du fer comme accepteur d'électrons en conditions de respiration anaérobie (Lovley, 1991). Une dissimilation nette de Fe(III) s'accompagne obligatoirement de l'oxydation complète de la matière organique utilisée jusqu'au stade CO₂. L'absence de matière organique assimilable empêche les bactéries de se développer car elles sont

pour la plupart hétérotrophes (ne pouvant utiliser que des sources de carbone organique). L'oxydation porte sur de l'hydrogène, des acides organiques (acides formique, acétique, propionique... et leurs homologues, linéaires ou ramifiés, supérieurs) et de nombreux composés aromatiques issus de la décomposition de matériaux végétaux. La nature et l'abondance de matière organique sont deux facteurs de régulation très importants dans la réduction bactérienne du fer.

Les bactéries responsables de la réduction dissimilatrice du fer se développent généralement à pH neutre (Johnson, 1991 ; Bousserhine, 1995). Néanmoins, des réducteurs en milieu acide (Johnson *et al.*, 1993) ont également été isolés. Les bactéries ferri-réductrices neutrophiles peuvent être organisées en trois groupes dont le premier est le plus représenté : les fermentaires, les non fermentaires et les sulfato-réductrices. La réduction du fer constitue une étape secondaire mineure dans leur métabolisme. En effet, plusieurs études ont montré que moins de 5 % d'équivalents réducteurs sont transférés au fer (Lovley, 1991). Même si les voies de réduction bactérienne du fer, développées au cours de la fermentation ne sont pas encore bien définies, quelques études ont montré que les bactéries modifient leur métabolisme en présence de fer. Dans tous les cas, ce changement est énergétiquement favorable pour les bactéries et la fermentation constitue la voie productrice d'énergie (Jones et Woods, 1986 *in* Bousserhine, 1995).

c) Oxydation et réduction bactérienne du soufre

Le soufre existe dans la biosphère sous plusieurs états d'oxydation, depuis le soufre hexavalent (sulfate et ses dérivés) jusqu'au soufre réduit (-II) sous forme de sulfure. Les bactéries ont un rôle important dans les processus de transformation des différentes formes du soufre. Outre son rôle structurel dans les organismes vivants (incorporation dans les protéines et dans d'autres bio-molécules), le soufre est utilisé comme source d'énergie ou comme accepteur d'électrons par de nombreux micro-organismes.

Oxydation : les bactéries chimiotrophes incolores utilisent le transfert des électrons depuis les composés soufrés jusqu'à l'oxygène ou le nitrate comme source d'énergie. L'oxydation des composés réduits du soufre (sulfures, thiosulfate, soufre élémentaire...) en sulfate acidifie le milieu (production d'acide sulfurique). Il existe des bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles (*Thiomonas* sp., *Thiobacillus thioparus*, *T. neapolitanus*, *T. novellus*, *T. denitrificans*), et des acidophiles qui prennent le relais pour l'oxydation des composés réduits du soufre lorsque le milieu devient trop acide (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *A. caldus*, *Sulfobacillus* sp...) (Collinet-Latil, 1989). Des organismes thermophiles extrêmes du genre *Sulfolobus* (Brierley, 1973), présents dans les sources chaudes volcaniques, sont capables d'oxyder le soufre à des températures de l'ordre de 70-80 °C. Ces bactéries peuvent toutes fixer le CO₂, mais certains utilisent également des substrats carbonés organiques. Elles jouent un rôle clef dans le processus d'oxydation des sulfures métalliques (pyrite, arsénopyrite, chalcopyrite...) conduisant à l'acidification des eaux de drainage de mines ou de carrières, et des eaux percolant à travers les tas de stériles miniers. Ces eaux acides se chargent en métaux (fer, cuivre, arsenic, zinc...) et génèrent des problèmes environnementaux sévères. Les bactéries, appartenant aux genres *Acidithiobacillus* et *Sulfolobus*, font partie des populations bactériennes utilisées pour extraire les métaux des minerais sulfurés par biolixiviation (Goebel and Stackebrandt, 1994 ; Foucher *et al.*, 2001).

Des bactéries filamenteuses aérobies se développent dans les lacs, les cours d'eau ou les eaux marines proches d'une source continue de sulfure dissous (HS^-). Ces organismes appartenant à divers genres (*Thiothrix*, *Beggiatoa*, *Thiospira*, *Achromatium*...) contiennent des réserves de soufre sous forme de granules de soufre élémentaires.

L'oxydation du soufre en conditions anaérobies est réalisée par des bactéries photosynthétiques (Pringault *et al.*, 1998 ; Guyoneau *et al.*, 1998). Elles oxydent l' H_2S , le soufre élémentaire et le thiosulfate. Elles sont photosynthétiques mais ne produisent pas d'oxygène : la réaction d'oxydation de l' H_2S en S^0 remplace celle d'oxydation d' H_2O en O_2 qui est réalisée par les organismes photosynthétiques aérobies. Il existe deux grands groupes de bactéries photosynthétiques sulfo-oxydantes : les bactéries rouges (Chromatiaceae) qui accumulent du S^0 intracellulaire, et les bactéries vertes (Chlorobiaceae) qui excrètent du S^0 . Dans certaines conditions, les bactéries rouges ou vertes peuvent se développer massivement, colorant en rouge ou en vert les eaux stagnantes.

Réduction : dans ce processus, sulfate, soufre élémentaire ou thiosulfate sont utilisés comme accepteurs terminaux d'électrons en conditions anaérobies par divers micro-organismes. Ces bactéries produisent du sulfure d'hydrogène, qui fait précipiter très efficacement de nombreux métaux ou métalloïdes : Pb, Cu, Cd, Zn, Hg, Ni, Co, Fe, As... Des procédés utilisant les Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR) ont été développés pour le traitement d'effluents miniers ou industriels chargés en métaux (Rowley *et al.*, 1997 ; De Vegt *et al.*, 1997 ; Foucher *et al.*, 2001). Jusqu'aux travaux de l'équipe du Pr. Pfenning (1981) seuls deux genres de bactéries sulfato-réductrices étaient connus : *Desulfovibrio* et *Desulfotomaculum*. Ces deux genres ont fait l'objet de nombreuses études physiologiques et biochimiques. Depuis, de nombreux nouveaux genres de BSR ont été découverts (Widdel et Pfenning, 1981) : il existe en fait une grande variété de bactéries respirant le sulfate, qui peuvent oxyder un grand nombre de composés carbonés jusqu'au stade final du CO_2 . De plus, la diversité des formes (cocci, bâtonnets plus ou moins allongés, bactéries filamenteuses) indique que ces bactéries sulfato-réductrices n'ont pas de parenté phylogénique étroite, la réduction dissimilatrice du sulfate étant partagée par des genres bactériens très éloignés les uns des autres. Pour le développement de procédés, cette diversité est providentielle. Il a été possible de sélectionner des souches ou populations de BSR utilisant des substrats peu onéreux (éthanol, acétate...) qui seront dégradés jusqu'au stade CO_2 . Toutes les BSR peuvent utiliser l'hydrogène comme source d'énergie, mais elles ont besoin d'une source de carbone organique.

Le thiosulfate et le soufre élémentaire peuvent être utilisés comme accepteurs terminaux d'électrons par des bactéries qui ne réduisent pas forcément le sulfate (Roden et Lovley, 1993 ; Ravot *et al.*, 1999). *Geobacter metallireducens* est une bactérie soufre-réductrice également capable d'utiliser certains métaux comme accepteurs terminaux d'électrons (Lovley *et al.*, 1993).

d) Souches bactériennes isolées au BRGM

Une population chimiolithoautotrophe As(III)-oxydante a été sélectionnée par le BRGM à partir d'échantillons prélevés sur le site d'une ancienne mine d'or (Saint-Yrieix, France). De cette population, a pu être isolée une souche bactérienne apparentée au

genre *Thiomonas*. Il s'agit d'une nouvelle espèce car le pourcentage de divergence entre la séquence d'ADN 16 S de cette souche est de 5,9 % par rapport à la souche la plus proche, *Thiomonas Ynys 3*. La population CAsO₁ est capable d'oxyder l'arsénite jusqu'à une concentration de 1 000 mg.L⁻¹ d'As(III) en condition autotrophe, c'est-à-dire qu'elle utilise l'oxygène comme accepteur d'électron, l'arsénite comme donneur d'électron et le CO₂ gazeux comme source de carbone.

Une seconde souche bactérienne, cette fois hétérotrophe, capable de réduire l'arsénate en condition anaérobie a été isolée du même site minier. Cette souche est apparentée au genre *Bacillus* d'après la comparaison de sa séquence d'ADN 16S avec celles disponibles dans les banques de séquences d'ADN 16S. Elle est capable de réduire jusqu'à 1 000 mg.L⁻¹ d'arsénate en présence de lactate et d'acétate comme source de carbone et sous atmosphère CO₂.

e) Conclusion sur l'influence potentielle des micro-organismes dans l'environnement « pyrites grillées » et méthodologie d'étude proposée

Des micro-organismes sont susceptibles de catalyser diverses réactions dans un environnement de stockage des pyrites grillées :

- en milieu oxydant, oxydation de sulfures résiduels avec libération d'acide et de métaux dissous (processus défavorable), oxydation du fer ferreux en fer ferrique, de l'As(III) en As(V) (processus favorable) ;
- en milieu réducteur, réduction du sulfate en sulfure avec précipitation des métaux (processus favorable), réduction du fer ferrique en fer ferreux, réduction de l'As(V) en As(III) (processus défavorable).

Ce rapide aperçu montre l'impact des bactéries sur les cycles de l'arsenic, du fer et du soufre. Dans le cadre de l'étude sur les cendres de pyrite grillées, une approche expérimentale peut être envisagée avec pour but d'apprécier les effets de l'activité biologique endogène sur la mobilisation de l'arsenic selon la méthodologie suivante.

Une présence de micro-organismes réduisant l'arsenic peut être recherchée parmi la microflore colonisatrice des cendres de pyrites grillées, en plaçant le matériau (cendres de pyrites grillées) dans des réacteurs anaérobies contenant un milieu de culture favorable au développement de l'activité As-réductrice microbienne. Les expérimentations seraient réalisées en milieu réducteur pour différentes valeurs de pH. De plus, l'influence des conditions rédox du milieu serait testée en menant les expérimentations en milieu plus ou moins oxydant. Elle permettrait d'établir des courbes expérimentales sur les effets du milieu sur la croissance des populations et d'en déduire des données sur la cinétique du développement des colonies. Les réacteurs seraient instrumentés pour un suivi de l'évolution des paramètres physico-chimiques (pH et potentiel rédox). Des prélèvements ponctuels seraient réalisés, afin de suivre les concentrations en arsenic par spectrométrie d'adsorption atomique et la croissance des micro-organismes.

À partir de cette analyse, une généralisation serait faite sur les effets potentiels de l'activité biologique endogène des sols.

2.2. ANALYSE DES RETOURS D'EXPERIENCE

Cette partie liste un certain nombre de retours d'expériences avec pour objectifs de déterminer une typologie des gisements de déchets/sols pollués et une attention particulière est portée à ceux associés aux cendres de pyrites grillées contenant de l'arsenic. Ce chapitre est aussi consacré à une lecture critique de l'expérience industrielle dans le domaine de la gestion des déchets/sols pollués contenant de l'arsenic. En effet, de nombreux procédés industriels, par exemple l'extraction métallurgique mais aussi la synthèse organique, génèrent des quantités plus ou moins importantes de résidus/déchets contenant de l'arsenic qu'il est nécessaire de gérer.

2.2.1. Production et applications industrielles

La production métallique (exploitation minière et extraction par fusion), ainsi que les diverses applications industrielles et agricoles de l'arsenic, sont les sources anthropiques principales responsables de son accumulation dans l'environnement.

La principale source anthropique (50 à 60 % de l'émission globale totale) est l'extraction par fusion des métaux tels que le plomb, le cuivre, l'or, soit sous forme d'émissions gazeuses, soit sous forme de déchets solides. Les déchets issus de l'exploitation minière sont riches en arsenic ; leur altération météorique peut mener à la contamination des sols et nappes avoisinantes.

a) Production de l'arsenic

L'arsenic est produit essentiellement sous trois formes (Bisson *et al.*, 2000) :

- Le trioxyde d'arsenic ou anhydride arsénieux (As_2O_3) qui est le composé commercialement le plus important (97 % de la production d'arsenic). Sa production globale a été estimée à 43 000 t en 1997, la Chine représentant le plus grand producteur du monde (15 000 t) et la France produisant environ 7 000 t par an. Ce composé est obtenu à partir de minerais ou à partir de cendres volantes formées lors de la calcination de minerais de cuivre, de plomb ou de cobalt. Les poussières résiduelles de ces métallurgies peuvent contenir jusqu'à 30 % d' As_2O_3 . Ces particules de trioxyde d'arsenic sont recueillies et purifiées par grillage en présence de pyrite ou de galène.
- Le métalloïde arsenic est produit soit par pyrolyse de l'arsénopyrite ($FeSAs$), soit par grillage de sulfure puis réduction de l'oxyde formé par le carbone, soit par réduction du trioxyde d'arsenic par le carbone.
- Le pentoxyde d'arsenic ou anhydride arsénique (As_2O_5) est obtenu par action d'un agent oxydant tel que l'acide nitrique sur le trioxyde d'arsenic.

b) Applications industrielles

Le trioxyde d'arsenic est un produit de base pour la fabrication de nombreux composés d'arsenic. Il est également utilisé comme intermédiaire chimique dans la fabrication d'herbicides, de raticides, de fongicides et d'insecticides. Cependant, cette dernière application a diminué au profit des pesticides organochlorés et organophosphorés qui sont considérés comme moins dangereux. On estime que 70 % de la production mondiale d'arsenic est utilisée pour le traitement du bois, 22 % pour la préparation de produits chimiques à usage agricole, le reste entrant dans la composition de certains

verres, produits pharmaceutiques et alliages non ferreux. Néanmoins, les applications agricoles restent la source majoritaire de rejet en arsenic dans l'atmosphère aux USA et dans les pays en voie de développement. En France dans les années 90, seulement deux composés pouvaient être utilisés comme produits phytosanitaires : l'arsénite de sodium $[\text{NaAsO}_2]$ en tant qu'insecticide et fongicide pour la vigne et le diméthylarséniate de soude $[(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{ONa}]$ pour lutter contre les fourmis. Le trioxyde d'arsenic est d'autre part utilisé pour la production d'arsenic « métal » et en tannerie pour la conservation des peaux.

Le pentoxyde d'arsenic sert d'intermédiaire chimique pour la fabrication d'arséniates. Il est également utilisé pour la fabrication d'herbicides et est employé comme défoliant (pour faciliter la récolte du coton).

Parmi les autres applications industrielles ou agricoles de l'arsenic et de ses composés minéraux, citons :

- le traitement du bois (arséniate de cuivre chromaté (ACC) et arséniate de cuivre ammoniacé (ACA)) ;
- les batteries électriques pour améliorer la résistance à la corrosion électrique (alliage Pb-Sb-As) ;
- les semi-conducteurs (arséniure de gallium GaAs ou arséniure d'indium InAs pour doper le silicium ou le germanium) ;
- les agents décolorants dans l'industrie du verre : l'arsenic agit par complexation de Fe^{2+} et Mn^{2+} et élimine ainsi les couleurs verdâtres du fer et violettes du manganèse ;
- comme piège de l'oxygène dans les verres avec production d'arsénolite $[\text{As}_2\text{O}_3]$,
- les pigments de peinture (en association avec le cuivre : $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) ;
- des solutions d'arsénite ou d'arséniate servent de catalyseur pour l'épuration de gaz de synthèse, tels que l'ammoniac (par exemple, le procédé Vetrocoke pour éliminer le CO_2) ;
- les alliages avec Pb (pour améliorer la fusibilité des plombs de chasse).

2.2.2. Typologie des gisements

a) Sites contaminés

La plupart des industries minières exploitent et traitent des minéralisations sulfurées et laissent en fin de procédé des quantités considérables de rejets. Ces rejets, qui contiennent fréquemment de la pyrite, sont facilement oxydables et souvent porteurs d'arsenic.

L'arsenic est un des principaux contaminants des gisements de plomb, de cuivre, et surtout d'or. En France, les minerais, qui ont été exploités, se situent dans les départements de l'Aude (site de Salsigne où le minerai a été exploité pour sa teneur en or, en bismuth et en plomb), la Creuse, la Haute-Vienne, le Maine-et-Loire (gisement de la Bellière), la Mayenne (gisement de la Lucette), les Pyrénées-Orientales, les Vosges et la Corse où le gisement de Matra se signalait par son réalgar et son orpiment.

L'industrie devrait produire dans les années à venir des quantités de plus en plus importantes de déchets arséniés par l'exploitation grandissante d'autres minerais tels que ceux à base d'or de basse qualité associé à de l'arsénopyrite ou des minerais de nickel à hautes teneurs en arsenic.

Par ailleurs, l'industrialisation des pays en voie de développement contribuera certainement à l'augmentation globale des quantités en arsenic générées à gérer.

b) Spéciation de l'arsenic

La forme de l'arsenic, dans les déchets et sols pollués, dépend de la minéralogie du minerai initial et des procédés d'extraction ou de traitement utilisés. Les formes prédominantes sont les formes sulfurées qui se rencontrent dans les déchets issus des procédés de séparation par gravité et flottation, et les formes ferriques ou autres arsénates de métaux sont rencontrés dans les déchets hydrométallurgiques. L'oxyde d'arsenic est également une forme commune de déchet issu des procédés pyrométallurgiques (Mitchell et Potter, 1999).

L'arsenic peut être incorporé dans de nombreux minéraux (Juillot *et al.*, 1999). Par exemple, sur les dépôts de sulfures d'arsenic et sur de nombreux déchets issus de l'exploitation minière, la formation de scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été observée (Foster *et al.*, 1998). La substitution de SO_4 par As(V) dans la structure de la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) a également été suggérée (Foster *et al.*, 1998).

Certains auteurs ont observé la précipitation naturelle de hoernesite ($\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dans des sols contaminés (Voigt *et al.*, 1996) et d'autres la formation d'oxydes Fe-As et de phosphates d'arsenic dans des sols contaminés par les procédés de fusion (Davies *et al.*, 1996).

2.2.3. Gestion des déchets et sols pollués à l'arsenic

L'érosion et le lessivage des roches sont les principales sources de pollution des eaux potables en arsenic. C'est pourquoi la recherche s'est fortement développée dans le traitement des eaux pour l'élimination de l'arsenic présent (eaux de lessivage des roches naturelles, mais également eaux de percolation de déchets arséniés). Les principales techniques d'élimination (souvent efficaces quand l'arsenic est sous son état pentavalent) sont l'adsorption sur charbon ou alumine actifs et la précipitation ou l'adsorption par des hydroxydes métalliques, dont l'un des plus efficaces semble être le fer.

Le traitement des eaux ne fait pas l'objet de cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux cas des déchets et sols pollués à l'arsenic dont une revue de leur gestion est proposée.

De par sa chimie complexe, l'arsenic est un élément difficile à traiter. La plupart des technologies de traitement développées pour les déchets dangereux se révèlent inopérantes pour les déchets contaminés à l'arsenic, notamment (Leist *et al.*, 2000) :

- l'incinération est impossible à cause de la volatilisation des composés contenant l'arsenic ;

- la récupération de l'arsenic a peu d'intérêts économiques à cause du tonnage de plus en plus limité d'utilisation de cet élément ;
- l'efficacité des traitements est différente selon la spéciation de l'arsenic, et la plupart des auteurs suggèrent l'immobilisation de l'arsenic sous sa forme la plus oxydée.

En ce qui concerne les rejets issus des industries minières, le stockage sous eau ou sous une couverture étanche à l'eau et à l'oxygène sont les deux techniques les plus communes de gestion de ces résidus.

a) Récupération de l'arsenic à partir des déchets

Bien que la récupération de l'arsenic à partir des déchets arséniés soit techniquement possible, la quantité d'arsenic qui serait générée dépasse largement le marché potentiel.

En effet, le marché de réutilisation de l'arsenic est limité, sauf quand l'arsenic est d'une grande pureté. La production d'agents de conservation du bois, tels que l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) et l'arséniate de cuivre ammoniacé (ACA) constitue l'un des deux secteurs d'activité où la demande en oxyde d'arsenic (III) a augmenté (l'arsenic devant dans ce cas être pur à 95 %).

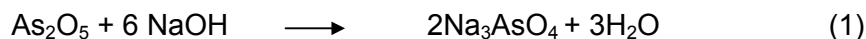
Le deuxième secteur d'activité ayant connu une augmentation de sa demande en arsenic (l'arsenic devant dans ce cas être pur à 99,99 %) est l'industrie électronique pour la fabrication de matériaux semi-conducteurs.

Les autres domaines d'utilisation de l'arsenic, tels que la production chimique pour l'agriculture, connaissent une demande décroissante en arsenic.

Malgré tout, l'extraction de l'arsenic à partir de déchets arséniés reste un sujet d'étude.

Par exemple, des déchets issus de la technologie Vetrocoke (procédé d'épuration du CO₂ à l'aide de K₂CO₃ où le trioxyde d'arsenic As₂O₃ étant utilisé comme catalyseur) qui contenaient environ 13 % en masse d'arsenic ont été traités (étude aux échelles laboratoire et pilote). Le process se décline en deux phases (Edita *et al.*, 1999) :

1) Extraction de l'arsenic à l'aide d'une solution de soude,



l'As (III) formé (2) est oxydé en As(V) à l'aide d'eau oxygénée,



La solution résultante présente alors des concentrations en As de l'ordre de 20 g/l et le résidu comporte une teneur en As de l'ordre de 7 % en masse. Cette teneur en As semble non mobilisable : au contact d'une solution acide (pH = 3), la concentration en arsenic dans la solution en équilibre ne dépasse pas 0,1 mg/l.

2) **Cristallisation** de la soude est de nouveau ajoutée à la solution pour cristalliser de l'arséniate de sodium qui peut alors être récupéré et séché. Ce produit contient environ 20 % d'As.

- 3) **Traitement** de la solution, la solution (qui contient environ 8 mg/l d'As) est traitée par carbonatation (à l'aide de CO₂) et évaporation jusqu'à obtenir un mélange de carbonates de potassium et de sodium et d'arséniate de sodium. Le résidu séché contient environ 3 % d'As et ce mélange de sels peut être utilisé dans l'industrie du verre comme matière première secondaire.

Ce procédé possède l'avantage d'aboutir à un produit commercialisable. En l'absence de marché, la stabilisation/solidification (également testée sur ce même déchet) reste la solution la plus économique pour traiter le déchet.

b) Stabilisation/solidification

Il s'agit essentiellement de procédés de stabilisation/solidification suivis de mise en décharge contrôlée de ces déchets stabilisés, alors dits ultimes.

De nombreux procédés de fixation de l'arsenic ont été testés, notamment en utilisant différentes additions de ciment, chaux, fer, silicates, cendres volantes, laitiers de haut fourneau, fumées de silice, polymères...

Il faut noter que l'efficacité d'un traitement est grandement dépendante du déchet traité et notamment de la spéciation de l'arsenic (et non exclusivement de la quantité d'arsenic présent dans le déchet).

De plus, les différents essais de lixiviation utilisés pour l'évaluation sont difficilement comparables, ce qui rend difficile une généralisation des conclusions.

Néanmoins, le fer, la chaux et le ciment (ciment seul ou ciment et chaux ou ciment et fer) semblent être les ajouts nécessaires pour la stabilisation/solidification de déchets arséniés (Dutré *et al.*, 1998).

En ce qui concerne le ciment, l'utilisation de la qualité Portland (CPA) est la plus répandue. Cependant, une étude portant sur la stabilisation/solidification de stériles miniers arséno-sulfurés (Picquet *et al.*, 1995) recommande l'utilisation de ciment au laitier de haut fourneau (CLK) à cause de ses propriétés physiques (moins de porosité) et chimiques (résistant aux ions sulfates) plus adaptées au déchet traité.

La teneur en portlandite semble déterminante vis-à-vis de la rétention de l'arsenic, car la dissolution de ce composé s'accompagne de la précipitation de phases arséniées permettant l'immobilisation de l'arsenic oxydé.

Par ailleurs, une étude portant sur l'influence du ciment utilisé sur le comportement à la lixiviation de déchets solidifiés contenant de l'arsenic (Dutré *et al.*, 1997) a montré que la présence de CaO dans la formulation réduit le relargage d'arsenic et qu'un arsénite de calcium (CaHAsO₃) se forme dans le lixiviat.

L'efficacité de l'utilisation du fer est dépendante des états d'oxydation du fer et de l'arsenic. Le fer (II) semble préféré au fer (III) à cause de son efficacité pour une plus grande gamme de formulations et sur du plus long terme. En ce qui concerne l'arsenic, la forme (III) est la plus mobilisable. Certains auteurs suggèrent donc d'oxyder préalablement l'arsenic (III) en arsenic (V) (par addition de peroxyde d'hydrogène H₂O₂

par exemple). Plus le ratio Fe(II)/As(V) est élevé (supérieur à 6), plus le procédé de stabilisation/solidification est efficace (Leist *et al.*, 2000).

Enfin, des auteurs ont montré que l'oxydation du déchet par H_2O_2 avant le procédé de stabilisation/solidification favorisait la rétention de l'arsenic en diminuant d'un facteur 10 les flux d'arsenic émis pour un même essai de lixiviation (Vandecasteele *et al.*, 2002).

c) SMITE : une alternative à la stabilisation/solidification

SMITE (Synthetic Mineral Immobilisation Technology) est un procédé comprenant un prétraitement du déchet qui consiste à précipiter ou convertir les métaux sous une forme non volatile, puis d'ajouter les agents chimiques appropriés pour former l'assemblage minéral synthétique final (White and Toor, 1996).

Ce procédé a été utilisé sur des déchets contenant de l'oxyde d'arsenic qui a ainsi été converti en un minéral de type apatite $Ca_5(AsO_4)_3F$, supposé être la forme la moins soluble des composés contenant de l'arsenic selon White and Toor (1996). Cette affirmation semble discutable. Van Weert et Droppert (1994) considèrent la scorodite $[FeAsO_4 \cdot 2H_2O]$ comme étant la forme la plus stable. En revanche, Twidell *et al.* (1994) font remarquer que la stabilité à long terme de ce dernier composé n'est pas connue et considèrent le chloroarséniate de plomb [mimetite : $Pb_5(AsO_4)Cl$] comme étant la forme la plus stable et la plus appropriée pour du stockage à long terme.

Selon les données des auteurs de ce nouveau traitement, son coût serait 5 à 10 fois moins cher que les procédés de stabilisation/solidification utilisant du ciment.

d) Production d'arséniates de fer stables

Les arséniates de fer sont générés par la solubilisation des espèces arséniées (en général l'oxyde d'arsenic) suivie de leur conversion à l'aide de solutions de nitrate (ou sulfate) de fer en trois types d'arséniates de fer selon la température de synthèse et le ratio Fe/As (Swash and Monhemius, 1994) :

- la scorodite cristalline ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) formée à des températures inférieures à 180 °C et un ratio Fe/As inférieur à 1,5 ;
- un nouveau composé désigné Type 1 : $Fe(HAsO_4)_3 \cdot zH_2O$ formé à un ratio Fe/As supérieur à 1,5 ;
- un autre composé désigné Type 2 : $Fe_4(AsO_4)_3(OH)_x(SO_4)_y$ formé à des températures supérieures à 180 °C et un ratio Fe/As inférieur à 1,5.

L'ordre de stabilité de ces composés est le suivant :

Type 2 = Scorodite > Ferrihydrite arséniée > Type 1.

e) Incorporation dans des silicates

Une alternative à la formation de phases minérales de faible solubilité est l'incorporation de l'arsenic dans des scories silicatées. Une étude (Machingawuta and Broadbent, 1994) a démontré qu'environ 10 % en masse d'arsenic peuvent être incorporés dans des scories « vitreuses » silicatées (système $CaO - SiO_2 - Fe_xO_y - Al_2O_3$). L'arsenic sous forme As_2O_3 est incorporé dans le système à 1 400 °C en conditions moyennement oxydantes ($\log p_{O_2} = -6,4$).

Un très faible relargage en arsenic a été observé à l'issue des essais de lixiviation pratiqués (*maximum availability test* selon le protocole hollandais NVN 2508).

f) Bio-oxydation

Dans le site minier abandonné de Carnoules (Gard), des chercheurs de l'université de Montpellier (Leblanc *et al.*, 1996) ont découvert, dans un ruisseau d'eaux acides (pH 2,5-3,5) de très fortes teneurs en arsenic (100-300 mg/l) et des dépôts bactériens de type stromatolitique⁶ extrêmement riches en arsenic (9 à 20 %). Ces chercheurs ont étudié le développement des colonies bactériennes *in situ* et *in vitro* et ont montré que des bactéries du type *Thiobacillus* et du type *Leptothrix* étaient responsables de la précipitation en abondance d'arséniate ferrique. Des bactéries comme *Thiobacillus ferrooxidans* catalysent les réactions d'oxydation des sulfures de fer et sont, par exemple, utilisées industriellement pour récupérer les métaux dans les minerais pauvres (lixiviation bactérienne).

Le rôle des bactéries sur la précipitation des arsénates de fer a été étudié au laboratoire en mesurant la quantité d'arsenic précipitée par les différentes souches bactériennes, à partir de l'arsenic présent sous forme soluble dans l'eau acide ; ces résultats ont été comparés à ce qui précipite en l'absence de bactéries (échantillon témoin d'eau stérile). Cette expérience, suivie sur plusieurs semaines, a montré que deux des souches bactériennes permettaient la précipitation de 80 % de l'arsenic, alors que sans bactéries, seulement 25 % de l'arsenic précipitait. Les bactéries favorisent donc l'oxydation de l'arsenic et la précipitation d'arséniate.

2.2.4. Exemples de sites industriels pollués par de l'arsenic

Le traitement des sites et sols pollués est devenu un problème environnemental majeur. L'action du ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement conduit dans ce domaine une politique dont les grands axes sont : la prévention des pollutions futures, la diffusion des connaissances sur les risques potentiels liés à des sites anciennement exploités, et enfin le traitement des sites pollués en fonction de l'usage auquel ils sont destinés. Un effort de recensement a été mené dans ce domaine depuis quelques années : le tableau de bord des 3 000 sites qui nécessitent une action des responsables, en raison de leur impact potentiel ou effectif sur la qualité de l'environnement, est diffusé au sein d'une base de données dénommée BASOL actualisée tous les trois mois. D'autre part, 300 000 anciens sites industriels, dont il faut conserver la mémoire, sont en cours de recensement par le BRGM dans une seconde base de données dénommée BASIAS. Cette base couvre aujourd'hui 40 % du territoire national et doit être achevée en 2005. BASOL et BASIAS sont consultables gratuitement sur internet (<http://basol.environnement.gouv.fr> ; <http://basias.brgm.fr>).

Quelques exemples de sites majeurs pollués par l'arsenic (tabl. 5) sont décrits ci-dessous plus en détail.

⁶ Dépôts dus à des algues bleues (cyanophycées)

| Localisation | Propriétaires | Activité | Traitements effectués |
|-------------------------------------|--|--|---|
| Salsigne (11) | SEPS, MOS et SNC LASTOURS | Ancien site de traitement par pyrométallurgie et par cyanuration de minerais aurifères | - Evacuation et reconditionnement des déchets. |
| Auzon (43) | Plusieurs propriétaires | Ancien site de fabrication de pesticides | - Evacuation des produits dans des mines de sel en Allemagne. - Stockage des terres polluées en Classe I. |
| Saint-Yrieix-la-Perche (87) | CHENI | Ancienne mine d'or | |
| L'Estaque (13) | METALEUROP | Grillage de résidus arsénieux | - Confinement sur site des déchets. - Mise sous cocon étanche d'un crassier interne. - Drainage des eaux de ruissellement et traitement par osmoseur. |
| Budelière (23) | Société minière et métallurgique du Châtelet | Ancienne mine d'or | - Reconditionnement des déchets. |
| Saint-Sébastien d'Aigrefeuille (30) | Mairie de Saint-Sébastien d'Aigrefeuille | Ancienne installation de traitement de minerais de plomb et de zinc (stériles de flottation) | - Confinement sur site des déchets. |
| Istres (13) | SAN (Syndicat d'Agglomération Nouvelle) | Ancien site de fabrication d'engrais | - Stockage de déchets en Classes I et II. - Traitement physico-chimique des déchets. - Recyclage des vieux produits en usine du groupe. - Traitement thermique et confinement des terres polluées. - Recyclage en sidérurgie des pyrites après broyage, criblage et reclassement granulométrique. |
| Saint-Peray (07) | Société GAILLARD-RONDINO | Activité de traitement de bois | - Evacuation des déchets. - Rabattement et dépollution de la nappe. - Traitement biologique, confinement et stabilisation des terres polluées. |
| Andrézieux-Bouthéon (42) | FRANCE BOIS IMPREGNES S.A. | Activité de traitement de bois | |
| Pierrefitte-Nestlas / Soulom (65) | HYDRO AGRI-FRANCE | Ancienne usine de fabrication d'explosifs | - Confinement sur site des déchets. |

Tabl. 5 - Quelques sites pollués par l'arsenic.

a) Salsigne

• Description du site

Le site de Salsigne est un ancien site de traitement par pyrométallurgie et par cyanuration de minerais aurifères contenant notamment des minéraux arséniés dont majoritairement de l'arsénopyrite.

Le risque de pollution est principalement lié à la présence d'arsenic dans les stocks de déchets divers sur le site (poussières issues du traitement des fumées de l'ancienne pyrométallurgie, stériles de traitement des minerais, boues des anciennes lagunes de traitement des eaux, etc.).

L'expertise des dépôts d'arsénites-arséniates de chaux, situés sur le site (POLDEN, 1996), a confirmé de très fortes teneurs en arsenic (environ 15 à 20 % de la masse sèche) et en soufre total (1 à 7 % de la masse sèche). De plus, la stabilité relative de l'arsenic semble menacée, en particulier pour la couche supérieure, en raison du lessivage de la chaux (garante du maintien du pH élevé) par les eaux de pluie. Ce phénomène est susceptible d'être amplifié à la surface des dépôts par la carbonatation des déchets par le CO₂ atmosphérique consommant le calcium et libérant l'arsenic.

- **Travaux réalisés ou envisagés**

L'ADEME est chargée de la mission générale de mise en sécurité, de surveillance et de dépollution de l'ensemble du site. Des études et des travaux sont en cours de réalisation. Les déchets se trouvent à l'intérieur des bâtiments ou à ciel ouvert. Pour les déchets les plus toxiques, trois possibilités se présentent : les centres de stockage des résidus ultimes, le stockage en mine ou la valorisation. Les solutions retenues dépendront des critères d'acceptation des sites et des coûts. Une première évaluation montre que l'ensemble de la réhabilitation du site de Salsigne s'élèverait à 30 millions d'euros (soit environ 200 millions de francs).

b) Auzon

- **Description du site**

À partir du grillage du minerai d'arsenic exploité dans le secteur d'Auzon (Haute-Loire), la Compagnie minière métallurgique a fabriqué à l'usine d'Auzon des pesticides. Des résidus de grillage ont servi de remblai pour constituer la plate-forme de l'usine. L'activité fut créée en 1903 et s'est arrêtée en 1949, mais la commercialisation des produits s'est poursuivie jusqu'en 1969. Le sol est constitué par les alluvions argileuses de l'Allier et de l'Auzon, surmontées de résidus arséniés de l'exploitation.

La mise en place de piézomètres provisoires et le suivi de la qualité des eaux de la nappe effectué à ce jour, ont mis en évidence une pollution importante du site en arsenic.

- **Travaux réalisés ou envisagés**

Différents travaux ont déjà été conduits sur ce site, en particulier par l'ANRED (1985, 1986), le BRGM (1985 et 2000) et le CNRSSP (Matera, 1998 a,b et Matera, 2001). Ils ont eu pour intérêt l'étude de la pollution du site et de son impact sur la population, notamment au travers de la consommation en eau potable et par contact direct avec le sol. D'autre part, un projet R&D piloté par le CNRSSP (programmation 2000-2002) est en cours de réalisation.

Une étude de la pollution de l'eau et des sols a été confiée au BRGM qui propose des solutions chiffrées de réhabilitation et de suivi de la qualité des eaux souterraines, grâce à l'implantation d'un réseau piézométrique de contrôle et d'alerte par transmission en continu.

c) Saint-Yrieix-la-Perche

• Description du site

La mine d'or de Chéni (usine des Farges, Limousin, France) est particulièrement concernée par le relargage d'arsenic, et ceci dans une région présentant un fond géochimique élevé (120 ppm dans les sols, Chéry et Gateau, 1998). Les conséquences naturelles de l'exploitation au XX^e siècle de minerais d'or, par amalgamation et cyanuration sur le site de l'ancienne usine des Farges, se traduit par un terril d'un matériau fin (< 74 µm), de couleur jaune, de 30 m de haut et d'environ 600 000 t riches en arsenic (6 000 ppm). Ces stériles contiennent 80 % de quartz, des aluminosilicates et des sulfures (pyrite, arsénopyrite). Le site couvre, en amont hydraulique de la rivière Isle, une surface d'environ 7,5 ha. Il est constitué d'un tas ainsi que de trois terrasses de rétention séparées par deux digues. Au fil des ans, le stérile s'est accumulé sur ces terrasses sur plusieurs mètres d'épaisseur.

• Travaux réalisés ou envisagés

Un confinement du site a été réalisé en 2000 et un suivi de la qualité des eaux est réalisé régulièrement.

Ce site a été étudié par l'université de Limoges (Roussel, 1998) et par le BRGM du point de vue hydrogéochimique (Lansart, 1983 ; Azaroual *et al.*, 2001 ; Bodénan *et al.*, 2001), mais aussi microbiologique (Dictor *et al.*, 2001a, b).

Le suivi hydrogéochimique a montré des eaux contrastées de pH (3,2 à 7,6) et de Eh (0 à 800 mV). Ces contrastes chimiques se traduisent au niveau des rapports As(III)/As(V), Fe(II)/Fe(III) et S(IV)/S(VI) dont les variations se corrèlent à celles du pH et du Eh. Les eaux les plus riches en arsenic sont localisées à la base du tas principal. L'arsenic dissous y est principalement présent sous forme réduite. La plupart des eaux sont sous-saturées par rapport au gypse et à la calcite, excepté celles qui présentent des valeurs de pH supérieures ou égales à 7. L'analyse biogéochimique des stériles a, quant à elle, permis d'identifier deux populations bactériennes spécifiques du site. La première (CasO1), est une population autotrophe capable d'oxyder As(III). La seconde (CasR1), est une population anaérobie hétérotrophe capable de réduire l'arsenic. L'ensemble des données hydrogéochimiques a été intégré dans une approche de modélisation couplée chimie-transport, destinée à simuler le transfert réactif de l'arsenic à l'échelle du site.

Les processus de piégeage chimique de l'arsenic par les oxydes de fer et les phénomènes d'oxydation de As(III) en As(V) moins soluble par des bactéries présentes sur le site limitent le transfert vers la rivière d'espèces arséniées solubles. Le transport particulière de l'arsenic a été peu étudié, mais la finesse du matériau arsénié ne peut écarter ce mode de transport.

d) L'Estaque

• Description du site

Sur le site de l'Estaque (près de Marseille), l'activité industrielle a démarré en 1883 par la production d'acide sulfurique, puis la production métallique à partir de sulfures

métalliques et de smaltite [(Co, Ni)As₃], puis le site a été utilisé pour la production d'arséniate de plomb et de calcium pour enfin être exclusivement dédié à la production d'As₂O₃ à partir d'arsénopyrite et de pyrite (ceci jusqu'à nos jours).

Ce site a fait l'objet d'une étude minéralogique et géochimique par un laboratoire de l'université Paris 6 (Juillot *et al.*, 1999). Elle a révélé que l'arsenic est présent dans des phases secondaires de type arséniate de calcium (CaHAsO₄ plus ou moins hydraté) et arséniate de Ca-Mg [(Ca,Mg)₃(AsO₄)₂.6H₂O].

En effet, l'arsenic provient des dépôts de déchets (contenant pyrite, arsénopyrite, As₂O₃ et hématite), il est transporté par le ruissellement des eaux météoriques sous les formes dissoutes H₂AsO₄⁻ et HAsO₄²⁻ et particulaires As₂O₃ et scorodite. C'est l'interaction des eaux de ruissellement avec le calcaire qui conduit à la précipitation des arsénates de Ca et de Ca-Mg.

• Travaux réalisés ou envisagés

Des premiers travaux significatifs de réhabilitation ont été mis en œuvre :

- la mise sous cocon de dépôts localisés dans un vallon (dit du Soufre) ;
- le traitement d'un teruil interne ;
- le traitement d'un talus en bordure d'une route ;
- le traitement des déchets en dépôt dans une ancienne carrière (dite Grise) ;
- le démantèlement d'un ancien atelier désaffecté avec séparation des résidus et concrétions présents contre les murs.

Des travaux récents de traitement par « venting » de sous-sols imprégnés de matières organiques sont en voie d'achèvement. Les travaux de préparation du stockage/confinement mentionnés ci-dessus sont en cours.

e) Le Châtelet

• Description du site

De 1905 à 1995, la mine d'or du Châtelet (Creuse) a produit environ 585 000 t de minerai contenant plus de 15 t d'or. Le site minier, les bâtiments et les haldes (300 000 m³) occupent une surface d'environ 5 ha. Elles sont constituées de résidus de l'exploitation et du traitement du minerai contenant à teneurs variables de l'arsenic et des cyanures.

• Travaux réalisés ou envisagés

La réhabilitation du site a été confiée à l'ADEME. Les travaux vont consister à :

- détruire les bâtiments,
- construire une digue pour éviter l'érosion des haldes,
- traiter les déchets les plus concentrés (le stockage sur place semble être la solution la moins coûteuse),
- confiner les haldes.

Les 500 000 t de déchets à ciel ouvert seront recouverts par une structure d'étanchéité et de drainage pour éviter les infiltrations d'eau et un transfert d'arsenic vers la rivière et la nappe phréatique. Un réaménagement paysagé est également prévu.

f) Saint-Sébastien-d'Aigrefeuille

• Description du site

Le site de Saint-Sébastien-d'Aigrefeuille (30) correspond à une accumulation de sables et de boues riches en sulfures (pyrite arséniée et galène) provenant de résidus de flottation pour l'extraction du plomb et du zinc avant pyrométallurgie.

Le dépôt de 500 000 m³ environ est constitué au milieu et en travers de la partie amont du bassin versant du ruisseau Reigous sur l'emplacement d'une ancienne source. Un filet d'eau pollué surgit à la base en aval du dépôt qui fonctionne comme un réacteur hydrogéochimique « naturel » produisant des eaux acides, sulfatées et riches en métaux par oxydation des sulfures. Cette « source » forme le Reigous qui s'écoule en aval du dépôt sur 1,5 km dans une zone rocheuse non occupée, avant de rejoindre la rivière Amous qui est elle-même afférente au Gardon d'Anduze 5 km plus loin.

Les eaux de percolation qui s'écoulent actuellement en aval du dépôt sont très acides (pH 2,7 à 3,7) et relativement chargées en fer (800 à 1 600 mg/l), en arsenic (80 à 300 mg/l) en zinc (7 à 25 mg/l), en plomb (5 mg/l), et en cadmium.

Des phénomènes d'épuration naturelle permettent une très nette diminution de la concentration en arsenic tout au long des 2 kilomètres du ruisseau issu du dépôt (cf. 2.2.4. - f) bio-oxydation). Le Reigous reçoit également des eaux acides et chargées en métaux en provenance du gisement métallique situé à l'ouest. Le Reigous traverse aussi des zones constituées par des sables provenant probablement d'anciens dépôts miniers. Au-delà de la confluence avec l'Amous, il y a une dilution très importante et précipitation spectaculaire du fer (hydroxyde ferrique) avec coloration rouge des eaux. L'impact des eaux du Reigous sur l'Amous est visible (quasi absence de vie piscicole - concentrations en arsenic et en plomb supérieures aux normes de potabilité).

• Travaux réalisés ou envisagés

Depuis plusieurs années, des études ont été menées *in situ* sur les eaux de percolation par l'École des mines d'Alès et l'université de Montpellier, en vue de mettre au point un procédé de traitement biologique de ce type d'effluents. En particulier, un programme d'étude européen PIRAMID, avec l'université de Montpellier, étudie le traitement passif des eaux acides minières (bio-oxydation bactérienne ou « terres humides »).

Par ailleurs, un programme d'étude des interactions toxiques/populations aquatiques (bactéries, algues) a été présélectionné et est en cours d'examen (CNRS).

La DRIRE a demandé à l'INERIS d'assister la commune de Saint-Sébastien-d'Aigrefeuille pour la rédaction d'un cahier des charges en vue d'un appel d'offres pour les études suivantes :

- étude détaillée des circulations d'eau autour du dépôt ;

- diagnostic sur la stabilité du dépôt ;
- évaluation détaillée des risques pour la santé ;
- recherche de procédés de traitement des eaux de percolation et de piégeage des particules ;
- avant-projet sommaire de réhabilitation du site.

g) Istres

• Description du site

Le site d'Istres dans les Bouches-du-Rhône, l'un des plus anciens sites industriels de la région (depuis le début du XIX^e siècle), est aujourd'hui complètement réhabilité. Spécialisé dans la fabrication des engrais, ce site a cessé toute activité en 1988.

Les études de diagnostic de site, prescrites par arrêté préfectoral, ont permis d'évaluer la qualité du sol (présence de pyrites avec des métaux lourds dont l'arsenic) et son impact sur le sous-sol avec un suivi de la qualité des eaux souterraines. La réhabilitation a été prescrite par différents arrêtés préfectoraux après audit préalable du projet par le BRGM.

• Travaux réalisés ou envisagés

Les travaux ont principalement consisté en deux opérations originales :

- recyclage en sidérurgie, à Fos, de 14 000 m³ de pyrites, riches en fer, récupérées sur le site ;
- aménagement d'un stockage dédié au confinement de 6 000 m³ de terres présentant une concentration résiduelle en arsenic. Cet aménagement d'une emprise au sol de plus de 2 000 m² et de forme arrondie, atteignant 5 m de haut, réalisé par Hydro-agri, avec l'appui technique d'ANTEA, a été conçu et vérifié pour prévenir toute pollution du sous-sol.

Le coût des opérations de réhabilitation de ce site a été de 1,8 M€ environ (soit 12 MF).

h) Saint-Peray

• Description du site

Le site de Saint-Peray se trouve à 85 km au sud de Lyon. Le sol et la nappe phréatique de ce terrain industriel en exploitation sont pollués par de la créosote, des sels de cuivre, de chrome et d'arsenic provenant de l'activité de traitement de bois en autoclaves.

• Travaux réalisés ou envisagés

Les terres polluées par la créosote ont été traitées par un procédé de biodégradation, les travaux sont terminés depuis 1999.

Les terres polluées par les sels (de cuivre, de chrome et d'arsenic) ont également été traitées, mais par stabilisation/solidification. Les travaux se sont terminés en février 2000. Les terres sont stockées sur le site et surveillées. La nappe également surveillée n'a montré jusqu'à présent aucun indice de pollution.

i) Andrézieux

• Description du site

Sur le site d'Andrézieux-Boutheon (42), une société exploite depuis 1925 une unité de traitement de bois. Le traitement consiste à injecter sous pression en autoclave de la créosote ou des sels de cuivre, chrome, arsenic. 19 000 m³ de bois sont traités annuellement. La surface polluée est de 5 000 m².

Les zones sous les autoclaves et d'égouttage des bois traités sont polluées par : des hydrocarbures (3 800 mg/kg), des H.A.P. (3 700 mg/kg), de l'arsenic (590 mg/kg), du chrome (760 mg/kg), du cuivre (4 100 mg/kg) (valeurs maximales mesurées).

La pollution des eaux souterraines reste confinée sous le site ; on trouve à proximité des autoclaves : du phénol (107 mg/l), des hydrocarbures (5,5 mg/l), des H.A.P. (550 µg/l), de l'arsenic (450 µg/l), du bore (11,1 mg/l).

• Travaux réalisés ou envisagés

Selon le projet de réhabilitation en cours (traitement par désorption thermique, stabilisation, et lixiviation *in situ*), environ 60 000 t de terres sont à traiter sur ce site de 10 ha. La désorption thermique des terres créosotées a permis le traitement d'environ 28 000 t. Environ 10 000 t de terres traitées sont d'ores et déjà déposées dans une alvéole. Le traitement par lixiviation *in situ* a commencé et permet de traiter environ 7 à 8 m³ par heure.

j) Pierrefitte

• Description du site

Sur cet ancien site industriel (usine de fabrication d'explosifs datant de 1915), l'exploitation de deux usines a généré la mise en terre de déchets liés aux fabrications d'ammoniac et de phosphore dans des zones de stockage.

Le procédé « Vetrocoke » utilisé pour la synthèse de l'ammoniac générant un déchet sous forme de boue blanchâtre contenant environ 20 % d'arsenic. La présence d'arsenic lixiviable a entraîné une pollution de la nappe phréatique sur une distance de 6 km.

• Travaux réalisés ou envisagés

L'arrêt complet des ateliers est intervenu le 3 avril 1991, avec une remise en état des sites industriels et une mise en sécurité des déchets dans une décharge interne sur Pierrefitte.

Après avis de l'ADEME et du ministère de l'Environnement, l'ensemble des boues arsénifiées a été regroupé, puis stabilisé à la chaux vive magnésienne (réduction de la

toxicité par 1 000). Les boues stabilisées ont alors été mises sous cocon dès 1991 dans une double enveloppe d'argile avec contrôle d'étanchéité (double circuit de drains collectés vers des fosses étanches). Des travaux complémentaires ont été réalisés en 1993 et en 1997, afin d'améliorer l'étanchéité de la couverture sur les déchets arséniés (pose d'une géomembrane sur l'ensemble du site). L'activité phosphore a également généré des déchets (crasses, boues d'électrofiltres) qui ont été enfouis dans la décharge de Pierrefitte, avec une protection formée de béton et d'enrochements (gros cailloux jointoyés au mortier) recouverte d'un mètre de terre végétale empêchant le contact entre ces déchets et l'air.

2.3. COMPILATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

En parallèle de cette approche descriptive du cycle de l'arsenic, une compilation des données thermodynamiques a été réalisée. Elle propose d'une part une base de données critiquées (choix des constantes les plus « sûres ») et intrinsèquement cohérente (accord entre les constantes utilisées), et d'autre part, à travers la confrontation entre les équilibres impliqués par les constantes et l'analyse des équilibres décrits dans le milieu naturel, un affinement du choix des paramètres pour les mettre en accord avec les observations du milieu naturel.

2.3.1. Les espèces aqueuses de l'arsenic

L'arsenic peut être complexé par l'ion hydroxyde (OH^-) et d'autres ligands présents dans les eaux naturelles. Il peut aussi être complexé par des cations tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc. Les constantes thermodynamiques disponibles, soit plus de cinquante constantes ont été compilées et rassemblées dans le tableau 6.

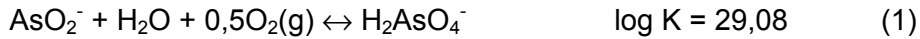
a) Les oxyacides

Les constantes successives de dissociation des acides arsénieux ($\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$) et des acides arséniques ($\text{H}_3\text{AsO}_4^\circ$) sont bien connues (Wagman *et al.*, 1982 ; Johnson *et al.*, 1992 ; Whiting, 1992).

• Arsénites As(III)

Les propriétés thermodynamiques molaires à 25 °C et un bar pour $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$ sont données par Wagman *et al.* (1982) et Shock et Helgeson (1988). Une estimation précise de confirmation (-639,164 kJ/mol) de $\Delta G^\circ_f(\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ)$ a été faite par Pokroski *et al.* (1996) par des mesures expérimentales de la solubilité de l'arsénolite et de la claudétite. Une valeur plus négative est proposée par Sergeyeva et Khodakovskiy (1969), mais elle aboutit à une faible différence qui n'excède pas 0,025 pour le log K de la dissociation de $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$.

Dans la base de données de EQ3/6, il y a deux jeux de log K pour les mêmes formes de l'acide orthoarsénieux, écrit : HAsO_2° et $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$ ou AsO_2^- et H_2AsO_3^- respectivement sur les bases de Grenthe *et al.* (1992) et de Shock et Helgeson (1988). L'utilisation de ces couples pourrait aboutir à une surestimation des concentrations, mais comme le montrent les logs K des réactions d'oxydation, les données sont cohérentes et l'écueil écarté :



La deuxième forme plus commune sera utilisée dans la base établie pour cette étude.

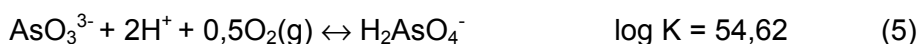
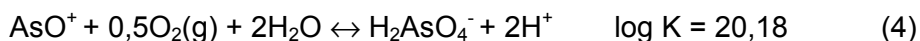
Tossel (1997), en utilisant la technique de modélisation *Ab-initio*, a conclu que la réaction d'hydrolyse de HAsO_2° pour former $\text{As}(\text{OH})_3^\circ$ étant exothermique de plus de 167 kJ/mol, l'espèce HAsO_2° n'est pas stable dans les solutions aqueuses. Ce dernier a aussi évalué la stabilité de l'espèce $\text{HAsO}(\text{OH})_2^\circ$, pour laquelle un proton de $\text{As}(\text{OH})_3^\circ$ est transféré de O vers As. L'énergie libre de cette espèce étant plus élevée de 105 kJ/mol que celle de $\text{As}(\text{OH})_3^\circ$, il apparaît que le monomère aqueux le plus stable est certainement $\text{As}(\text{OH})_3^\circ$.

La seconde réaction de dissociation de $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$ (autre formulation de HAsO_2° décrite ci-dessus) a été écrite par Wolery (1992) à partir de $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$ au lieu de HAsO_3^{2-} . Les données thermodynamiques utilisées pour cette écriture proviennent de Sergeyeva et Khodakovskiy (1969) sans correction. À cause des différences des valeurs de ΔG_f° pour H_2AsO_3^- entre Sergeyeva et Khodakovskiy (1969) et la base de données de EQ3/6, une dérive de l'ordre de 1 sur $\log K$ est notée soit -11,017 pour EQ3/6 au lieu de la valeur reconnue de -12,13. Il faut noter que les constantes de dissociation successive, K_2 et K_3 de H_2AsO_3 , ont été obtenues par Konopik et Leberl (1949) à partir de mesures calorimétriques donc très précises. La valeur de $\log K$ ainsi corrigée -12,13 est recommandée pour cette constante.

Les espèces AsO^+ et AsO_3^- ne représentent pas un grand intérêt pour les eaux naturelles, car leur champ de stabilité est respectivement inférieur à pH -0,3 et supérieur à 13,4 (Sergeyeva et Khodakovskiy, 1969). Malgré tout, dans le cas de procédés industriels, il peut être intéressant de connaître la spéciation de l'arsenic dans des conditions extrêmes. À partir des données de Latimer (1954), $\Delta G_f^\circ(\text{AsO}^+) = -163,6$ kJ/mol la constante de stabilité de la réaction de dissociation de $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$ peut être calculée :



Cette valeur est très comparable à celle de Wagman *et al.* (1982), mais des valeurs plus négatives peuvent être obtenues (Sergeyeva et Khodakovskiy, 1969) en raison des différences des énergies libres pour $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$. Conformément aux conventions de EQ3/6, les constantes pour les réactions suivantes sont obtenues en utilisant la valeur de Latimer (1954) pour $\Delta G_f^\circ(\text{AsO}^+)$. La valeur de $\Delta G_f^\circ(\text{AsO}_3^{3-})$ de -441,415 kJ/mol de Whiting (1992) est très proche de celle recommandée par Akinfiyev *et al.* (1992). Ainsi, on obtient :



| Species | ΔG°_f | ΔH°_f | S° | Reaction | log K | Ref. |
|--------------------|----------------------|----------------------|-------------|---|--------|---------|
| H_3As^0 | 99,58 | 45,61 | 51,04 | $H_3As^0 + 1.5 O_2(g) = H^+ + H_2AsO_3^-$ | 120,30 | a, b, e |
| $CH_3AsO_3H_2^0$ | — | — | — | $CH_3AsO_3H_2^0 = CH_3AsO_3H^- + H^+$ | -4,19 | i |
| $CH_3AsO_3H^-$ | — | — | — | $CH_3AsO_3H^- = CH_3AsO_3^{2-} + H^+$ | -8,77 | i |
| $(CH_3)_2AsO_3H^0$ | — | — | — | $(CH_3)_2AsO_3H^0 = (CH_3)_2AsO_3^- + H^+$ | -6,27 | i |
| $H_3AsO_3^0$ | -639,68 | -742,20 | 194,97 | $H_3AsO_3^0 = H^+ + H_2AsO_3^-$ | -9,20 | a, b, f |
| $H_2AsO_3^-$ | -587,14 | -714,49 | 110,46 | $H_2AsO_3^- + 0,5 O_2(g) = H_2AsO_4^-$ | 29,09 | a, b, f |
| $AsO_2(OH)_2^-$ | -517,90 | — | — | $AsO_2(OH)_2^- + H^+ = H_2AsO_3^-$ | 12,13 | a, b |
| AsO_3^{3-} | -441,42 | — | -186,6 | $AsO_3^{3-} + 2 H^+ + 0,5 O_2(g) = H_2AsO_4^-$ | 54,615 | * |
| AsO^+ | -163,60 | — | — | $AsO^+ + 0,5 O_2(g) + 2 H_2O = H_2AsO_4^- + 2 H^+$ | 20,18 | * |
| $H_3AsO_4^0$ | -766,00 | -902,50 | 184,00 | $H_3AsO_4^0 = H^+ + H_2AsO_4^-$ | -2,249 | a, b, c |
| $H_2AsO_4^-$ | -753,16 | -909,56 | 117,15 | BS | | a, b, f |
| $HAsO_4^{2-}$ | -713,43 | -906,34 | -1,67 | $HAsO_4^{2-} + H^+ = H_2AsO_4^-$ | 6,96 | a, b |
| AsO_4^{3-} | -647,79 | -888,14 | -162,8 | $AsO_4^{3-} + 2 H^+ = H_2AsO_4^-$ | 18,46 | a, b |
| $HAsO_3F^-$ | -831,90 | — | — | $HAsO_3F^- + H_2O = F^- + H^+ + H_2AsO_4^-$ | -5,99 | * |
| $AsO_3F_2^-$ | -797,37 | — | — | $AsO_3F_2^- + H_2O = F^- + H_2AsO_4^-$ | 0,06 | * |
| $AsS(OH)(SH)^-$ | -245,11 | — | — | $AsS(OH)(SH)^- + 2 H_2O = H_2AsO_3^- + 2 HS^- + 2 H^+$ | -27,38 | * h |
| $AsS(SH)_2^-$ | -38,00 | — | — | $AsS(SH)_2^- + 3 H_2O = H_2AsO_3^- + 3 HS^- + 3 H^+$ | -34,74 | * h |
| $As_3S_4(SH)_2^-$ | -127,19 | — | — | $As_3S_4(SH)_2^- + 9 H_2O = 3 H_2AsO_3^- + 6 HS^- + 8 H^+$ | -100,3 | * h |
| $H_2As_2S_3O^0$ | -284,56 | — | — | $H_2As_2S_3O^0 + 5 H_2O = 2 H_2AsO_3^- + 3 HS^- + 5 H^+$ | -58,18 | * d |
| $HAs_2S_4^- (*)$ | -63,83 | — | — | $HAs_2S_4^- + 6 H_2O = 2 H_2AsO_3^- + 4 HS^- + 5 H^+$ | -63,16 | * d |
| $As_2S_4^{2-} (*)$ | -15,46 | — | — | $As_2S_4^{2-} + 6 H_2O = 2 H_2AsO_3^- + 4 HS^- + 4 H^+$ | -54,68 | * d |
| $FeH_2AsO_4^+$ | -861,0 | — | — | $Fe^{2+} + H_2AsO_4^- = FeH_2AsO_4^+$ | 2,86 | * g |
| $FeHASO_4^0$ | -825,14 | — | — | $Fe^{2+} + H_2AsO_4^- = FeHASO_4^0 + H^+$ | -3,42 | * g |
| $FeAsO_4^-$ | -779,59 | — | — | $Fe^{2+} + H_2AsO_4^- = FeAsO_4^- + 2 H^+$ | -11,04 | * g |
| $FeH_2AsO_4^{2+}$ | -793,57 | — | — | $Fe^{3+} + H_2AsO_4^- = FeH_2AsO_4^{2+}$ | 4,06 | * g |
| $FeHASO_4^+$ | -786,38 | — | — | $Fe^{3+} + H_2AsO_4^- = FeHASO_4^+ + H^+$ | 2,8 | * g |
| $FeAsO_4^0$ | -772,62 | — | — | $Fe^{3+} + H_2AsO_4^- = FeAsO_4^0 + 2 H^+$ | 0,39 | * g |
| $Fe(AsO_4)_2^{3-}$ | -1483,5 | — | — | $Fe^{3+} + 2 H_2AsO_4^- = Fe(AsO_4)_2^{3-} + 4 H^+$ | -7,01 | * g |
| $AlAsO_4^0$ | -1215,9 | — | — | $Al^{3+} + H_2AsO_4^- = AlAsO_4^0 + 2 H^+$ | -4,36 | * g |
| $AlHASO_4^+$ | -1242,7 | — | — | $Al^{3+} + H_2AsO_4^- = AlHASO_4^+ + H^+$ | 0,33 | * g |
| $AlH_2AsO_4^{2+}$ | -1258,3 | — | — | $Al^{3+} + H_2AsO_4^- = AlH_2AsO_4^{2+}$ | 3,07 | * g |
| $CrHASO_4^0$ | -912,79 | — | — | $CrO_4^{3-} + H_2AsO_4^- + 4 H^+ = CrHASO_4^0 + 0,75 O_2(g) + 2,5 H_2O$ | -16,43 | * g |
| $MnHASO_4^0$ | -962,81 | — | — | $Mn^{2+} + H_2AsO_4^- = MnHASO_4^0 + H^+$ | -3,22 | * g |
| $MnAsO_4^-$ | -910,81 | — | — | $Mn^{2+} + H_2AsO_4^- = MnAsO_4^- + 2 H^+$ | -12,33 | * g |
| $CuHASO_4^0$ | -668,86 | — | — | $Cu^{2+} + H_2AsO_4^- = CuHASO_4^0 + H^+$ | -3,28 | * g |
| $NiHASO_4^0$ | -775,59 | — | — | $Ni^{2+} + H_2AsO_4^- = NiHASO_4^0 + H^+$ | -4,06 | * g |
| $CoHASO_4^0$ | -784,95 | — | — | $Co^{2+} + H_2AsO_4^- = CoHASO_4^0 + H^+$ | -3,96 | * g |
| $ZnHASO_4^0$ | -879,03 | — | — | $Zn^{2+} + H_2AsO_4^- = ZnHASO_4^0 + H^+$ | -3,75 | * g |
| $CdHASO_4^0$ | -806,61 | — | — | $Cd^{2+} + H_2AsO_4^- = CdHASO_4^0 + H^+$ | -4,24 | * g |
| $MgH_2AsO_4^+$ | -1215,8 | — | — | $Mg^{2+} + H_2AsO_4^- = MgH_2AsO_4^+$ | 1,52 | * g |
| $MgHASO_4^0$ | -1183,7 | — | — | $Mg^{2+} + H_2AsO_4^- = MgHASO_4^0 + H^+$ | -4,10 | * g |
| $MgAsO_4^-$ | -1137,96 | — | — | $Mg^{2+} + H_2AsO_4^- = MgAsO_4^- + 2 H^+$ | -12,12 | * g |
| $CaH_2AsO_4^+$ | -1312,00 | — | — | $Ca^{2+} + H_2AsO_4^- = CaH_2AsO_4^+$ | 1,06 | * g |
| $CaHASO_4^0$ | -1281,58 | — | — | $Ca^{2+} + H_2AsO_4^- = CaHASO_4^0 + H^+$ | -4,27 | * g |
| $CaAsO_4^-$ | -1236,08 | — | — | $Ca^{2+} + H_2AsO_4^- = CaAsO_4^- + 2 H^+$ | -12,24 | * g |
| $PbHASO_4^0$ | -754,68 | — | — | $Pb^{2+} + H_2AsO_4^- = PbHASO_4^0 + H^+$ | -3,92 | * g |
| $PbH_2AsO_4^+$ | -785,78 | — | — | $Pb^{2+} + H_2AsO_4^- = PbH_2AsO_4^+$ | 1,53 | * g |

* recalculées dans la présente compilation — a : Wolery (1992) — b : Wolery (1997) — c : Wagman et al. (1982) — d : Mironova et al. (1990) — e : Sergejeva and Khodakovskiy (1969) — f : Shock and Helgeson (1988) — g : Whiting (1992) — h : Helz et al. (1995) — i : compilées par Jackson and Miller (1999) — BS : espèces de base pour l'arsenic; cette espèce est l'espèce de base pour As pour tous les minéraux et les réactions aqueuses.

Tabl. 6 - Valeurs thermodynamiques pour les espèces aqueuses de l'arsenic.

• Arséniates As(V)

Pour les espèces de l'As(V), le choix pertinent des constantes successives de dissociation cohérentes de $\text{H}_3\text{AsO}_4^\circ$ par Sergejeva et Khodakovskiy (1969) est confirmé, à savoir : $-2,20 \pm 0,02$, $-6,97$ et $-11,51$. Une compilation de données proposée par Whiting (1992) conduit à la proposition des valeurs suivantes pour $\log K_{1a3}$: $-2,24$, $-6,96$ et $-11,5$. Les valeurs utilisées par la base de EQ3/6 et par Shock et Helgeson (1988), extraites de Wagman *et al.* (1982), sont tout à fait comparables aux précédentes : $-2,25$, $6,76$ et $11,60$; ces valeurs sont retenues pour la base de données établie par la présente compilation.

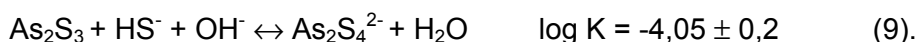
b) Les complexes sulfurés : espèces à As(III)

Plusieurs stœchiométries pour les complexes sulfurés de l'arsenic ont été proposées et les raisons d'un choix entre l'espèce dimère ($\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$) ou trimère ($\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$) sont limitées. Par exemple, Spycher et Reed (1989a) ont montré que les données de solubilité présentées par Mironova et Zoltov (1980) peuvent être interprétées de manière à peu près égale par trois jeux de complexes : (1) $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4^0$, HAs_2S_4^- , $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$; (2) HAsS_2^0 , AsS_2^- ; (3) $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6^0$, $\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^-$, $\text{HAs}_3\text{S}_6^{2-}$.

Mais, Spycher et Reed (1989a) considèrent que de tous les jeux de données testés le troisième est celui qui offre la meilleure pertinence pour l'interprétation conjointe des données de Mironova et Zoltov (1980) et de Weissberg *et al.* (1966), cela en conformité avec les conclusions d'Angeli et Souchay (1960). Spycher et Reed (1989a) ont évalué le $\log K$ de la réaction (6) en utilisant les données de Mironova et Zoltov (1980) et l'énergie libre de formation de As_2S_3 prise chez Johnson *et al.* (1980) :



Webster (1990), qui a déterminé expérimentalement la solubilité de la molécule synthétique cristalline de As_2S_3 dans une solution sulfurée ($[\text{S}_{\text{tot}}] = 0,02 \pm 0,05 \text{ mol/l}$) en fonction du pH (1,45-6,75), considère que sa solubilité peut être contrôlée uniquement par la réaction (6) avec un pK de $3,61 \pm 0,09$. Mironova *et al.* (1990), qui ont déterminé la solubilité d'un orpiment naturel de basse température (As_2S_3) à des pH compris entre 1,2 et 9,0 et des concentrations en soufre total comprises entre 0,002 et 0,04 mol/L, considèrent sa solubilité limitée par trois réactions :



Il faut remarquer, à propos des mesures expérimentales citées, que les concentrations relevées pour As par Webster (1990) sont relativement plus élevées que celles obtenues par Mironova *et al.* (1990) et cela même après prise en compte de valeurs égales pour le soufre total. Les mêmes observations sont constatées pour les essais avec des solutions diluées anoxiques chez les deux mêmes auteurs et dans des conditions de concentration en soufre total identiques. Ainsi, l'utilisation d'orpiment naturel et la présence très probable d'impuretés, induit inévitablement une augmentation de la solubilité du minéral sulfuré. En conclusion, les données de Mironova *et al.* (1990) doivent être considérées avec une certaine suspicion.

Mironova *et al.* (1990) ont modélisé la solubilité de l'orpiment à partir de As_2S_3^0 (équivalent au point de vue thermodynamique à $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_3\text{O}^0$ qui correspond à la molécule anhydre hydratée), HAs_2S_4^- , $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$ qui fournissent un jeu de données suffisant pour décrire les données expérimentales. Enfin, avec l'analyse thermodynamique des équilibres dans le système As(III)-S(II)-O-H d'Akinfiyev *et al.* (1992), un jeu de données cohérent est donné pour toutes les espèces impliquées. Ces auteurs proposent en plus l'ajout de l'espèce $\text{As}_2\text{S}_7^{2-}$ pour permettre l'interprétation des mesures de solubilité faites à haute température par Weissberg *et al.* (1966) et Mironova *et al.* (1990).

Concernant la nature des complexes sulfurés d'arsenic deux tendances s'affrontent. La première (Krupp, 1990a, b) insiste sur le fait que les composés bi-nucléaires sont très probablement dominants dans les solutions riches en sulfures avec comme argument une analogie avec la solubilité d'un autre métalloïde l'antimoine [SbS_3] et les études de spéciation d'Angeli et Souchay (1960) et Mironova et Zotov (1990). La deuxième (Spycher et Reed, 1990a, b), défend l'hypothèse des trimères stœchiométriques des complexes sulfurés qui, dans ce type de système, est cohérente avec les observations faites sur les systèmes géologiques et les travaux expérimentaux de Webster (1990) et Eary (1992).

Il faut noter qu'une attribution erronée de la formulation de l'espèce peut aisément donner plusieurs ordres de grandeur d'erreurs dans la prédiction des solubilités. Ce n'est qu'avec des études spectroscopiques sur les molécules en solution (EXAFS et Raman, Helz *et al.*, 1995), interprétées avec l'aide de modèles théoriques, calculées à partir des énergies libres estimées pour AsS(OH)(HS)^- , AsS(SH)_2^- et $\text{As}_3\text{S}_4(\text{SH})_2^-$ que les spéciations des thioarsénites à base d'oligomères⁷ ont pu être infirmées. Ainsi, les monomères thioarséniés pourraient être plus importants dans la nature, quand les eaux sulfureuses naturelles sont sous-saturées vis-à-vis des phases de type As_2S_3 , ou d'une autre manière, les trimères peuvent être présents dans les solutions saturées. Ou d'un autre point de vue, l'augmentation des concentrations de HS^- et de H^+ augmente la possibilité d'avoir des trimères au lieu de monomères selon la réaction 10 :



Les énergies libres, estimées pour AsS(OH)(HS)^- , AsS(SH)_2^- et $\text{As}_3\text{S}_4(\text{SH})_2^-$, ont été ajoutées dans la base révisée de EQ3/6 avec les valeurs auxiliaires de l'énergie libre de formation de l'orpiment. En conséquence, pour des milieux réducteurs et des fugacités en soufre [$f\text{S}_2(\text{g})$] modérée, les espèces monomériques sont suffisantes pour expliquer la spéciation de l'arsenic, mais pour des milieux avec des fortes $f\text{S}_2(\text{g})$ et en équilibre avec As_2S_3 , les espèces dimères et trimères (réactions 6 à 9) deviennent dominantes.

c) Les complexes fluorés

Pour les fluoro-arsénites, les constantes de solubilité ont été déterminées par Dutt et Gupta (1961), la ré-estimation des logs K de HAsO_3F^- et AsO_3F_2^- réalisée par Whiting (1992). Ce dernier a mis en évidence que dans les références d'origine, les auteurs

⁷ Oligomère : polymère contenant un nombre limité d'une unité constitutive qui peut être un ou plusieurs atomes ou groupe d'atomes liés les uns aux autres de façon répétitive.

avaient omis de prendre en compte la force ionique et la formation d'espèces fluorées telles que H_2F^- et H_2F_2^0 lors de l'évaluation de leurs travaux expérimentaux. En outre, les constantes de dissociation acide utilisées par ces auteurs pour HF^0 , H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} diffèrent de manière significative des valeurs couramment admises (cf. tabl. 1). Les valeurs des constantes de dissociation des complexes fluorés d'arsenic recommandées par Whiting (1992) sont les suivantes :



Les valeurs initiales (extraites de Dutt et Gupta, 1961) de la base de données thermodynamiques de EQ3/6 ont été remplacées par les valeurs de Whiting (1992). Dutt et Gupta (1961) ont surestimé les constantes de stabilité des complexes HAsO_3F^- et AsO_3F_2^- .

Des applications de spéciation sur les eaux thermominérales (Cézallier, France) avec la base de données non corrigée ont montré que des traces de fluorures peuvent complexer tout l'arsenic dissout et que les valeurs obtenues pour les index de saturation des minéraux arsénisés (*i.e.*, scorodite, FeAsO_4 , symplésite, etc.) sont inférieures à -10,0. Des calculs comparables faits sur des lixiviats de « tailings » miniers (Chéni, France) ont montré des résultats similaires. En l'absence de toute corrélation entre As et F dissout et, alors qu'il est admis que dans les zones oxydées, l'arsenic est plus ou moins à l'équilibre avec la scorodite ou un oxyde solide d'arsenic analogue, un fort doute se fait jour à l'utilisation des données de Dutt et Gupta (1961). Au contraire, l'application du nouveau jeu de données (Whiting, 1992) permet d'obtenir pour les eaux du Cézallier et Chéni une spéciation et des états d'équilibres plus conformes avec les résultats expérimentaux (AsIII/AsV).

d) Les complexes métalliques

Les constantes de stabilité pour un bon nombre de complexes d'arsénates métalliques ont été estimées par Whiting (1992). Ce dernier a utilisé ses estimations pour explorer le comportement de l'arsenic dans les eaux souterraines (Sharon Steel, Utah) et la solubilité des complexes arsénisés métalliques. Dans son évaluation, les constantes de complexation des arsénates ont été calculées en utilisant : (a) la technique BSEP (le Principe Electronique de Brown-Sylva soit Brown-Sylva Electronic Principle) proposé par Brown *et al.* (1985), (b) les techniques graphiques de corrélation (consistant en la recherche de corrélation entre les valeurs de $\log K$ de deux systèmes différents, mais physico-chimiquement analogues, tels que les arsénates et les phosphates, aux mêmes degrés d'oxydation), et les valeurs mesurées pour les réactions toutes décrites avec HAsO_4^{2-} ou AsO_4^{3-} .

Sur la base de ces travaux, les réactions de dissociation des complexes arsénisés des métaux ont été réécrites en utilisant l'espèce aqueuse HAsO_4^{2-} conformément aux conventions de EQ3/6. Toutes les valeurs de ΔG°_f utilisées pour les cations concernés et CrO_4^{2-} dans EQ3/6 proviennent de Shock et Helgeson (1988) et celles de Al^{3+} de Pokrovskii et Helgeson (1995). Il faut remarquer que les données de Whiting (1992) sont raisonnablement en accord avec celles de Mironov *et al.* (1995) pour $\text{CaH}_2\text{AsO}_4^+$, CaHAsO_4^0 et CaAsO_4^- mesurées à 40 °C. Pour ces complexes les valeurs de $\log K$ suivantes, calculées sur la base de Ca^{2+} , AsO_4^{3-} et HAsO_4^{2-} , sont proposées par

Whiting (1992) 1,06, 2,69 et 6,22 à 25 °C et par Mironov *et al.* (1995) 1,39, 2,75, et 4,3 à 40 °C.

2.3.2. Les minéraux arséniés

Une compilation des données thermochimiques concernant les minéraux arséniés était nécessaire. Une discussion critique des données est développée dans le texte et les autres valeurs existantes présentées. Le tableau 7 liste les valeurs pour lesquelles les données thermodynamiques semblent correctement établies.

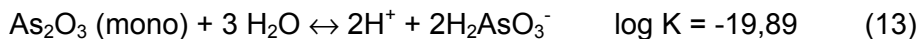
a) As métal As(s)

Aux conditions standards (25 °C et 1 bar), les constantes d'équilibres d'hydrolyse et d'oxydation sont uniquement dépendantes de l'énergie libre de l'eau et de celle de H_2AsO_3^- ; celles de As(s) et $\text{O}_2(\text{g})$ sont considérées comme nulles. Les conditions initiales de la base thermodynamique de EQ3/6 sont adoptées pour As(s).

b) Oxydes et sulfures d'As

• As_2O_3 , arsénolite (octaédrique) et claudétite (monoclinique)

L'énergie libre standard de l'arsénolite As_2O_3 à 25 °C (-575,96 kJ/mol) a été déduite des mesures de potentiel électrochimique du couple As/ As_2O_3 faites par Schulmann (1924) et Kirschning (1955). Cette valeur est adoptée dans toutes les références. Les mesures récentes sur la solubilité de l'arsénolite (Pokrovski *et al.*, 1996) sont très proches des données publiées auparavant. Ces mêmes auteurs ont aussi évalué la valeur de l'énergie libre de transition (ΔG_{tr}) de l'arsénolite en claudétite à partir des mesures de solubilité, ce qui permet d'évaluer la correction sur le log K (-0,125) pour l'équation d'hydrolyse de la claudétite :



• As_2O_5

Les mesures calorimétriques précises de Beezer *et al.* (1965) ont été adoptées dans toutes les compilations (Robie *et al.*, 1978 ; Wolery, 1992). Ces données sont prises en compte dans le calcul de la constante d'hydrolyse de As_2O_5 de la présente compilation.

• As_2O_4 (monoclinique, cubique)

Les données thermodynamiques pour ces solides proviennent de Grente *et al.* (1992). Ces phases ne sont pas d'un grand intérêt, peu citées elles semblent absentes du milieu naturel : aucune base minéralogique ne les considère.

| Mineral | ΔG°_f | ΔH°_f | S° | Reaction | log K | Ref. |
|---|----------------------|----------------------|-------------|---|----------------|-------------|
| As(s) Arsenic | — | — | 35,10 | $As + 1,5 H_2O + 0,75 O_2(g) = H^+ + H_2AsO_3^-$ | 40,53 | a, b |
| As ₂ O ₃ Arsenolite | -575,96 | -656,97 | 107,41 | $As_2O_3 + 3 H_2O = 2 H^+ + 2 H_2AsO_3^-$ | -19,83 | a, b, c |
| As ₂ O ₃ Claudetite | -576,26 | -655,21 | 113,34 | $As_2O_3 + 3 H_2O = 2 H^+ + 2 H_2AsO_3^-$ | -19,89 | * |
| As ₂ O ₅ | -782,45 | -924,87 | -105,4 | $As_2O_5 + 3 H_2O = 2 H^+ + 2 H_2AsO_4^-$ | 2,16 | a, b, h |
| AsS Realgar | -32,9 | -34,53 | | $AsS + 2,5 H_2O + 0,25 O_2(g) = H_2AsO_3^- + HS^- + 2 H^+$ | -8,90 | l |
| As ₂ S ₃ (s) Orpiment | -84,19 | — | — | $As_2S_3 + 6 H_2O = 2 H_2AsO_3^- + 3 HS^- + 5 H^+$ | -64,63 | * s |
| FeAsS Arsenopyrite | -109,62 -127,25 | -105,44 | 108,37 | $FeAsS + H^+ + H_2O + O_2(g) = Fe_3^{3+} + H_2AsO_3^- + HS^-$ | 43,03 39,94 | e, f * g |
| FeAsO ₄ ·2H ₂ O Scorodite | -1278,7 -1287,1 | — — | — — | $FeAsO_4 \cdot 2H_2O + 2 H^+ = Fe_3^{3+} + H_2AsO_4^- + 2 H_2O$ | -5,95 -7,41 | * n m |
| PbHAsO ₄ Schultenite | -807,93 | | | $PbHAsO_4 + H^+ = Pb_2^{2+} + H_2AsO_4^-$ | -5,41 | * o |
| PbCuAsO ₄ (OH) Duftite | -959,92 | | | $PbCuAsO_4(OH) + 3 H^+ = Pb^{2+} + Cu^{2+} + H_2AsO_4^- + H_2O$ | -1,975 | * o |
| Cu ₂ AsO ₄ (OH) Olivenite | -845,52 | | | $Cu_2AsO_4(OH) + 3 H^+ = 2 Cu^{2+} + H_2AsO_4^- + H_2O$ | 2,39 | * o |
| Cu ₃ AsO ₄ (OH) ₃ Clinoclase | -1209,48 | | | $Cu_3AsO_4(OH)_3 + 5 H^+ = 3 Cu^{2+} + H_2AsO_4^- + 3 H_2O$ | 10,10 | * o |
| Zn ₂ AsO ₄ (OH) Adamite | -1252,29 | | | $Zn_2AsO_4(OH) + 3 H^+ = 2 Zn^{2+} + H_2AsO_4^- + H_2O$ | 5,71 | * o |
| CaCuAsO ₄ (OH) Conichalcite | -1470,17 | | | $CaCuAsO_4(OH) + 3 H^+ = Ca^{2+} + Cu^{2+} + H_2AsO_4^- + H_2O$ | 1,29 | * o |
| CaZnAsO ₄ (OH) Austinite | -1651,13 | | | $CaZnAsO_4(OH) + 3 H^+ = Zn^{2+} + Ca^{2+} + H_2AsO_4^- + H_2O$ | 6,88 | * o |
| CaHAsO ₄ Weillite | -1292,48 | | | $CaHAsO_4 + H^+ = Ca^{2+} + H_2AsO_4^-$ | 2,36 | * p |
| CaHAsO ₃ | — | — | — | $CaHAsO_3 + H^+ + 0,5 O_2(g) = Ca^{2+} + H_2AsO_4^-$ | 34,25 | * r |
| Mn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O Sterlinghillite | -4045,17 -4069,66 | | | $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O + 4 H^+ = 3 Mn^{2+} + 2 H_2AsO_4^- + 8 H_2O$ | 7,42 3,18 | * m * k |
| AlAsO ₄ ·2H ₂ O Mansfieldite | -1730,78 -1739,34 | | | $AlAsO_4 \cdot 2H_2O + 2 H^+ = Al^{3+} + H_2AsO_4^- + 2 H_2O$ | -2,74 -4,24 | * m |
| Ba ₃ (AsO ₄) ₂ | -3101,20 | | | $Ba_3(AsO_4)_2 + 4 H^+ = 3 Ba^{2+} + 2 H_2AsO_4^-$ | 15,32 | j |
| BaHAsO ₄ ·H ₂ O | -1585,60 | | | $BaHAsO_4 \cdot H_2O + H^+ = Ba_2^{2+} + H_2AsO_4^- + H_2O$ | -6,04 | j |
| Sr ₃ (AsO ₄) ₂ | -3080,10 | | | $Sr_3(AsO_4)_2 + 4 H^+ = 3 Sr^{2+} + 2 H_2AsO_4^-$ | 20,63 | q |
| Fe ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O Symplesite | -3687,23 | | | $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O + 4 H^+ = 3 Fe^{2+} + 2 H_2AsO_4^- + 8 H_2O$ | -1,57 | i |
| Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl Mimetite | -2616,25 | | | $Pb_5(AsO_4)_3Cl + 6 H^+ = 5 Pb^{2+} + 3 H_2AsO_4^- + Cl^-$ | -19,80 | i |

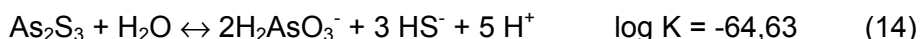
* : values recomputed in this study - a : Wolery (1992) - b : Wolery (1997) - c : Robie et al. (1978) - e : Barton (1969) - f : Naumov et al. (1974) - g : Delany and Lunden (1991) - h : Wagman et al. (1982) - i : Davis et al. (1996) - j : Essington (1988a, b) - k : Hess and Blanchard (1976) - l : Johnson et al. (1980) - m : Whiting (1992) - n : Krause and Ettl (1988) - o : Clara et al. (1988) - p : Mahapatra et al. (1986) - q : Reddy et al. (1987) - r : Dutré and Vandecasteele (1998) - s : Webster (1990).

N.B. : Quand deux valeurs sont données pour le même minéral, la valeur mise en gras est recommandée.

Tabl. 7 - Compilation critique des données thermodynamiques standards pour les minéraux arséniés.

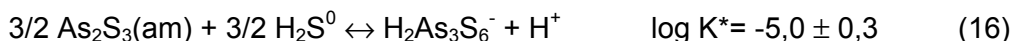
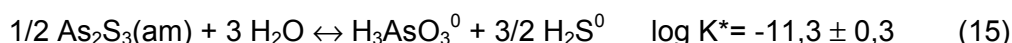
• **As₂S₃, orpiment (monoclinique)**

La littérature révèle de fortes incohérences dans les valeurs de l'énergie libre d'As₂S₃. Une valeur très faible (-186,6 kJ/mol) est donnée par Wagman *et al.* (1982) et prise en compte dans la base de données initiale accompagnant le code thermodynamique EQ3/6. La valeur conseillée de ΔG^of (-84,19 ± 1,25) est dérivée des travaux de mesures de solubilité de Webster (1990) à partir d'orpiments synthétiques mis en contact avec une solution diluée contenant des espèces sulfurés à 25 et 90 °C. Par utilisation de SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) pour calculer les valeurs pour les autres espèces (H₂AsO₃⁻, HS⁻ et H₂O), une nouvelle valeur est proposée pour sa constante d'hydrolyse :



Quelques valeurs de log K encore plus négatives, établies à partir de leurs mesures et de données de la littérature pour les propriétés thermodynamiques de l'orpiment, ont été données par Johnson *et al.* (1980). Les énergies de combustion de As₂O₃ vitreux dans du fluor ont été mesurées dans une bombe calorimétrique, mais Johnson *et al.* (1980) n'ont pas mesuré l'incrément d'enthalpie pour l'orpiment cristallisé. Pour remplacer cette valeur, ces auteurs utilisent la valeur de 35,0 ± 2,0 kJ/mol de la stibine (Sb₂S₃) donnée par Bryndzia et Kleppa (1998). Ces derniers auteurs ont aussi publié la première valeur de la transition verre/cristal déterminée directement (23,33 ± 0,65 kJ/mol) pour les espèces allotropes⁸ de As₂O₃. Ces auteurs ont déterminé une valeur de -83,0 ± 3,8 kJ/mol pour l'énergie libre de formation de l'orpiment, As₂S₃. Cette valeur est cohérente avec celle de Mironova *et al.* (1984), -85,899 kJ/mol, utilisée par Pokrovski *et al.* (1996), mais très divergente de celle de Johnson *et al.* (1980), -91,6 ± 4,8 kJ/mol.

Plus récemment, Eary (1992) a mesuré expérimentalement la solubilité du sulfure d'arsenic amorphe, As₂S₃ (am) de 25 à 90 °C dans une solution acide déficitaire en espèce aqueuse du soufre (champ à H₃AsO₃⁰ dominant) et dans des solutions acides avec excès d'espèces sulfurées (champ à H₂As₃S₆⁻ dominant). Les logs K des constantes d'équilibres pour chaque mesure (notées avec *) pour des réactions à 25 °C et une force ionique de 0,1 sont :



Les mesures de solubilité montrent que l'orpiment amorphe est, entre 25 à 90 °C, 5 à 16 fois plus soluble que l'orpiment cristallin et qu'il ne cristallise pas aussitôt, à l'échelle de temps des expériences de laboratoire. La présence d'orpiment associé à As₂S₃(am) est signalée actuellement dans les dépôts des champs hydrothermaux de Nouvelle-Zélande et du Kamchatka (Eary, 1992).

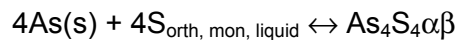
• **AsS, Realgar (monoclinique)**

Les valeurs des énergies libres publiées pour le réalgar AsS (monoclinique) couvrent un ensemble extrêmement large. L'énergie libre retenue par EQ3/6 de -70,32 kJ/mol provient de Robie *et al.* (1978). Cette valeur très faible est basée sur une détermination

⁸ Allotropie : cas particulier du polymorphisme, soit plusieurs états cristallins pour une même composition chimique, cas de Al(OH)₃ avec la bayerite, la nordstrandite et la gibbsite.

à la bombe calorimétrique à oxygène de Britske et Kapustinskiy (1949). La valeur sélectionnée plus élevée est celle de Johnson *et al.* (1980) pour laquelle la méthode de mesure est la plus documentée. Spycher et Reed (1989a) et Heinrich et Edington (1986) ont aussi choisi cette valeur plus récente.

Dans les travaux de Johnson *et al.* (1980), les énergies de combustion de β -As₄S₄ dans le fluor sont mesurées à la bombe calorimétrique. Établies sur les résultats de cette technique de mesure et les données de la littérature, les données thermodynamiques du réalgar α -As₄S₄ (ΔG°_f (AsS) = $-32,9 \pm 6,8$ kJ/mol) sont cohérentes avec les résultats des mesures de Barton (1969) et tout spécialement avec les données des mesures calorimétriques de la réaction mesurée par Mah (1982) :



Cette valeur de l'énergie libre est cohérente avec la valeur de log K -8,9 recommandée par la banque de données IVTANTERMO (Moscou, Glushko éditeur).

Bryndzia et Kleppa (1988) ont déterminé les enthalpies molaires standards de formation du réalgar (α -AsS) et de l'orpiment (As₂S₃) à 768 °K par synthèse minérale directe à haute température bien au-dessus de la température de fusion des deux minéraux. Leurs valeurs sont systématiquement moins négatives que les valeurs obtenues auparavant par mesure à la bombe calorimétrique. Par exemple, en comparaison de la valeur $-4,53 \pm 6,7$ kJ/mol pour l'énergie libre de Johnson *et al.* (1980), Bryndzia et Kleppa (1988) proposent une valeur de $-28,1 \pm 3,1$ kJ/mol. Ces auteurs suggèrent que les mesures des enthalpies de formation des sulfures en bombe calorimétrique par combustion en milieu fluoré sont systématiquement erronées. Comme cela peut être constaté à partir de ces quelques données, il y a malgré tout une bonne cohérence entre les valeurs obtenues par les différentes méthodes : thermochimie (Johnson *et al.*, 1980), équilibres dans le système Fe-S-As anhydre (Barton, 1969) et les essais de solubilité dans les solutions aqueuses (Webster, 1990 et Pokrovski *et al.*, 1996). En conséquence, la valeur retenue de $-32,9$ kJ/mol est celle de Johnson *et al.* (1980).

• FeAsS (arsénopyrite)

Les données thermochimiques sur l'arsénopyrite FeAsS sont un continuel conflit et fortement débattues à travers la littérature. Apparemment, la valeur donnée par Wagman *et al.* (1982) et celle reprise par la base de données de EQ3/6 (Wollery, 1992) sont sérieusement erronées. Dove et Rimstidt (1985) utilisent des valeurs encore plus négatives pour FeAsS ($-125,70$ kJ/mol) de Barton et Skinner (1979). Davis *et al.* (1996) utilisent la valeur de $-127,254$ kJ/mol extraite de la compilation de Delany et Lunden (1991). Plus récemment, Pokrovsky (données non publiées) a calculé, à partir de ses travaux expérimentaux en cours, une énergie libre de formation pour FeAsS de 20 kJ/mol inférieure à celle qui est communément utilisée dans la littérature, *i.e.* Barton (1969). Le débat au sujet de cette mesure se poursuit et il est très difficile de conclure définitivement en raison de l'absence de données mesurées par des méthodes plus variées. La mesure de Barton est retenue, car ses données ont été utilisées par Naumov *et al.* (1974) dans leur « hand book » et à cette date, elles restent les plus utilisées par les auteurs (Spycher et Reed, 1989 b ; Vink, 1996 ; et références à ce sujet). Les mesures de solubilité en cours par Pokrovski devraient aider à améliorer cet état de fait.

c) Les arséniates

Avec les problèmes induits par les pollutions anthropiques (industries, agriculture, activités minières), des minéraux d'arsenic inhabituels et instables, peuvent se former dans les zones oxydées des gisements, dans les haldes et dans les profils pédologiques. De manière à pouvoir approcher le comportement de l'arsenic et les mécanismes de transfert, il est nécessaire d'en tenir compte dans la base de données.

À ce sujet, il faut d'abord remarquer que la lammerite $[\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2]$ et la kottigite $[\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ ne peuvent se former que sous des conditions extrêmes : pH faibles, fortes concentrations en métaux et arsenic. Masscheleyn *et al.* (1991) ont suggéré, à partir des données thermodynamiques publiées par Sadiq *et al.* (1983), que les arsénates de Fe, Ca, Pb et Mn sont probablement les principales phases minérales qui assurent le contrôle d'As dans les sols. Malheureusement, ces phases tendent à se dissoudre de manière incongruante (Rimstidt et Dove, 1987) et il est très difficile d'approcher les constantes d'équilibre. En outre, bon nombre d'arsénates de métaux sont très facilement remplacés par des carbonates même pour des conditions de $p\text{CO}_2$ contrôlées par l'atmosphère comme l'illustre le cas du plomb avec $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ qui n'a jamais pu être identifié probablement à cause de la cérusite PbCO_3 qui précipite de manière inéluctable. Dans les solutions acides proches de la neutralité et avec une augmentation du contenu en sulfate, le domaine de stabilité des arsénites et arsénates se trouve réduit par la précipitation des sulfates de métaux à l'exemple du sulfate de baryum extrêmement stable pour ces conditions physico-chimiques.

• $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (scorodite)

La première étude approfondie de la solubilité de la scorodite $[\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ fut menée par Chukhlantsev (1956) et plus récemment d'autres auteurs (Dove et Rimstidt, 1985 ; Robins, 1987 ; Krause et Etell, 1988) ont travaillé sur le sujet. Les pK calculés par ces auteurs sont compris dans l'intervalle 20,24-24,41. C'est la dernière valeur, établie par Krause et Etell (1988) à partir de mesures expérimentales fines sur la solubilité d'une scorodite synthétique à $23 \pm 1^\circ\text{C}$ pour des pH compris entre 0,97 et 7,92, qui a été prise en compte dans la base de données de EQ/3 avec un ΔG°_f pour $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $-1\,278,73$ kJ/mol calculé à partir de Fe^{3+} et AsO_4^{3-} . En outre, Whiting (1992) a corrigé la constante calculée des effets de la force ionique et en utilisant l'espèce aqueuse effective ; il obtint une valeur de pK de $25,87 \pm 0,18$ correspondant à ΔG°_f pour $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $-1\,287,06$ kJ/mol. Ces données sont retenues pour cette compilation.

Concernant la scorodite, il faut aussi noter que sa solubilité est très faible en conditions oxydantes ($E_h < 100$ mV) à cause d'une solubilisation plus facile de Fe et As en milieu réducteur, et que sa forme cristalline est approximativement 100 fois moins soluble que sa forme amorphe.

• Autres arsénates et arsénites (Zn, Cu, Ni, Mg, Ca, Ba, Mn, Pb, Ca, Fe, Al, Sr)

Ces dernières années, de nombreuses constantes de solubilité ont été mesurées expérimentalement pour un nombre important d'arsénates : Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} (Nishimura *et al.*, 1988) ; Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} (Magalhaest *et al.*, 1988) ; Mn^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (Hess et Blanchard, 1976). D'autres valeurs pour des séries d'arsénates ont été données par Chukhlantsev (1956) et Naumov *et al.* (1974). Ces

valeurs sont souvent entachées d'erreurs, comme le laissent supposer les simplifications excessives faites par Chukhlantsev (1956) et les constantes publiées qui sont presque toutes 10 fois supérieures aux autres données compilées. Rochette *et al.* (1998), qui ont étudié expérimentalement la solubilité de cinq arsénates dans des conditions « oxiques » et « anoxiques », montrent que la solubilité apparente des arsénates décroît de la manière suivante :

- $\text{CaHAsO}_4 = \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{MnHAsO}_4 > \text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en conditions « oxiques »,

- et $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CaHAsO}_4 = \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{MnHAsO}_4$ en conditions « anoxiques ».

En conclusion, il faut garder à l'esprit que les valeurs des concentrations calculées pour les conditions physico-chimiques du milieu naturel, à partir des constantes compilées, surestiment les valeurs par rapport aux concentrations effectivement mesurées. Ceci est probablement à relier aux processus de sorption impliquant les arsénites et les arsénates.

Pour estimer les énergies libres de formation des phases solides arséniées, une méthode empirique, inspirée par les travaux de Vieillard et Tardy (1983) sur les phosphates, a été appliquée par Essington (1988a) aux arsénates, sélénates et sélénites. Une corrélation linéaire existe entre l'énergie libre du composé et une fonction combinant les énergies libres de l'oxyde métallique et des ions aqueux le composant. Selon cet auteur, les valeurs estimées par cette méthode sont en moyenne dans un intervalle de l'ordre de $\pm 10,9$ kJ/mol des constantes obtenues expérimentalement pour les arsénates et de $\pm 23,7$ kJ/mol pour les arsénates hydratés. D'autres méthodes d'estimation de données, telles que celle basée sur la relation linéaire notée par Basset (1977) entre l'énergie libre de formation des phases anhydres et hydratées (ΔG_f° (hydraté) = ΔG_f° (anhydre) - 242,46 kJ/mol), ont été appliquées. Whiting (1992) quand à lui calcule les pK de la weilite [CaHAsO_4], schulténite [PbHAsO_2], sterlinghillite [$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] et de la scorodite en prenant en compte les valeurs mesurées et estimées par différents auteurs (Hess et Blanchard, 1976 ; Nishimura *et al.*, 1988 ; Krause et Ettel, 1988 ; Clara *et al.*, 1988). Davis *et al.* (1996) s'intéressent aux modèles de calcul des solutions solides des séries : scorodite-strengite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; mimétite-pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ - $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$; symplésite-vivianite, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Magalhaest *et al.* (1988) ont développé des études de solubilité sur des arsénates naturels. Leur étude est accompagnée d'une bonne approche minéralogique (diffraction des rayons X ou DRX, diffraction électronique) qui donne une valeur ajoutée importante. Outre des mesures de solubilité faites sur 11 arsénates, ces auteurs ont utilisé ces valeurs pour faire une analyse topologique⁹ de leur stabilité dans des conditions physico-chimiques Eh/pH des minéraux dans le milieu naturel. Les résultats de cette analyse, développée à partir de calculs (code de calcul utilisé, COMIC) et des comparaisons avec le milieu naturel, montrent une bonne cohérence entre les résultats théoriques sur les paragenèses et les observations.

⁹ Analyse topologique : faite à base de diagramme de phase cette étude a pour but de déterminer le domaine de stabilité des minéraux en fonction de la variation de paramètres d'état, cf. diagrammes de Korjinsky.

Dans cette compilation de données, les valeurs de log K de Clara *et al.* (1988) ont été choisies pour sept arsénates de Cu, Zn, Pb et Ca. Les ΔG°_f de ces phases dérivent des valeurs des logs de K en utilisant les valeurs de SUPCRT92 pour les ΔG°_f des espèces aqueuses impliquées dans les calculs. Les différences entre les logs K de Clara *et al.* (1988) et les valeurs recalculées prises comme références n'excèdent pas 2 kJ/mol.

Nashimira *et al.* (1988) ont mesuré les solubilités des composés arséniés oxydés et hydroxydés. Des expérimentations complémentaires, comprenant entre autres des DRX et l'analyse chimique des précipités et surtout la détermination des différentes espèces de l'arsenic (III et V) dans les filtrats et les précipitats, ont été menées pour clarifier les effets des ions sulfates et carbonates sur la solubilité de ces composés. Les énergies libres standard ont été calculées pour les arsénates et arsénites obtenus en utilisant les ΔG°_f des espèces de Wagman *et al.* (1968, 1982) en supposant que les activités de toutes les espèces solides étaient égales à un. Les valeurs ainsi obtenues sont du même ordre de grandeur ou plus élevées que celles fréquemment citées de Chukhlantsev (1956) pour $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $CO_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, et pour les arsénates de Ba celles d'Essington (1988b). Ces constatations amènent à conclure que les données de Nishimura *et al.* (1988) devront être utilisées avec précaution. En outre, toujours dans le même ordre d'idée, il faut signaler que les solubilités de l'olivénite [$Cu_2AsO_4(OH)$] et de l'adamite [$Zn_2AsO_4(OH)$] sont surestimées : log K de 2,39 et 3,0 pour l'olivénite de Clara *et al.* (1988) et celle de Nishimura *et al.* (1988) et respectivement 5,71 et 7,02 pour l'adamite.

Les valeurs de solubilité de la weillite ($CaHAsO_4$) ont été données par Nishimura *et al.* (1988), Robins (1985) et Ball et Nordstrom (1991). Dans les travaux expérimentaux de Mahapatra *et al.* (1986), la weillite a été précipitée à partir d'une solution et ses isothermes de solubilité mesurés dans un domaine de pH compris entre 4,0 et 8,0 et un domaine de température compris entre 35 et 50 °C. La constante de solubilité a été calculée en prenant en compte dans le système la formation de la paire d'ions $CaHAsO_4^0$ et $CaH_2AsO_4^+$. Le pK obtenu 4,6 à 25 °C montre, comme les constantes des paires d'ion aqueux utilisées pour l'écriture de l'équation de dissociation, une corrélation négative avec la température.

Hess et Blanchar (1976) ont synthétisé les arsénates de Al, Ca, Fe, Mn et Pb. Tous les composés obtenus sont amorphes (DRX) mais stœchiométriques. La plus faible valeur du log K obtenue pour la sterlinghillite $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ est dérivée de ces travaux (-33,73) ; elle correspond au maximum de solubilité. En raison des conditions de Eh (-0,57V) expérimentales, la sterlinghillite tend à se dissoudre incongrûment¹⁰ et de la bixbyite, Mn_2O_3 , de la hausmannite, Mn_3O_4 précipitent. En reprenant le protocole de Hess et Blanchar (1976) et en corrigeant les spéciations aqueuses, Whiting (1992) trouve une valeur de $-29,44 \pm 0,44$. Cette valeur est prise comme référence dans la base de données, ainsi que les valeurs des espèces aqueuses de Whiting $MnHAsO_4^0$ et $MnAsO_4^-$. Remarquons que la valeur retenue pour ΔG°_f $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ de -4 045,17 kJ/mol, est très proche de celle utilisée par Rochette *et al.* (1998).

¹⁰ Les éléments qui passent en solution ne représentent qu'une partie des phases minérales en contact avec l'eau. Ex gel CSH : $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O \rightarrow (x-\delta)CaO \cdot (1-\delta_2)SiO_2 \cdot (z-\delta_1)H_2O + \delta_1Ca(OH)_2 + \delta_2SiO_2$

La mansfieldite $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est similaire à la scorodite et présente des conditions de formation très proches. En particulier, elle est instable à pH élevé et se dissout de manière incongruente pour donner de l'hydroxyde d'aluminium amorphe. Le pK calculé pour Al_3^+ et AsO_4^{3-} à partir des données de différents auteurs varie de 15,84 (Chukhlantsev, 1956) à 22,7 (Whiting, 1992). Cette dernière valeur est retenue.

Pour la symplésite $[\text{Fe}_3(\text{AsO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ et la mimétite $[\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$, les valeurs retenues sont extraites de Davis *et al.* (1996) et celles de $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ de Essington (1988a et b) et Reddy *et al.* (1987).

2.3.3. Volatilité de l'arsenic

La volatilité de l'arsenic ne semble pas présenter un grand intérêt pour les problèmes de remédiation, bien que la production d'arsine $\text{AsH}_3(\text{g})$ soit probablement plus fréquente que celle retranscrite dans la littérature et que des espèces méthyl-arséniées soient fréquemment détectées dans les fluides des sols.

a) L'arsine $\text{AsH}_3(\text{g})$

La valeur de ΔG°_f de l'arsine a été recalculée par Sergeyeva et Khodakovskiy (1969), à partir des expérimentations de Jung (1939) par la méthode des moindres carrés. La valeur obtenue 99,58 kJ/mol a été prise en compte dans la base de EQ3/6.

Le log K de la réaction $\text{AsH}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{AsH}_3(\text{aq})$ d'après Sergeyeva et Khodakovskiy (1969) est $-5,35 \pm 0,3$, alors que Spycher et Reed (1988b) proposent une valeur de -5,86. La valeur de l'énergie libre de formation de $\text{AsH}_3(\text{g})$ proposée par Sergeyeva et Khodakovskiy (1969), 77,94 kJ/mol, a été utilisée pour calculer le log de K pour la réaction :



b) Les composés méthyl-arséniés $[(\text{CH}_3)_n\text{AsH}_{3-n}]$

Des composés organiques de l'arsenic sont signalés dans la littérature (Jackson et Miller, 1999), mais leurs paramètres thermodynamiques ne sont pas encore établis avec certitude.

2.3.4. Adsorption-désorption de l'arsenic sur les surfaces minérales

Les concentrations en arsenic mesurées dans les eaux naturelles sont contrôlées par des réactions d'adsorption-désorption et par l'activité biologique. Par exemple, Jones *et al.* (1997) ont montré, sur plusieurs échantillons représentatifs de stériles miniers, que les solutions étaient sous-saturées vis-à-vis des phases solides arséniées attendues (scorodite, arsénates-Ca, etc.). Aussi, les réactions d'adsorption-désorption constituent-elles la base des méthodes développées afin d'abaisser les teneurs en arsenic dans les eaux, conformément à la limite fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (0,01 $\mu\text{g/L}$). Une large gamme d'adsorbants, tels que les phyllosilicates, la silice et les hydroxydes amorphes de fer et d'aluminium, est susceptible de réduire la mobilité de l'arsenic (Korte et Fernando, 1991).

La modélisation des phénomènes d'adsorption de l'arsenic apparaît donc nécessaire pour décrire les propriétés de transfert de cet élément. Cette partie :

- décrit succinctement les modèles utilisés pour quantifier les phénomènes d'adsorption ; on retiendra notamment deux ouvrages de base nous fournissant, d'une part, les principes et les modèles élaborés pour la description de la géochimie à l'interface minéral-solution (Hochella et White, 1990), et, d'autre part, l'étude exhaustive de la complexation de nombreux éléments sur l'hydroxyde de fer amorphe réalisée par Dzombak et Morel (1990) ;
- rassemble les données associées à ces modèles lorsqu'ils sont appliqués à la complexation de l'arsenic sur les oxydes, hydroxydes et/ou oxy-hydroxydes de fer, en relation avec la nature des résidus de pyrites grillées.

Notons que les autres substrats décrits dans la littérature concernent les oxydes, hydroxydes et/ou oxy-hydroxydes d'aluminium et de manganèse, les argiles et les sols, ainsi que la matière organique et l'activité biologique. Les oxydes et hydroxydes de manganèse constituent un cas particulier car ils sont souvent impliqués dans des mécanismes d'oxydo-réduction. En outre, les constantes des réactions de complexation de l'arsenic, impliquant de la matière organique et de l'activité bactérienne, ne sont pas encore connues.

a) Généralités : activité effective et constantes d'équilibre de complexation de surface

Initialement, les phénomènes d'adsorption étaient quantifiés, de façon plus ou moins empirique, par des isothermes d'adsorption (isothermes de Langmuir ou de Freundlich, principalement). Par la suite, plusieurs modèles ont été développés pour tenter de fournir une description générale des processus d'adsorption en terme de complexation de surface, tenant compte des interactions électrostatiques à l'interface solide/solution (cf. la revue complète des modèles d'adsorption par Davis et Kent, 1990 ; Sposito, 1990). Les premiers travaux allant dans ce sens furent réalisés par Schindler et Kamber (1968), Stumm *et al.* (1970), Schindler et Gamsjäger (1972), etc.

Quelle que soit l'approche utilisée, les modèles de complexation de surface (MCS) reposent sur les mêmes concepts de base :

- l'adsorption sur les oxydes se produit sur des sites spécifiques de coordination ;
- les réactions d'adsorption sur les oxydes peuvent être quantitativement décrites par des lois d'action de masse et des constantes d'adsorption ;
- la charge de surface résulte des réactions d'adsorption ;
- inversement, la charge de surface agit sur l'adsorption ; elle est prise en compte en appliquant aux constantes de réaction de surface, issues de la loi d'action de masse, un facteur correctif emprunté à la théorie de la double couche électrique (EDL). Ce facteur associe les interactions électrostatiques aux réactions de complexation de surface.

L'activité effective (ou apparente) d'une espèce ionique X^Z , de charge Z , à proximité de la surface d'un adsorbant s'exprime en fonction de l'activité (X^Z) de l'espèce en solution, hors influence de la surface, et d'un facteur électrostatique $e^{-\psi_F/RT}$, dit de Boltzmann :

$$(XZ)_{app} = (X^Z) \times [e^{-\Psi F/RT}]^Z = [X^Z] \gamma_Z \times [e^{-\Psi F/RT}]^Z,$$

- où F est la constante de Faraday ($J \cdot V^{-1} \cdot mol^{-1}$) ;
 Ψ est le potentiel électrostatique à l'interface solide/solution (V) ;
 R est la constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;
 et T est la température absolue (K) ;
 [] symbolise la molarité de l'espèce aqueuse X ;
 Ψ_Z est le coefficient d'activité reliant la molarité à l'activité : $(X^Z) = \Psi_Z [X^Z]$,
 Ψ_Z dépend notamment de la charge de X.

Considérons une réaction de complexation de surface, soit l'adsorption d'un cation métallique selon : $\equiv XOH^0 + M^{2+} \rightleftharpoons \equiv XOM^+ + H^+$. Si l'on néglige les coefficients d'activité chimique des espèces aqueuses impliquées, la constante apparente d'équilibre K_{app} de la réaction d'adsorption s'écrit :

$$K_{app} = \frac{[\equiv XOM^+][H^+]_{app}}{[\equiv XOH^0][M^{2+}]_{app}},$$

avec $[H^+]_{app} = [H^+] \times e^{-\Psi_H F/RT}$, et $[M^{2+}]_{app} = [M^{2+}] \times e^{-2\Psi_M F/RT}$. Ψ_H et Ψ_M sont les potentiels de surface auxquels sont respectivement soumis H^+ et M^{2+} , et qui peuvent être différents selon le modèle de complexation de surface utilisé.

La constante apparente d'équilibre peut donc se réécrire :

$$K_{app} = \frac{[\equiv XOM^+][H^+]}{[\equiv XOH^0][M^{2+}]} \times e^{(-\Psi_H + 2\Psi_M)F/RT} = K_{int} \times e^{(-\Psi_H + 2\Psi_M)F/RT}$$

K_{int} est définie comme la constante intrinsèque d'équilibre de la réaction d'adsorption, c'est-à-dire hors effets électrostatiques de surface. Formellement, elle est *a priori* indépendante du modèle de complexation de surface utilisé. Cependant, l'évaluation des constantes intrinsèques d'adsorption K_{int} se fait grâce à l'utilisation d'un modèle, par ajustement avec les données expérimentales. En effet, l'expression précédente se réécrit :

$$K_{int} = K_{app} \times e^{(\Psi_H - 2\Psi_M)F/RT}$$

La constante apparente d'équilibre K_{app} est déterminée expérimentalement ; elle ne dépend donc que du protocole et des conditions expérimentales. En revanche, les potentiels électrostatiques Ψ_H et Ψ_M , figurant dans l'exposant, dépendent du modèle de complexation de surface employé. Par conséquent, il doit en être de même pour la constante intrinsèque de la réaction K_{int} .

La prise en compte des coefficients d'activité chimique des espèces aqueuses permet d'exprimer les produits ioniques d'activité « apparent » et « intrinsèque » de la réaction, par analogie avec les constantes d'équilibres discutées ci-avant.

b) Concepts électrostatiques de l'interface minéral-solution : trois approches

Les différents concepts incluant la notion de potentiel électrostatique de surface, qui ont été élaborés pour décrire les processus de complexation de surface, sont principalement les modèles à double couche (modèle à capacité constante (MCC) et

modèle à double couche diffuse (MCD)), et les modèles à triple couche (MTC). Ces trois approches sont décrites succinctement ci-après.

Les modèles à double couche supposent qu'au contact de la surface de l'adsorbant se trouve une couche d'épaisseur finie où se produisent les réactions de complexation (a) ; cette couche, dite de Stern, est elle-même au contact d'une seconde couche, semi-infinie, matérialisant la solution proprement dite. D'un point de vue électrostatique, la couche de Stern peut être représentée par un plan (le plan o) dont la densité surfacique de charge σ est donnée par :

$$\sigma_o = F [\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \Sigma(Z_M \Gamma_M) + \Sigma(Z_A \Gamma_A)],$$

où Γ_i et Z_i représentent respectivement la densité et la charge des ions i adsorbés ($i = H, OH, M = \text{cation}, A = \text{anion}$).

Cette charge surfacique donne lieu au potentiel de surface Ψ_o .

La couche externe (*i.e.* la solution) est quant à elle schématisée par le plan d, caractérisé le potentiel électrostatique Ψ_d et la densité surfacique de charge σ_d (cf. a). Ce plan représente la distance minimale d'approche des contre-ions libres de la solution vis-à-vis de la surface solide. Les deux grandeurs (Ψ et σ) sont reliées différemment selon le modèle à double couche utilisé : modèle à capacité constante (MCC) et modèle à couche diffuse (MCD).

Le modèle à capacité constante (MCC), qui d'après Davis et Kent (1990) est un cas particulier de modèle à double couche, est le plus simple des modèles électrostatiques de surface. Selon ce modèle, la couche de Stern est caractérisée par des forces ioniques élevées, y impliquant une capacité constante. En outre, l'influence de la couche externe (la solution) sur la complexation n'est pas explicitement prise en compte dans le MCC : le potentiel électrostatique Ψ_d du plan d est supposé nul. Dans ce contexte, la densité surfacique de charge nette σ ($C \cdot m^{-2}$) et le potentiel électrostatique de surface sont proportionnels :

$$\sigma = (CSa / F) \Psi,$$

où C est un paramètre de densité de capacité ($F \cdot m^{-2}$), déterminé par ajustement de données ;

S est la surface spécifique de l'adsorbant ($m^2 \cdot kg^{-1}$) ;

a est la concentration de solide dans la suspension ($kg \cdot m^{-3}$).

Dans le modèle à capacité constante, la densité surfacique de charge σ_d est supposée nulle sur le plan d. En outre, le potentiel Ψ est, par hypothèse, linéairement décroissant entre les plans o et d, *i.e.* dans la couche de Stern. Dans certains travaux, le MCC est appliqué en exprimant la capacité C de la couche de Stern en fonction de la force ionique de la solution (Van Cappellen *et al.*, 1993, citant Stumm et Morgan, 1981).

Dans le modèle à couche diffuse (MCD), l'hypothèse de capacité constante pour la couche de Stern n'est pas formulée. En revanche, la couche diffuse est supposée influencer le potentiel de surface de l'interface solide-solution (a) ; elle est traitée à l'aide du modèle de Gouy-Chapman (Sposito, 1990). σ et Ψ sont alors reliés comme suit :

$$\sigma = (8RT\epsilon\epsilon_0 I)^{1/2} \sinh(Z\Psi F/2RT),$$

où ϵ est la constante diélectrique de l'eau (sans dimension) ;
 ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide ($C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$) ;
 I est la force ionique de la solution ($mol \cdot L^{-1}$) ;
 Z est la valence de l'électrolyte, celui-ci étant symétrique.

Ici, le potentiel électrostatique Ψ_d du plan d, schématisant dans ce cas la couche diffuse, est supposé non nul, avec la condition $\sigma_o + \sigma_d = 0$ si l'on suppose que la surface solide ne possède pas de charge structurale permanente. Dans la couche diffuse, la concentration en contre-ions augmente à mesure qu'on se rapproche de la surface du solide. Une méthode de calcul du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface est rapportée par Parkhurst et Appelo (1999), citant Borkovec et Westall (1983).

L'approche de la double couche a été utilisée dans le modèle généralisé à deux couches (MGDC) établi par Dzombak et Morel (1990), pour l'oxyde de fer hydraté en particulier. Le MGDC est basé sur le modèle à couche diffuse, de Stumm *et al.* (1970), étendu au traitement des phénomènes de précipitation de surface, d'après Farley *et al.* (1985), et faisant intervenir deux types de sites, suite aux travaux de Benjamin et Leckie, 1981 : les sites d'adsorption forte et les sites d'adsorption faible. Ces sites sont caractéristiques de l'adsorbant et concernent les cations ; pour les anions, il n'y a pas de distinction entre les sites d'adsorption forte et les sites d'adsorption faible. Le MGDC est à la fois relativement simple et complet, mais les données associées ne sont abondantes qu'en ce qui concerne l'oxyde de fer hydraté.

Dans les modèles à triple couche (MTC), la couche de Stern est divisée en deux sous-couches ; la troisième couche étant constituée par la couche diffuse (Davis et Kent, 1990 ; White, 1998). Chacune de ces couches est schématisée par un plan, caractérisé par une densité surfacique de charge et un potentiel électrostatique. De la surface du solide vers la solution, ces plans sont appelés les plans o, β , et d, de densités surfaciques de charge respectives σ_o , σ_β et σ_d . La densité surfacique de charge totale σ due à l'adsorption est égale à la somme des densités surfaciques de charge des plans o et β : $\sigma = \sigma_o + \sigma_\beta$.

Par ailleurs, à l'instar du modèle à couche diffuse, cette densité surfacique de charge totale est contrebalancée par celle de la couche diffuse représentant la solution : $\sigma + \sigma_d = 0$.

Selon Hayes (1987, cité par Davis et Kent, 1990) et le rapport EPA (1999, 402-R-99-004A), l'interface solide-solution est organisée de la façon suivante (cf. fig. 7) :

- la couche la plus proche du solide, schématisée par le plan o, est constituée de protons et d'ions hydroxydes complexés, de sites « déprotonés », et d'ions fortement adsorbés (complexes de sphère interne) ; ce plan peut être assimilé à la surface du solide ;
- la couche correspondant à la région proche de la surface du solide est schématisée par le plan interne de Helmholtz (plan β ou IHP [Inner Helmholtz plane]) ; elle contient les ions (cations et anions) faiblement adsorbés, c'est-à-dire les complexes de sphère externe ;
- la troisième couche est semi-infinie ; elle est schématisée par le plan externe de Helmholtz (plan d ou OHP [Outer Helmholtz plane]), qui représente la plus courte

distance, par rapport à la surface solide, à laquelle peut se trouver un contre-ion libre de la solution.

Dans la couche diffuse, la relation entre la charge et le potentiel électrostatique de surface est modélisée par la théorie de Gouy-Chapman, comme dans le cas des modèles à double couche diffuse. Notons par ailleurs que Davis et Kent (1990) recommandent une densité de sites de 2,31 sites/nm² pour établir les constantes de complexation de surface sur les sites d'adsorption forte.

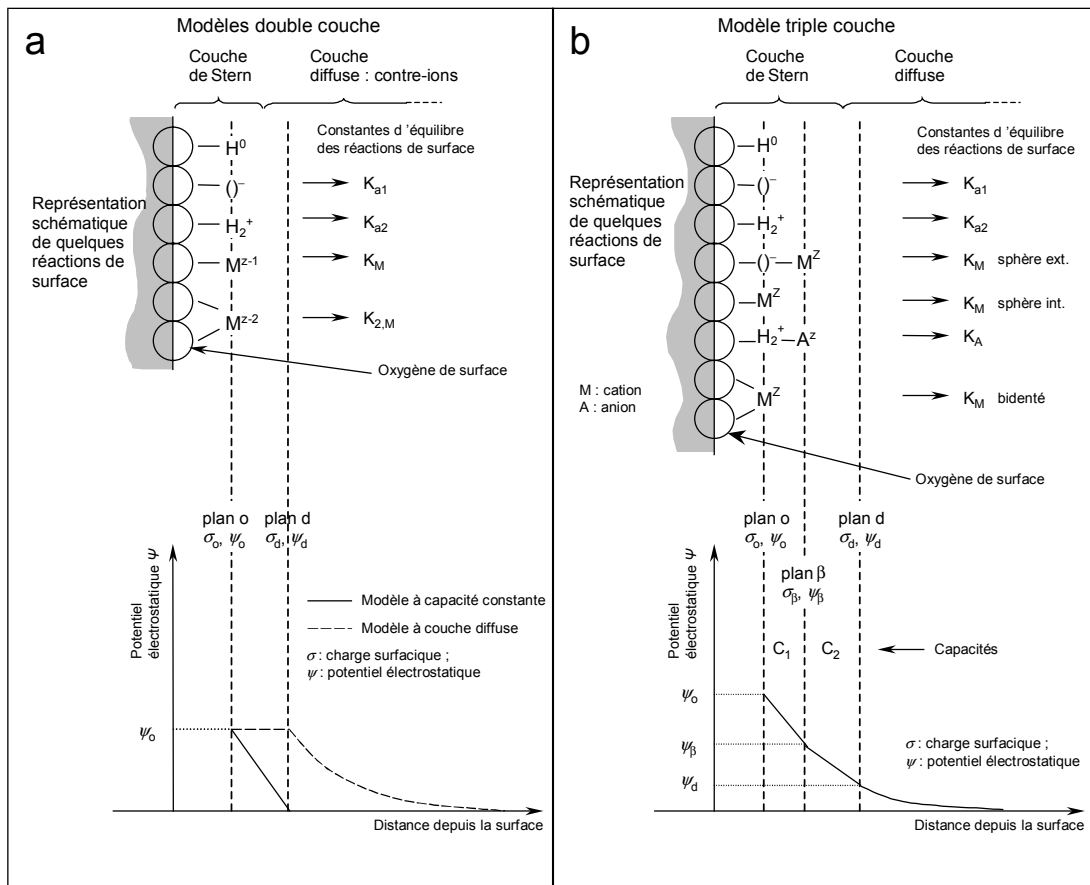


Fig. 7 - Représentations schématiques des modèles double couche et triple couche ; réactions de complexation de surface, charges surfaciques et potentiels électrostatiques (d'après Dzombak et Morel (1990) et Peterson et al. (1987) cités dans EPA 402-R-99-004A).

Le modèle à triple couche, tel qu'il est employé dans le code de calcul MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991) ou dans GEOSURF (Sahai et Sverjensky, 1998), nécessite la connaissance des capacités entre chaque plan (Sahai et Sverjensky, 1997a). À l'issue de leur revue des différents modèles de complexation de surface, Davis et Kent (1990) expriment leur préférence pour le modèle à triple couche. Toutefois, les données associées à ce type de modèle restent à établir en ce qui concerne l'arsenic.

D'autres mécanismes de complexation ont été décrits (cf. Waychunas *et al.*, 1993, 1996 ; Fuller *et al.*, 1993 ; Jain *et al.*, 1999 ; Ladeira *et al.*, 2001 ; O'Reilly *et al.*, 2001), mais ne sont pas encore pris en compte dans les modèles, principalement par manque de données (thermodynamiques ou cinétiques). Ces études, grâce à l'utilisation d'outils spectroscopiques (EXAFS et IR), permettent d'identifier la nature des complexes de surface : monodentés mononucléaires, bidentés mononucléaires, monodentés binucléaires, bidentés binucléaires, etc. La configuration la plus stable est obtenue, selon Sun et Doner (1996), Manning *et al.* (1998) et Ladeira *et al.* (2001), pour les complexes arséniés bidentés binucléaires.

Les principaux codes de calcul géochimique ayant intégré les réactions de complexation de surface sont PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), WATEQF (Ball et Nordstrom, 1991), MINTEQ2 et MICROQL (Allison *et al.*, 1991 ; etc.). Dans des études récentes, les modèles de complexation de surface ont été appliqués de façon satisfaisante à la modélisation du transport et du comportement de l'arsenic dans les eaux de sub-surface (PHREEQC : Welch et Lico, 1998 ; MINTEQ2 : Smith et Jaffé, 1998 ; MICROQL : Carrillo et Drever, 1997).

c) Oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes de fer : données thermodynamiques

Parmi les différents minéraux à base de fer susceptibles d'adsorber de l'arsenic, on distingue :

- les (oxy-)hydroxydes de fer mal cristallisés hydratés nommés HFO (Hydrous Ferric Oxide) ou ferrihydrite selon les auteurs : HFO (Pierce et Moore, 1982 ; Belzile et Tessier, 1990 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Wilkie et Hering, 1996 ; Weiss *et al.*, 1999) ; ferrihydrite (Waychunas *et al.*, 1993 ; Fuller *et al.*, 1993 ; Raven *et al.*, 1998 ; Jain *et al.*, 1999) ;
- les oxydes et hydroxydes de fer bien cristallisés de structure connue :
 - . goethite α -FeOOH (Goldberg, 1986 ; Bowell, 1994 ; Grossl *et al.*, 1997 ; Lützenkirchen et Lövgren, 1998 ; Manning *et al.*, 1998 ; Waychunas *et al.*, 1993),
 - . lépidocrocite γ -FeOOH (Bowell, 1994 ; Waychunas *et al.*, 1993),
 - . akaganéite β -FeOOH (Waychunas *et al.*, 1993), et un hydroxyde de fer granulaire proche de l'akaganéite (Driehaus *et al.*, 1998),
 - . hématite Fe_2O_3 (Bowell, 1994) ;
- des espèces particulières ont également fait l'objet d'études : une rouille verte $\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Randall *et al.*, 2001), un hydroxyde Fe(III)/Cr(III) étudié par Namasivayam et Senthilkumar (1998).

Les hydroxydes de fer (principalement la ferrihydrite) sont particulièrement efficaces en terme de rétention de l'arsenic, surtout pour l'arséniate, As(V). La capacité d'adsorption de la ferrihydrite vis-à-vis de l'arsenic dépend du pH. L'élimination d'arséniate par adsorption est plus importante que celle de l'arsénite, car l'espèce oxydée existe sous forme d'anions mono- ou di-valents dans les eaux (H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-}), alors que l'espèce réduite y est principalement présente sous forme neutre (H_3AsO_3^0).

Les constantes intrinsèques d'équilibre des réactions de complexation de l'arsenic sur la surface des oxydes de fer sont compilées (tabl. 8). Les auteurs cités sont référencés par des chiffres et indiqués en commentaire de tableau. Pour un adsorbant et une réaction de complexation donnés, plusieurs constantes intrinsèques provenant de

différentes sources peuvent être indiquées. Chacune de ces constantes intrinsèques et la source d'où elle est issue sont caractérisées par une mise en forme propre (normal, italique, gras, souligné...). Ceci doit faciliter la lecture des tableaux et la comparaison des données.

| Réactions | HFO | Ferrihydrite | Goethite | Fe-hydrox. | | |
|---|------|--------------------------|----------|---|-------|------------------------------------|
| Acidité de surface | Réf. | [1, 2] | [3] | [4, 5, 6, 7] | [8] | |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeOH}_2^+$ | | 7,29 | 7,29 | 7,31 7,52 11,0 ^a <u>5,97</u> | 5,1 | $K_{a1}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{FeOH}^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$ | | -8,93 | -8,93 | -8,80 -10,6 -13,0 ^a | -10,7 | $K_{a2}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}^+$ | | | | 7,52 ^a | | $K_{a1}^{\text{int},2}$ |
| $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2^0 \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}(\text{OH})\text{O}^- + \text{H}^+$ | | | | -10,6 ^a | | $K_{a2}^{\text{int},2}$ |
| Adsorption de As(V) | | | | | | |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$ | | 29,31 | | 30,81 ^b 31,58 ^b 29,11 30,68 | | $K_{1\text{AsV}}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | | 23,51 | 26,72 | 26,51 ^b 27,23 ^b 24,11 25,78 26,03 | | $K_{2\text{AsV}}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | | | 19,84 | 20,08 ^b 21,00 ^b 18,41 18,31 21,23 | 21,2 | $K_{3\text{AsV}}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} \rightleftharpoons \equiv\text{FeOHAso}_4^{3-}$ | | 10,58 | | | | $K_{4\text{AsV}}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{HASO}_4^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | | 29,61 | | $K_{1\text{AsV}}^{\text{int},2}$ |
| $\equiv\text{Fe}(\text{OH})_2^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | | 23,61 | | $K_{2\text{AsV}}^{\text{int},2}$ |
| $2\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{HASO}_4^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | | 37,68 ^c 20,94 ^c | | $K_{1\text{AsV}}^{\text{int},2}$ |
| $2\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | | 32,08 | | $K_{2\text{AsV}}^{\text{int},2}$ |
| Adsorption de As(III) | | | | | | |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_3^0 + \text{H}_2\text{O}$ | | 5,41 | 5,74 | | | $K_{1\text{AsIII}}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{Fe}^{\text{s}}\text{OH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}^{\text{s}}\text{H}_2\text{AsO}_3^0 + \text{H}_2\text{O}$ | | 8,16 ^d | | | | |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeHASO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | | | -2,88 | | -3,1 | $K_{2\text{AsIII}}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeAsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ | | | -10,95 | | | $K_{3\text{AsIII}}^{\text{int},1}$ |
| $2\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{HASO}_3^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | | <u>9,22</u> | | $K_{1\text{AsIII}}^{\text{int},2}$ |
| $2\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{AsO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | | | | <u>0,51</u> | | $K_{2\text{AsIII}}^{\text{int},2}$ |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 + \text{K}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeHASO}_3\text{K}^0 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | | | | | -2,1 | $K_{\text{KAsIII}}^{\text{int},1}$ |
| $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{K}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeO-K} + \text{H}^+$ | | | | | -9,0 | $K_{\text{K}}^{\text{int},1}$ |

[1] Dzombak et Morel (1990) ; [2] Wilkie et Hering (1996) ; [3] Swedlund et Webster (1999) ; [4] Goldberg (1986) ; [5] Manning et Goldberg (1996a) ; [6] Grossl *et al.* (1997) ; [7] Manning *et al.* (1998) ; [8] Meng *et al.* (2000).

^a : modèle à capacité constante avec deux types de sites (MCC2s) ; les sites bidentés sont à comparer aux sites monodentés du MCC1s - ^b : valeurs obtenues par les mêmes auteurs [4] pour deux goethites différentes - ^c : valeurs données par les mêmes auteurs [6] (cf. § 0-) - ^d : site d'adsorption forte.

Tabl. 8 - Récapitulatif des constantes d'équilibre (log K) des réactions de surface sur les (hydr)oxydes de fer (acidité, adsorption de As^V, de As^{III}) les conditions de calculs sont listées dans le tableau 9 (cf. infra).

| Phases | Réf. | Modèle | Conditions de calcul |
|------------------|------|--------------------|---|
| HFO | [1] | MGDC ^a | Sites d'adsorptions forte et faible confondus ; N ≈ N ^w = 0,2 mol _{site} /mol _{Fe} . A = 600 m ² /g ; M = 90 g/mol. |
| HFO | [2] | MGDC ^a | Distinction des sites d'adsorptions forte (s) et faible (w) : N ^w = 0,2 mol _{site} /mol _{Fe} ; N ^s = 0,005 mol _{site} /mol _{Fe} . A = 600 m ² /g ; M = 90 g/mol. |
| Ferrihydrite | [3] | MGDC ^a | Sites d'adsorptions forte et faible confondus ; N ≈ N ^w = 0,2 mol _{site} /mol _{Fe} ; A = 600 m ² /g ; M = 90 g/mol ; |
| Goethite-A | [4] | MCC1s ^b | A = 60 m ² /g ; M = 88,85 g/mol ; nb. de sites : N = 1,4·10 ⁻² mol _{site} /mol _{Fe} ; capacité : C = 1,06 F·m ⁻² (Goldberg et Sposito, 1984). |
| Goethite-C | [4] | MCC1s ^b | A = 32 m ² /g ; M = 88,85 g/mol ; densité max. d'adsorption : N = 8,3·10 ⁻³ mol _{site} /mol _{Fe} ; capacité : C = 1,06 F·m ⁻² . |
| Goethite | [5] | MCC1s ^c | A = 43,7 m ² /g ; M = 88,85 g/mol ; nb. de sites : N = 0,015 mol _{site} /mol _{Fe} ; capacité : C = 1,06 F·m ⁻² . |
| Goethite | [5] | MCC2s ^c | A = 43,7 m ² /g ; M = 88,85 g/mol ; nb. de sites : N = N ₁ + N ₂ , N ₁ = 0,007 mol _{site} /mol _{Fe} , N ₂ = 0,008 mol _{site} /mol _{Fe} ; C = 1,06 F·m ⁻² |
| Goethite | [6] | MCC2s ^c | A = 50 m ² /g ; M = 88,85 g/mol ; nb. de sites : N = 0,017 mol _{site} /mol _{Fe} ; C = 1,06 F·m ⁻² . |
| Goethite | [7] | MCC2s ^c | A = 45 m ² /g ; M = 88,85 g/mol ; nb. de sites : N = 0,018 mol _{site} /mol _{Fe} ; C = 1,06 F·m ⁻² . |
| Hydroxyde de fer | [8] | MTC ^d | nb. de sites : N = 0,9 mol _{site} /mol _{Fe} ; densité de sites = 11,4 sites/nm ² ; C ₁ (couche o) = 1,40 F·m ⁻² ; C ₂ (couche □) = 0,20 F·m ⁻² |

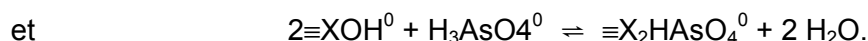
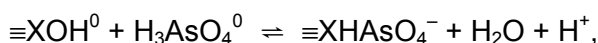
^a : modèle à couche diffuse généralisé - ^b : modèle à capacité constante avec un seul site d'adsorption - ^c : modèle à capacité constante avec deux sites d'adsorption (1 site de complexation monodentée, 1 site de complexation bidentée) - ^d : modèle à triple couche tenant compte des complexes de sphère interne et de sphère externe, d'après Hayes et Leckie (1987).

Tabl. 9 - Conditions de calculs des constantes d'équilibre des réactions de surface listées dans le tableau 8.

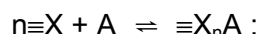
De manière générale, les données concernant les constantes intrinsèques d'adsorption de l'arsenic, pour un substrat donné, peuvent être très variables d'un auteur à l'autre. Outre les différences de conditions expérimentales fixées par les divers auteurs, ces disparités sont dues (1) au modèle de complexation de surface employé, (2) à la représentation stœchiométrique des complexes bidentés, le cas échéant, et (3) à la méthode de calcul des constantes intrinsèques.

Pour ce dernier point, on peut citer les travaux de Grossl *et al.* (1997). Ceux-ci ont calculé les constantes intrinsèques d'adsorption de l'arsenic sur la goethite, en utilisant d'une part le MCC avec des données mesurées à l'équilibre et d'autre part à partir des cinétiques d'adsorption mesurée en utilisant la technique dite du « *p-jump* » (ou « saut de pression »). Les données obtenues par Grossl *et al.* (1997), bien que fortement distinctes pour certaines réactions de complexation de surface, sont néanmoins destinées à être utilisées dans le MCC.

Notons également que la nature des complexes utilisés influe sur la valeur des constantes intrinsèques d'équilibre comme l'ont montré Grossl *et al.* (1997) par la méthode cinétique du « *p-jump* » pour les réactions :



Ces constantes furent également estimées à l'aide du programme FITEQL v.3.1. Les résultats obtenus par l'une et l'autre méthode, pour la réaction de formation de complexes monodentés, sont comparables : $\log K_{2A}^{int} = 5,1$ par ajustement de données, et $\log K_{2A}^{int} = 5,35$ expérimentalement. En revanche, les résultats sont totalement différents pour la formation de complexes bidentés : $\log K_{2,2A}^{int} = 17$ par ajustement de données, et $\log K_{2,2A}^{int} = 0,26$ expérimentalement. Cette différence est peut-être à relier à la manière de prendre en compte les liaisons polydentées. Une première approche est effectivement d'écrire la réaction comme suit :



$\equiv X$ est un site d'adsorption, n est le nombre de sites impliqués, A est l'espèce adsorbée. C'est ce qu'ont fait Grossl *et al.* (1997) et Manning *et al.* (1998). Alors, la constante d'équilibre de la réaction est donnée par $K = [\equiv X_n A] [\equiv X]^{-n} [A]^{-1}$. Selon White (1998), ce point de vue revient à supposer, à tort, que la probabilité de trouver n sites rassemblés est proportionnelle à la concentration de sites, puissance n . L'auteur suggère de considérer la réaction avec un site de surface polydenté, $\equiv X_n$, dont la concentration est $[\equiv X]/n$. La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K = [\equiv X_n A] [\equiv X]^{-1/n} [A]^{-1}.$$

Le rapport $1/n$ peut éventuellement être sous-entendu dans la réaction (Manning et Goldberg, 1996a).

d) Oxydes, hydroxydes de manganèse

Les oxydes et hydroxydes de manganèse sont capables d'adsorber de l'arsenic (Driehaus *et al.*, 1995 ; Bajpai et Chauduri, 1999), mais selon des mécanismes beaucoup plus complexes que ceux décrits dans le cas de l'adsorption de l'arsenic par des (hydr)oxydes de fer. Les phénomènes d'adsorption de l'arsenic par des (hydr)oxydes de manganèse sont intimement liés à des processus d'oxydation de l'arsenic et de réduction du manganèse (Oscarson *et al.*, 1983 ; Moore *et al.*, 1990 ; Scott et Morgan, 1995 ; Nesbitt *et al.*, 1998).

Le principal minéral de manganèse étudié pour ses interactions avec l'arsenic est la birnessite.

On relève également des travaux dans lesquels le manganèse (III) se trouve être associé à de la goethite (Sun *et al.*, 1999). L'objectif est d'utiliser les capacités « arséno-oxydantes » du manganèse et d'adsorption de l'arséniate par la goethite pour favoriser la diminution de la teneur en arsenic dissous.

Le PCZ de la birnessite, donné par Scott et Morgan (1995), est de 2,7. Par conséquent, l'adsorption d'arsenic (As^V) est défavorisée pour les pH généralement rencontrés, *i.e.* supérieurs à 2,7. Cependant, l'arsénite réagit avec la birnessite pour produire de l'arséniate, d'une part, et du manganèse Mn^{2+} , d'autre part. Ce dernier, positivement chargé, est adsorbé à la surface de la birnessite et contribue à augmenter la charge surfacique du minéral. Les conditions de surface deviennent alors favorables à l'adsorption de l'arséniate (Takamatsu *et al.*, 1985 ; Bajpai et Chauduri, 1999).

Mais plusieurs autres travaux suggèrent que l'adsorption de l'arsenic par la birnessite concerne plutôt la forme réduite $As(III)$, et qu'elle constitue une étape éphémère dans un mécanisme global d'oxydation de l'arsenic, lié à une dissolution-réduction du

manganèse de la surface de la birnessite (Scott et Morgan, 1995 ; Nesbitt *et al.*, 1998). Cependant, ces travaux n'évoquent pas les phénomènes d'adsorption décrits précédemment.

En outre, si certains des travaux précités décrivent précisément les différents mécanismes impliqués dans l'oxydation de l'arsenic par la birnessite, ainsi que leur

cinétique, aucune donnée thermodynamique spécifique n'y est déterminée. Par ailleurs, certains mécanismes importants liés à la mobilité de l'arsenic, qui sont décrits dans la littérature (dissolution oxydante de la birnessite, associée à la réduction du manganèse ; activités organique et bactérienne), ont été rapportés dans ce chapitre. Cependant, l'interprétation en termes de constantes intrinsèques d'adsorption, de sorte que ces processus soient pris en compte dans les modèles de complexation de surface, fait encore défaut.

3. Conclusions

Constituant une première phase de rendu du travail concernant l'évaluation comportemental des déchets ou des sols contenant de l'arsenic, ce rapport fait un très large point de l'état de la connaissance sur l'arsenic. Ce point bibliographique « généralités sur l'arsenic et retours d'expérience » aborde quatre grands thèmes qui permettent de développer l'essentiel de la connaissance sur ce métalloïde fréquemment regroupé à tort dans les métaux lourds.

Le premier, basé sur l'analyse de la distribution géochimique de l'arsenic, permet de définir une origine essentiellement profonde pour ses concentrations et une distribution quasi universelle de ses anomalies de répartition au niveau de l'écorce terrestre. L'arsenic est porté par la majorité des fluides hydrothermaux qui irriguent et drainent les fractures de l'écorce terrestre et sont à l'origine des minéralisations métalliques. Ses formes de distributions sont extrêmement variées, puisque à l'égal des phosphates il est porté par plus de cinq cents phases minérales. Cette grande variété de distribution de l'espèce arsenic fait qu'il peut être piégé dans des structures minérales stables pour des conditions de pression et températures extrêmement larges.

Le second, basé sur l'analyse du rapport existant entre le milieu vivant et le métalloïde, démontre que ce dernier peut être pris en compte dans le cycle de respiration (*s.l.*) des micro-organismes. Ainsi, il peut suivant les conditions physico-chimiques du milieu et la nature biologique des souches bactériennes être oxydé ou réduit et de fait, être plus ou moins disponible pour d'éventuels transferts dans l'hydrosphère et *in fine* avoir un impact plus ou moins marqué pour l'environnement et l'homme.

Le troisième, par l'analyse des retours d'expériences industrielles, propose un tour d'horizon sur les sites pollués et la nature des pollutions. Cette analyse des procédés impliqués dans la production des produits arséniés et de la nature des résidus, prépare la définition d'une typologie des pollutions qui sera complétée par les expérimentations faites sur les pyrites arséniées.

Le quatrième, par la compilation des données thermodynamiques disponibles dans la littérature, apporte une base cohérente aux données critiquées, nécessaire à la modélisation des équilibres et aux études de sensibilité à la variation des paramètres intensifs.

Bibliographie

- Ahmann D., Roberts A.L., Krumholz L.R., Morel F.M.M. (1994) - Microbe grows by reducing arsenic. *Nature, G.B.*, 371, p. 750.
- Akinfiyev N.N., Zotov A.V., Nikonorov A.P. (1992) - Thermodynamic Analysis of Equilibria in the As(III)-S(II)-O-H System. *Geochem. Intl.*, 29, p. 109-121.
- Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J. (1991) - MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. EPA/600/3-91/021, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia.
- Angeli J., Souchay P. (1960) - Sur les thioarsenites en solution. *C.R. Acad. Sci., Fr.*, 250, p. 713-715.
- Bajpai S., Chaudhuri M. (1999) - Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand. *J. Environ. Engin.*, 125, p. 782-784.
- Ball J., Nordstrom D.K. (1991) - User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base, 50 p.
- Ballantyne J.M., Moore J.N. (1988) - Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, p. 475-483.
- Baranger P., Le Guern C., Crouzet C., Bodénan F., Conil P., Giffaut E. (2002) - Trapping of U, Th and Rare Earth Elements in an active natural system (Cézallier, France): Experimental study and modelling. Submitted to *J. Cont. Hydrol.*
- Barton P.B. Jr. (1969) - Thermodynamical study of the system Fe-As-S. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, p. 841-857.
- Barton P.B., Skinner B.J. (1979) - Sulfide Mineral Stabilities. *In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, H. Barnes (Ed.), New York, Wiley & Sons, p. 278-403.
- Basset R.T. (1977) - The geochemistry of boron in thermal waters. Ph.D. dissertation, Stanford Univ.
- Beaucaire C., Criaud A., Michard G. (1987) - Contrôle des concentrations de certains éléments traces (As, Sb, Ge, U, Ra, Ba) dans les eaux de Cézallier (Massif central, France). *Chem. Geol.*, 63, p. 85-99.
- Beezer A.E., Mortimer C.T., Tayler (1965) - Heats of formation and bond energies. Part XIII. Arsenic tribromide, arsenious and arsenic oxides, and aqueous solutions of sodium arsenite and sodium arsenate. *J. Chem. Soc. (Aug.)*, p. 4471-4478.
- Belzile N., Tessier A. (1990) - Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p. 103-109.
- Benjamin M.M., Leckie J.O. (1982) - Effects of complexation by Cl, SO₄, and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 16, p. 162-170.
- Bhumbla D.K., Keefer R.F. (1994) - Arsenic mobilization and bioavailability in soils. *In « Arsenic in the Environment, Part I : Cycling and characterization »*. Eds J.O. Nriagu (John Wiley & sons, Inc.), p. 51-82.

- Bodénan F., Gaucher E., Baranger P., Piantone P., Braibant G. (2000) - Hydrogeochemical study of an arsenic-bearing gold-mine site. *In: Proc. Goldschmidt 2000 Conference, Oxford, UK. J. Conf. Abstracts*, 5(2) p. 222.
- Barbier J., Piantone P. (1999) - Résidu de Procédés Thermiques : élaboration d'un référentiel. BRGM/RP-50888-FR, 70 p.
- Bisson M., Lefèvre J.P., Lévêque S., Magaud H., Pichard A., Morin A., Houeix N. (2000) - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Arsenic. INERIS.
- Bousserrhine N. (1995) - Étude de paramètres de la réduction bactérienne du fer et application à la déferrification et au blanchiment de minéraux industriels. Thèse Doc. Univ. Nancy 1.
- Borkovec M., Westall J. (1983) - Solution of the Poisson-Boltzmann equation for surface excesses of ions in the diffuse layer at the oxide-electrolyte interface. *J. Elect. Chem.*, 150, p. 325-337.
- Boyle R.W. (1979) - The geochemistry of gold and its deposits. *Geol. Surv. Canada Bull.*, 280, 584 p.
- Boyle R.W., Jonasson I.R. (1973) - The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Expl.*, 2, p. 251-296.
- Bowell R.J. (1994) - Sorption of arsenic by iron oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochem.*, 9, p. 279-286.
- Brierley C.L., Brierley J.A. (1973) - A chemoautotrophic and thermophilic microorganism isolated from an acid hot spring. *Can. J. Microbiol.* 19, p. 183-188.
- Britske E.V., Kapustinskiy (1949) - Thermal constants of Inorganic Substances. *Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow-Leningrad.*
- Brown P.L., Sylva R.N., Ellis J. (1985) - An equation for predicting the formation constants of hydroxo-metal complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 723.
- Bryndzia L.N., Kleppa O.J. (1988) - Standard molal enthalpies of formation of realgar (α -AsS) and Orpiment (As_2S_3) by high-temperature direct-synthesis calorimetry. *J. Chem. Thermodynamics*, 20, p. 755-764.
- Carrillo A., Drever J.I. (1997) - Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. *Environ. Geol.*, 35, p. 251-257.
- Chukhlantsev V.G. (1956) - The solubility products of a series of arsenates. *Zurn. Analyt. Khim.*, 11, p. 565-571 (in Russian).
- Clara M., Magalhaes F., Pedrosa de Jesus J.D., Williams P.A. (1988) - The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Mineral. Magazine*, 52, p. 679-690.
- Collinet-Latil (1989) - Lixiviation bactérienne par *Thiobacillus ferrooxidans* et *Thiobacillus thiooxidans* d'un concentré de flottation arsénopyriteux aurifère. Thèse de Doctorat, université de Provence Aix-Marseille I.
- Colmer A.R., Hinkle M.E. (1947) - The role of microorganisms in acid mine drainage : a preliminary report. *Science, USA*, 106, p. 253.

- Corstjens P.L.A.M., De Vrind J.P.M., Westbroek P., Vrind-De Jong E.W. (1992) - Enzymatic iron oxidation by *Leptothrix discophora* : Identification of an iron-oxidizing protein. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, n° 2, p. 450-454.
- Criaud A., Fouillac C. (1986a) - Étude des eaux minérales carbogazeuses du Massif central français, Part I. Potentiel d'oxydo-réduction et comportement du fer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p. 525-533.
- Criaud A., Fouillac C. (1986b) - Étude des eaux minérales carbogazeuses du Massif central français, Part I. Comportement de quelques métaux en traces, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p. 525-533.
- Criaud A., Fouillac C. (1989) - The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters: examples from the Massif central of France, the Island of Dominica in the leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and southwest Bulgaria. *Chem. Geol.*, 76, p. 259-269.
- Davis A., Ruby M.V., Bloom M., Schoof R., Freeman G., Bergstrom P.D. (1996) - Mineralogic constraints on bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environ. Sci. Technol.*, 30, p. 392-399.
- Davis J.A., Kent D.B. (1990) - Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Mineral-water interface geochemistry, M.F. Hochella, Jr., and A.F. White (Eds). *Rev. Miner.*, 23, p. 177-260.
- Delany J.M., Lunden S.R. (1991) - The LLNL thermochemical data base - revised data and format for the EQ3/6 package. UCID-21658. Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, CA.
- Dove P.M., Rimstidt J.D. (1985) - The solubility and stability of scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Mineral.*, 70, p. 838-844.
- Dowdle P.R., Laverman A.M., Oremland R.S. (1996) - Bacterial dissimilatory reduction of arsenic(V) to arsenic(III) in anoxic sediments. *Applied Environmental Microbiology*, 62, p. 1664-1669.
- Driehaus W., Seith R., Jekel M. (1995) - Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Wat. Res.*, 29, p. 297-305.
- Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U. (1998) - Granular ferric hydroxide: a new adsorbent for removal of arsenic from natural water. *J. Water SRT - Aqua*, 47, p. 30-35.
- Dutt N.K., Gupta A. (1961) - Fluoroarsenates and their analogies with sulphates Part III. Stability of fluoroarsenate ion and its comparison with fluophosphate ion. *J. Ind. Chem. Soc.*, 38, n° 4, p. 249.
- Dutré V., Vandecasteele C. (1998) - Immobilization mechanism of arsenic in waste solidified using cement and lime. *Environ. Sci. Technol.*, 32, p. 2782-2787.
- Dutré V., Kestens C., Schaep J., Vandecasteele C. (1998) - Study of the remediation of a site contaminated with arsenic. *The Science of the Total Environment*, 220, p. 185-194.
- Dutré V., Vandecasteele C. (1997) - Influence of the type of cement used on the leaching of contaminants from solidified waste containing arsenic. In : Waste Materials in Construction : Putting theory into practice WASCON'97, Edited by J.J.J.M. Goumans, G.J. Senden, and H.A. Van des Sloot, Amsterdam : Elsevier, 1997, p. 513-517.

- Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) - Surface complexation modeling. Hydrated ferric oxide. John Wiley & Sons, 393 p.
- Eary L.E. (1992) - The solubility of amorphous As_2S_3 from 25 to 90 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, p. 2267-2280.
- Edita V., Ludovit M., Pavol P. (1999) - Methods of arsenic waste treatment and disposal - Case studies - In: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS'99, Edited by I. Gaballah, J. Hager, and R. Solozabal, San Sebastian, 1999, p. 65-73.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1999) - Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Vol. I: The K_d model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. EPA 402-R-99-004A, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation, Washington, DC.
- Essington M.E. (1988a) - Estimation of the Standard Free Energy of Formation of Metal Arsenates, Selenates, and Selenites. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 52, p. 1574-1579.
- Essington M.E. (1988b) - Solubility of barium arsenate. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 52, p. 1566-1570.
- Evanko C.R., Dzombak D.A. (1997) - Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Technology Evaluation Report, TE-97-01; GWRTAC, Pittsburgh.
- Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1985) - A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Coll. Interf. Sci.*, 106, p. 226-242.
- Felmy A.R., Rustad J.R. (1998) - Molecular statistics calculations of proton binding to goethite surfaces: thermodynamic modeling of the surface charging and protonation of goethite in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, p. 25-31.
- Foster A.L., Brown Jr G.E., Parks G.A. (1998) - Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-Ray spectroscopy. *Amer. Miner.*, 83, p. 553.
- Foucher S., Battaglia-Brunet F., d'Hugues P., Clarens M., Godon J.J., Morin D. (2001a) - Evolution of the bacterial population during the batch bioleaching of a cobaltiferous pyrite in a suspended-solids bubble column, and comparison with a mechanically-agitated reactor. In: « Biohydrometallurgy : Fundamentals, technology and Sustainable development », Part A., (Eds. Ciminelli V.S.T. and Garcia O. Jr), p. 3-11.
- Foucher S., Battaglia-Brunet F., Ignatiadis I., Morin D. (2001b) - Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chem. Eng. Sci.*, 56, p. 1639-1645.
- Francis C.A., Obraztsova A.Y., Tebo B.M. (2000) - Dissimilatory metal reduction by facultative anaerobe *Pantoea agglomerans* SP1. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(2), p. 543-548.
- Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. (1993) - Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p. 2271-2282.
- Gaskova O., Azaroual M., Bodenan F., Gaucher E. (1999) - Evidenced redox disequilibrium from iron and arsenic behavior in tailing leachate (Cheni site, France). In: Proc. Goldschmidt Conference, Cambridge, Massachusetts, USA.

- Goldberg S. (1986) - Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminium and iron oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 50, p. 1154-1157.
- Goldberg S., Sposito G. (1984) - A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 48, p. 772-778.
- Goebel B.M., Stackebrandt E (1994) - Cultural and phylogenetic analysis of mixed microbial populations found in natural and commercial bioleaching environments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, p. 1614-1621.
- Goebel B.M., Stackebrandt E. (1995) - Molecular analysis of the microbial biodiversity in a natural acidic environment. *In: Biohydrometallurgical processing* (Jerez C.A., Vargas T., Toledo H. and Wiertz J.V.), p. 43-52. University of Chile, Santiago.
- Golovacheva R.S., Karavaiko G.I. (1978) - A new genus of thermophilic spore-forming bacteria, *Sulfobacillus*. *Microbiology*, 47, p. 658-664.
- Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H. (1992) - Chemical Thermodynamics, Vol. 1: Chemical Thermodynamics of Uranium, North-Holland, Amsterdam, 1, 714 p.
- Grossl P.R., Eick M., Sparks D.L., Goldberg S., Ainsworth C.C. (1997) - Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Tech.*, 31, p. 321-326.
- Guyoneau R., De Wit R., Matheron R., Caumette P. (1998) - Impact of macroalgal dredging on dystrophic crises and phototrophic bacterial blooms (red waters) in a brackish coastal lagoon. *Oceanologica acta*, 21, p. 551-561.
- Hayes K.F. (1987) - Equilibrium, spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface. Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford CA.
- Hayes K.F., Leckie J.O. (1987) - Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. coll. Interf. Sci.*, 115, p. 564-572.
- Hallbeck L., Pedersen K. (1990) - Culture parameters regulating stalk formation and growth rate of *Gallionella ferruginea*. *J. Gen. Microbiol.*, 136, p. 1675-1680.
- Hamsch B., Raue B., Brauch H.J. (1995) - Determination of arsenic(III) for the investigation of the microbial oxidation of arsenic(III) to arsenic(V). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 23, p. 166-172.
- Heinrich C.A., Eadington P.J. (1986) - Thermodynamic prediction of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 81, n° 3, p. 511-529.
- Helz G.R., Tossell J.A., Charnock J.M., Patrick R.A.D. *et al.* (1995) - Oligomerization in As(III) sulfide solutions. Theoretical constraints and spectroscopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, p. 4591-4604.
- Hess R.E., Blanchard R.W. (1976) - Arsenic stability in contaminated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40, p. 847-852.
- Hingston F.J. (1970) - Specific adsorption of anions on goethite and gibbsite. Ph.D. Thesis. Univ. of W. Australia, Nedlands.
- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1971) - Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.*, 52, p. 334-342.

- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1972) - Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23, p. 177-192.
- Hochella M.F. Jr., White A.F. (Eds) (1990) - Mineral-water interface geochemistry. *Rev. Miner.*, 23, 603 p.
- Ilyaletdinov A.N., Abdrashitova S.A. (1981) - Autotrophic oxidation of arsenic by a culture of *Pseudomonas arsenitoxidans*. *Mikrobiologiya*, 50, p. 197-204.
- Jackson B.P., Miller W.P. (1999) - Soluble arsenic and selenium species in fly ash/organic waste-amended soils using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 33, p. 270-275.
- Jain A., Raven K.P., Loeppert R.H. (1999) - Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.*, 33, p. 1179-1184.
- Jain C.K., Ali I. (2000) - Arsenic occurrence, toxicity and speciation techniques. *Wat. Res.*, vol. 34, n° 17, p. 4304-4312.
- Johannesson K.H., Lyons W.B., Huey S., Doyle G.A., Swanson E.E., Hackett E. (1997) - Oxyanion concentrations in eastern Sierra Nevada rivers - 2. Arsenic and Phosphate. *Aquatic Geochemistry*, 3, p. 61-97.
- Johnson G.K., Papatheodorou G.N., Johnson C.E. (1980) - The enthalpies of formation and high-temperature thermodynamic functions of As₄S₄ and As₂S₃. *J. Chem. Thermodynamics*, 12, p. 545-557.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992) - SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.*, 18, p. 899-947.
- Jonhson D.B. (1991) - Diversity of microbial life in highly acidic, mesophilic environments. In « Diversity of Environmental Biogeochemistry », Eds J. Berthelin, Elsevier, Amsterdam, p. 225-235.
- Jonhson D.B., Chauri M.A., McGinness S. (1993) - Biogeochemical cycling of iron and sulphur in leaching environments. *FEMS Microbiol. Rev.*, 11, p. 63-70.
- Jones C.A., Inskeep W.P., Neuman D.R. (1997) - Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. *J. Environ. Qual.*, 26, p. 433-439.
- Juillot F., Ildefonse Ph., Morin G., Calas G., de Kersabiec A.M., Benedetti M. (1999) - Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site : mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*, 14. p. 1031-1048.
- Jung F. (1939) - Löslichkeit und Reaktionsweise des Arsenwasserstoffs im Blut. *Biocg. Z.*, B. 302.
- Kirschning H.J., Plieth K. (1955) - Electrochemische Bestimmung des Umwandlungspunktes der kubischen und. *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, 280, p. 346-352.
- Konopik N., Leberl O. (1949) - Dissoziationskonstanten sehr schwacher Sauren. *Montasch*, b. 80, p. 655.
- Korte N.E., Fernando Q. (1991) - A review of arsenic (III) in groundwater. *Crit. Rev. in Environ. Control*, 21, p. 1-39.

- Krause E., Ettel Y.A. (1988) - Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. *Amer. Miner.*, 73, p. 850-854.
- Kretschmar U., Scott S.D. (1976) - Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can. Miner.*, 14, p. 364-386.
- Krupp R.E. (1990a) - Comment on « As(III) and Sb(III) sulfide complexes: An evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data » by N.F. Spycher and M.H. Reed. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p. 3239-3240.
- Krupp R.E. (1990b) - Response to the Reply by N.F. Spycher and M.H. Reed. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p. 3245.
- Ladeira A.C.Q., Ciminelli V.S.T., Duarte H.A., Alves M.C.M., Ramos A.Y. (2001) - Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, p. 1211-1217.
- Lassin A., Azaroual M. (2000) - Evolution of different redox couples during the weathering of mine waste. *In: Proc. Goldschmidt 2000 Conference, Oxford, UK. J. Conf. Abstracts*, 5(2), p. 621-622.
- Latimer W.M. (1952) - The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution, 2nd ed. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 392 p.
- Laverman A.M., Blum J.S., Schaeffer J.K., Philips E.J.P., Lovley D.R., Oremland R.S. (1995) - Growth of strain SES-3 with arsenate and other diverse electron acceptors. *Applied Environmental Microbiology*, 61, p. 3556-3561.
- Leblanc M., Achard B., Ben Othman D., Luck J.M., Bertrand-Sarfati J., Personné J.Ch. (1996) - Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied Geochemistry*, vol. 11, p. 541-554.
- Leckie J.O., Benjamin M.M., Hayes K., Kaufman G., Altmann S. (1980) - Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Final Report EPRI CS-1513, Palo Alto, CA.
- Leist M., Casey R.J., Caridi D. (2000) - The management of arsenic wastes : problems and prospects. *Journal of hazardous materials*, B76, p. 125-138.
- Lovley (1991) - Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Rev.*, 55, p. 529-587.
- Lovley D.R., Giovannoni S.J., White D.C., Champine J.E., Phillips E.J.P., Gorby Y.A., Goodwin S. (1993) - *Geobacter metallireducens* gen. Non. Sp. nov., a microorganism capable of coupling the complete oxidation of organic compounds to the reduction of iron and other metals. *Arch. Microbiol.*, 159, p. 336-344.
- Lützenkirchen J., Lövgren L. (1998) - Experimental study of arsenite adsorption on goethite. *In: Proc. Goldschmidt 1998, Toulouse, France. Miner. Mag.*, 62A, p. 927-928.
- Machingawuta N.C., Broadbent C.P. (1994) - Incorporation of arsenic in silicate slags as a disposal option. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C : Mineral Process Extr. Metall.)*, 103, p. 1.
- Macy J.M., Nunan K., Hagen K.D., Dixon D.R., Harbour P.F., Cahill M., Sly L.I. (1996) - *Chrysiogenes arsenatis*, gen nov., sp. nov., a new arsenate-respiring bacterium isolated from gold mine wastewater. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 46, p. 1153-1157.

- Magalhaest M.C.F., Pedrosa De Jesus J.D., Williams P.A. (1988) - The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Min. Magazine*, 52, p. 679-690.
- Mah A.D. (1982) - Thermodynamic Data for Arsenic Sulfide Reactions. 85 p.
- Mahapatra P.P., Mahapatra L.M., Mishra B. (1986) - Solubility of calcium hydrogen arsenate in aqueous medium. *Ind. J. Chem.*, 25A, p. 647-649.
- Manning B.A., Goldberg S. (1996a) - Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 60, p. 121-131.
- Manning B.A., Goldberg S. (1996b) - Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays & Clay Min.*, 44, p. 609-623.
- Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. (1998) - Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, p. 2383-2388.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H. (1991) - Effect of Redox potential and pH of arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25, p. 1414-1419.
- Markosyan G.E. (1972) - A new iron-oxidizing bacterium *Leptospirillum ferrooxidans* gen. *Et sp. Nov. Biol. Zh. Arm*, 25, p. 26.
- Matera V. (2001) - Étude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse Université de Pau, 27 avril 2001.
- Meng X., Bang S., Korfiatis G.P. (2000) - Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Wat. Res.*, 34, p. 1255-1261.
- Mironova V.E., Kiselev V.P., Egizaryan M.B., Golovnev N.N., Pashkov G.L. (1995) - Ion association in aqueous solutions of calcium arsenate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 40, p. 1690-1691.
- Mironova G.D., Zotov A.V. (1980) - Solubility studies of the stability of As(III) sulfide complexes at 90 °C. *Geochem. Intl.*, 17, n° 2, p. 6-54.
- Mironova G.D., Zotov A.V., Gulko N.I. (1984) - Determination of the solubility of orpiment in acid solutions at 25-150 °C. *Geochem. Intl.*, 21, p. 53-59.
- Mironova G.D., Zotov A.V., Gulko N.I. (1990) - The solubility of orpiment in sulfide solutions at 25-150 °C and the stability of arsenic sulfide complexes. *Geochem. Intl.*, 27, n° 12, p. 61-73.
- Mitchell P., Potter C. (1999) - The future of waste treatment in the mining industry. *In: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS'99*, Edited by I. Gaballah, J. Hager and R. Solozabal, San Sebastian, 1999. p. 231-240.
- Möeller P., Kersten G. (1994) - Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and arsenopyrite surface. 29, p. 404-413.
- Moore J.N., Walker J.R., Hayes T.H. (1990) - Reaction scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite. *Clays & Clay Min.*, 38, p. 549-555.

- Namasivayam C., Senthilkumar S. (1998) - Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, p. 4816-4822.
- Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. (1974) - Handbook of thermodynamic data. U.S. Geol. Surv. Report, Inv. USGS-WRD-74-001, 328 p.
- Nesbitt H.W., Canning G.W., Bancroft G.M. (1998) - XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H₃AsO₃, with constraints on reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, p. 2097-2110.
- Newman D.K., Ahmann D., Morel F.M.M. (1998) - A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiology*, 15, p. 255-268.
- Newman D.K., Beveridge T.J., Morel F.M.M. (1997) - Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, p. 2022-2028.
- Nickel E.H. (1984) - The mineralogy and geochemistry of the weathering profile of the Teutonic Bore Cu-Pb-Zn-Ag sulphide deposit. *J. Geochem. Explor.*, 22, p. 239-264.
- Nimick D.A. (1998) - Arsenic hydrogeochemistry in an irrigated river valley. A reevaluation. *Ground Water*, 36, p. 743-753.
- Nimick D.A., Moore J.N., Dalby C.E., Savka M.W. (1998) - The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. *Water Resour. Res.*, 34, p. 3051-3067.
- Nishimura T., Itoh C.T., Tozawa K. (1988) - Stabilities and solubilities of metal arsenites and arsenates in water and effect of sulfate and carbonate ions on their solubilities *In: Arsenic metallurgy fundamentals and applications* (Reddy, Hendux, Queneau Eds). *Metall. Soc. Inc.*, p. 77-98.
- O'Reilly S.E., Strawn D.G., Sparks D.L. (2001) - Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 65, p. 67-77.
- Oremland R.S., Switzer Blum J., Culbertson C.W., Visscher P.T., Miller L.G., Dowdle P., Strohmaier F.E. (1994) - Isolation, growth, and metabolism of an obligatory anaerobic selenate-respiring bacterium, strain SES-3. *Applied Environmental Microbiology*, 60, p. 3011-3019.
- Osborne F.H., Ehrlich H.L. (1976) - Oxidation of arsenite by a soil isolate of *Alcaligenes*. *Journal of Applied Bacteriology*, 41, p. 295-305.
- Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K., Hammer U.T. (1983) - Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 47, p. 644-648.
- Pacheco S.V., Miranda R., Cervantes C. (1995) - Inorganic-ion resistance by bacteria isolated from a Mexico City freeway. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67, p. 333-337.
- Parkhurst D.L., Appello C.A.J. (1999) - User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations. Report 99-4259, 312 p.
- Peters G.R., McCurdy R.F., Hindmarch J.T. (1996) - Environmental aspects of arsenic toxicity. *Critical reviews in clinical laboratory sciences*, 33 (6), p. 457-493.

- Peterson M.L., Carpenter R. (1986) - Arsenic distribution in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B.C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p. 353-369.
- Peterson S.R., Hostetler C.J., Deutsch W.J., Cowan C.E. (1987) - MINTEQA user's manual. NUREG/CR-4808 (PNL-6106), Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Pfenning N. F., Widdel F., Trüper H. G. (1981) - The dissimilatory sulfate-reducing bacteria. In: « The Prokaryotes », Starr M.P., Stolp H., Trüper H.G., Balows A., Schlegel H.G. (Eds), vol. 1, p. 926-940.
- Phillips S.E., Taylor M.L. (1976) - Oxidation of arsenite to arsenate by *Alcaligenes faecalis*. *Applied Environmental Microbiology*, 32, p. 392-399.
- Picquet I., Videau G., Benzaazoua M., Marion Ph. (1995) - Inertage de stériles miniers arséno-sulfurés dans des liants hydrauliques. In : Procédés de Solidification et Stabilisation des déchets, Société Alpine de Publications, Nancy, p. 311-318.
- Pierce M.L., Moore C.B. (1982) - Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Wat. Res.*, 16, p. 1247-1253.
- Pokrovskii V.A., Helgeson H.C. (1995) - Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-NaCl}$. *Amer. J. Sci.*, 295, p. 1255-1342.
- Pokrovski G., Gout R., Schott J., Zotov A., Harrichoury J.C. (1996) - Thermodynamic properties of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, p. 737-749.
- POLDEN (1996) - Expertise des dépôts d'arsénites - arsénates de chaux situés sur le site de Salsigne. Étude réalisée à la demande de l'État, Ministère de l'Industrie, des Postes et Télécommunications et du Commerce Extérieur.
- Pringault O., Kühl M., De Wit R., Caumette P. (1998) - Growth of green sulphur bacteria in experimental benthic oxygen, sulphide, pH and light gradients. *Microbiology* (Reading), 144, p. 1051-1061.
- Randall S.R., Sherman D.M., Ragnarsdottir V.K. (2001) - Sorption of As(V) on green rust ($\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_12\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, p. 1015-1023.
- Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998) - Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, p. 344-349.
- Ravot G., Magot M., Fardeau M.L., Patel B.K.C., Thomas P., Garcia J.L., Ollivier B. (1999) - *Fusibacter paucivorans* gen. Nov., sp. Nov., and anaerobic, thiosulfate-reducing bacterium from an oil-producing well. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 49, p. 1141-1147.
- Reddy K.J., Sullivan M.E., Essington M.E., Lindsay W.H. (1987) - Strontium supplement to Technical Bulletin 134: Selection of standard free energies of formation for use in soil chemistry. Colorado State University Exp. Stn.
- Rimstidt J.D., Dove P.M. (1987) - Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Reply. Amer. Min.*, 72, p. 845-848.

- Roane T.M., Kellogg S.T. (1996) - Characterization of bacterial communities in heavy metal contaminated soils. *Canadian Journal of Microbiology*, 42, p. 593-603.
- Robert J. (1998) - L'eau du diable au Bangladesh. *Sciences et avenir*, juin 1998.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. (1978) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S.G.S. Bull.*, 1452, 1456 p.
- Robins R.G. (1985) - The aqueous chemistry of arsenic in relation to hydrometallurgical processes. Par.I, p.1-26. *In: Impurity control and disposal. Proc. CIM Annu. Hydrometall. Meet. 15th, Vancouver, BC. 18-22 Aug., 1985 Canadian Inst. of Mining and Metallurgy, Ottawa, Canada.*
- Robins R.G. (1987) - Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Discussion. *Amer. Min.*, 72, p. 842-844.
- Rochette E.A., Li G.C., Fendorf S.E. (1998) - Stability of Arsenate Minerals in Soil under Biotically Generated Reducing Conditions. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.*, 62, p. 1530-1537.
- Roden E.C., Lovley D.R. (1993) - Dissimilatory Fe(III) reduction by the marine microorganism *Desulfuromonas acetoxidans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, p. 734-742.
- Rowley M.V., Warkentin D.D., Sicotte V. (1997) - Demonstration of the Biosulphide Process at the former Britannia Mine. *In: « Fourth Int. Conf. on Acid Rock Drainage », Vancouver, B.C., vol. IV, p. 1533-1547.*
- Sadiq M, Zaidi T.H., Mian A.A. (1983) - Environmental behaviour of arsenic in soils: Theoretical. *Wat. Air and Soil Poll.*, 20, p. 369-373.
- Sahai N., Sverjensky D.A. (1997a) - Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, p. 2801-2826.
- Sahai N., Sverjensky D.A. (1997b) - Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, p. 2827-2848.
- Sahai N., Sverjensky D.A. (1998) - GEOSURF: a computer program for modeling adsorption on mineral surfaces from aqueous solution. *Comp. & Geosci.*, 24, p. 853-873.
- Santini J.M., Sly L.I., Schnagl R.D., Macy J.M. (2000) - A new chemolithoautotrophic arsenite-oxidizing bacterium isolated from a gold mine : phylogenetic, physiological, and preliminary biochemical studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, p. 92-97.
- Schindler P.W., Gamsjäger H. (1972) - Acid-base reactions of the TiO_2 (anastase)-water interface and the point of zero charge of TiO_2 suspensions. *Kolloid Z. Z. Polym.*, 250, p. 750-763.
- Schindler P.W., Kamber H.R. (1968) - Die acidität von silanolgruppen. *Helv. Chim. Acta*, 51, p. 1781-1786.
- Schumann R. (1924) - The free energy and heat content of arsenic trioxide and the reduction potential of arsenic. *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, p. 1444-1449.
- Scott M.J., Morgan J.J. (1995) - Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.*, 29, p. 1898-1905.

- Sergeyeva E.I., Khodakovskiy I.L. (1969) - Physicochemical conditions of formation of native arsenic in hydrothermal deposits. *Geochem. Intl.*, 6, p. 681-694.
- Seyler P., Martin J.M. (1989) - Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environ. Sci. Technol.*, 23, p. 1258-1263.
- Shock E.L., Helgeson H.C. (1988) - Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1 000 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, p. 2009-2036.
- Smith L.S., Jaffé P.R. (1998) - Modeling the transport and reaction of trace metals in water-saturated soils and sediments. *Water Resources Res.*, 34, p. 3135-3147.
- Sposito G. (1990) - Molecular models of ion adsorption on mineral surfaces. *In: Mineral-water interface geochemistry*, M.F. Hochella Jr., and A.F. White (Eds). *Rev. Miner.*, 23, p. 261-279.
- Spycher N.F., Reed M.H. (1989a) - As(III) and Sb(III) sulfide complexes: An evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, p. 2185-2194.
- Spycher N.F., Reed M.H. (1989b) - Evolution of broadlands-type epithermal ore fluid along alternative P-T paths: implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals. *Econ. Geol.*, 84, p. 328-359.
- Spycher N.F., Reed M.H. (1990a) - Reply to comments by R.E. Krupp on « As(III) and Sb(III) sulfide complexes: An evaluation of stoichiometry and stability from existing experimental data ». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p. 3241-3243.
- Spycher N.F., Reed M.H. (1990b) - Response to the Response of R.E. Krupp. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p. 3246.
- Stauffer R.E., Thompson J.M. (1984) - Arsenic and antimony in geothermal waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 2547-2561.
- Stolz J.F., Oremland R.S. (1999) - Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiology Reviews*, 23, p. 615-627.
- Stumm W., Morgan J.J. (1981) - *Aquatic Chemistry*, 2d ed., J. Wiley & Sons, New York.
- Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970) - Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta*, 42, p. 223-245.
- Sun X., Doner H.E. (1996) - An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci.*, 161, p. 865-872.
- Sun X., Doner H.E., Zavarin M. (1999) - Spectroscopy study of arsenite [As(III)] oxidation on Mn-substituted goethite. *Clays & Clay Min.*, 47, p. 474-480.
- Swash P.M., Monhemius A.J. (1994) - Hydrothermal precipitation from aqueous solutions containing iron (III), arsenate and sulphate. *In: Hydrometallurgy'94*, Institution of Mining and Metallurgy, Cambridge, England, p. 177.
- Swedlund P.J., Webster J.G. (1999) - Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Wat. Res.*, 33, p. 3414-3422.

- Switzer Blum J., Burns Bindi A., Buzzelli J., Stolz J.F., Oremland R.S. (1998) - *Bacillus arsenicoselenatis*, sp. nov., and *Bacillus selenitireducens*, sp. nov.: two haloalkaliphiles from Mono Lake, California that respire oxyanions of selenium and arsenic. *Arch. Microbiol.*, 171, p. 19-30.
- Takamatsu T., Kawashima M., Koyoma M. (1985) - The role of Mn_2^+ -rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Wat. Res.*, 19, p. 1029-1032.
- Thermodynamic Properties of Pure Substances (1978) - Glushko V.P. (Ed) + IVTANTERMO databank. Moscow: Nauka (in Russian).
- Thornber M.R. (1983) - Chemical processes of gossan assessment. In R.E. Smith Ed., *Geochemical exploration in deep weathered terrain*. CSIRO Institute of Energy and Earth Resources, 266 p.
- Thornber M.R., Taylor G.F. (1992) - The mechanisms of sulphide oxidation and gossan formation. In C.R.M. Butt and H. Zeegers Eds., *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*, Handbook of exploration geochemistry, 4, Elsevier, Amsterdam, p. 119-138.
- Tossell J.A. (1997) - Theoretical studies on arsenic oxide and hydroxide species in minerals and in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, p. 1613-1623.
- Twidell L.G., Plessas K.O., Comba P.G., Dahnke D.R. (1994) - Removal of arsenic from wastewaters and stabilisation of arsenic bearing solid wastes: summary of experimental studies. *Journal of hazardous materials*, 36, p 69.
- Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W., Wersin P. (1993) - A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p. 3505-3518.
- Van Weert G., Droppert D.J. (1994) - Aqueous processing of arsenic trioxide to crystalline scorodite. *Journal of metals*, 46, p. 36.
- Vandecasteele, C., Dutré V., Geysen D., Wauters G. (2002) - Solidification/stabilisation of arsenic bearing fly ash from metallurgical industry. Immobilisation mechanisms of arsenic. *Waste Management*, 22, p. 143-146.
- Vegt A.L. (de), Bayer H.G., Buisman C.J. (1997) - Biological sulfate removal and metal recovery from mine waters. SME Annual Meeting, Denver, Colorado, Feb. 24-27. Society for mining, Metallurgy, and Exploration, INC.
- Vink B.W. (1996) - Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chem. Geol.*, 130, p. 21-30.
- Voigt D.E., Brantley S.L., Hennes R.J.C. (1996) - Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.* 11, p. 633-643.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Halow I., Bailey S.M., Schumm R.H. (1968) - Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington Natl. Bur. Standards Tech. Note 270-3, 264 p.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H. Harlow I., Bailey S.M., Churney K.L., Butall R.L. (1982) - The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, S.2, 392 p.

- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. (1993) - Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p. 2251-2269.
- Waychunas G.A., Fuller C.C., Rea B.A., Davis J.A. (1996) - Wide angle X-ray scattering (WAXS) study of « two-line » ferrihydrite structure: Effect of arsenate sorption and counterion variation and comparison with EXAFS results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, p. 1765-1781.
- Webster J.G. (1990) - The solubility of As_2S_3 and speciation of As in dilute and sulphide-bearing fluids at 25 and 90 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p. 1009-1017.
- Weiss H., Daus B., Mattusch J. (1999) - Arsenic mobilization and precipitation from tin mill tailings in the Erzgebirge, Germany. *Chron. Rech. Min.*, 534, p. 13-19.
- Weissberg B.G., Dickson F.W., Tunell G. (1966) - Solubility of orpiment (As_2S_3) in Na_2S-H_2O at 50-200 °C and 100-1500 bars, with geological applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, p. 815-827.
- Welch A.H., Lico M.S. (1998) - Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada. *Appl. Geochem.*, 13, p. 521-539.
- White T., Toor I. (1996) - Stabilizing toxic metals concentrates by using SMITE. *Journal of metals*, 48, p. 54.
- White W.M. (1998) - Geochemistry. An on-line textbook, Cornell Univ., <http://www.geo.cornell.edu/goology/classes/Chapters>. HTML.
- Whiting K.S. (1992) - The thermodynamic and geochemistry of arsenic, with application to subsurface waters at the Sharon Steel superfund site at midvale, Utah. Master's Thesis, Colorado School of Mines, Golden, Co, 220 p. T-4128.
- Wilkie J.A., Hering J.G. (1996) - Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effect of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids & Surf.*, 107, p. 97-110.
- Wilkie J.A., Hering J.G. (1998) - Rapid oxidation of geothermal Arsenic(III) in streamwaters of the Eastern Sierra Nevada. *Environ. Sci. Technol.*, 32, p. 657-662.
- Wolery T.J. (1992) - EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 246 p.
- Wolery T.J. (1997) - EQ3/6 (Version 8.0), Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.

Annexe

Liste des minéraux arséniés

- * nomenclature non internationale
- ! Minéral sans nom ou avec un nom pas reconnu officiellement
- REE Terres rares

| % As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|--------|---------------------|---|----------|
| 100,00 | Arsenic | As | 74,92 |
| 100,00 | Arsenolamprite | As | 74,92 |
| 90,33 | Duranusite | As₄S | 331,75 |
| 76,12 | Nickel-skutterudite | (Ni,Co) As_{3-x} | 246,05 |
| 76,09 | Skutterudite | (Co,Ni) As_{3-x} | 246,18 |
| 75,74 | Arsenolite | As₂O₃ | 197,84 |
| 75,74 | Claudetite | As₂O₃ | 197,84 |
| 75,70 | Dimorphite | As₄S₃ | 395,88 |
| 72,85 | Lollingite | FeAs₂ | 205,69 |
| 72,10 | Clinosafflorite | (Co,Fe,Ni) As₂ | 207,83 |
| 72,04 | Safflorite | (Co,Fe) As₂ | 208 |
| 71,86 | Krutovite | NiAs₂ | 208,53 |
| 71,86 | Pararammelsbergite | NiAs₂ | 208,53 |
| 71,86 | Rammelsbergite | NiAs₂ | 208,53 |
| 71,83 | Chloanthite * | (Ni,Co) As₃ | 208,59 |
| 70,03 | Pararealgar | AsS | 106,99 |
| 70,03 | Realgar | AsS | 106,99 |
| 67,50 | Alacranite | As₈S₉ | 887,97 |
| 65,15 | Usonite | As₄S₅ | 460,02 |
| 65,15 | Uzonite | As₄S₅ | 460,02 |
| 63,88 | Paxite | Cu₂As₃ | 351,86 |
| 60,90 | Orpiment | As₂S₃ | 246,04 |
| 56,79 | Westerveldite | (Fe,Ni,Co) As | 131,93 |
| 56,30 | Modderite | (Co,Fe) As | 133,08 |
| 56,07 | Nickeline * | NiAs | 133,61 |
| 56,00 | Langisite | (Co,Ni) As | 133,79 |
| 54,85 | Anduoite | (Ru,Os) As₂ | 273,2 |
| 54,02 | Trippkeite | CuAs³⁺₂O₄ | 277,39 |
| 53,86 | Karibibite | Fe³⁺₂As³⁺₄(O,OH)₉ | 556,38 |
| 53,66 | Leiteite | ZnAs³⁺₂O₄ | 279,23 |
| 48,91 | Ludlockite-(Pb) | PbFe²⁺₄As⁵⁺₁₀O₂₂ | 1 531,79 |
| 48,45 | Ludlockite | (Fe ²⁺ ,Pb) As⁵⁺₂O₈ | 309,25 |
| 48,14 | Maucherite | Ni₁₁As₈ | 1 244,96 |
| 47,45 | Asbecasite | Ca₃(Ti,Sn)As³⁺₆Si₂Be₂O₂₀ | 1 057,85 |
| 47,16 | Omeiite | (Os,Ru) As₂ | 317,76 |
| 46,93 | Iridarsenite | (Ir,Ru) As₂ | 319,28 |
| 46,84 | IMA1999-007 ! | Ca(H₂AsO₄)₂ | 319,93 |
| 46,48 | Schneiderhohnite | Fe²⁺Fe³⁺₃As³⁺₅O₁₃ | 805,99 |
| 46,38 | Oregonite | Ni₂FeAs₂ | 323,07 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|------------------|---|----------|
| 46,18 | Lazarenkoite | $\text{CaFe}^{2+}\text{As}^{3+}_3\text{O}_7 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | 486,73 |
| 46,11 | Jeromite | $\text{As}(\text{S},\text{Se})_2$ | 162,5 |
| 46,01 | Arsenopyrite | FeAsS | 162,83 |
| 45,37 | Alloclasite | $(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}$ | 165,15 |
| 45,37 | Glaucodot | $(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}$ | 165,15 |
| 45,30 | Ruthenarsenite | $(\text{Ru},\text{Ni})\text{As}$ | 165,4 |
| 45,22 | Gersdorffite | NiAsS | 165,68 |
| 45,16 | Alarsite ! | AlAsO_4 | 165,9 |
| 45,16 | Cobaltite | CoAsS | 165,92 |
| 43,93 | Lautite | CuAsS | 170,53 |
| 43,44 | Sperrylite | PtAs_2 | 344,92 |
| 42,62 | Laphamite | $\text{As}_2(\text{Se},\text{S})_3$ | 351,55 |
| 42,13 | Cherepanovite | RhAs | 177,83 |
| 41,62 | Weillite | CaHAsO_4 | 180,01 |
| 41,39 | Haidingerite | $\text{Ca}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 181,01 |
| 40,90 | Nickenichite | $\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,4}(\text{Mg},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_3\text{Cu}_{0,4}(\text{AsO}_4)_3$ | 549,61 |
| 40,88 | Fluckite | $\text{CaMn}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 549,82 |
| 40,40 | Wakabayashilite | $(\text{As},\text{Sb})_{11}\text{S}_{18}$ | 1 530,10 |
| 40,31 | Cafarsite | $\text{Ca}_8(\text{Ti},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Mn})_{6-7}(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_{12} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 2 230,31 |
| 38,90 | Kaatialaite | $\text{Fe}^{3+}[\text{H}_2\text{As}^{5+}\text{O}_4]_3 \cdot 5-5,5(\text{H}_2\text{O})$ | 577,74 |
| 38,22 | Berzeliite | $(\text{Ca},\text{Na})_3(\text{Mg},\text{Mn})_2(\text{AsO}_4)_3$ | 588,1 |
| 38,09 | Stibarsen | SbAs | 196,67 |
| 37,68 | Mcnearite | $\text{NaCa}_5\text{H}_4(\text{AsO}_4)_5 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 994,07 |
| 37,10 | Mansfieldite | $\text{AlAsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 201,93 |
| 37,03 | Johillerite | $\text{Na}(\text{Mg},\text{Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ | 607,02 |
| 37,02 | Odanielite | $\text{Na}(\text{Zn},\text{Mg})_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$ | 607,12 |
| 36,80 | Irhtemite | $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 814,37 |
| 36,54 | Bergslagite | $\text{CaBe}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 205,02 |
| 36,40 | Armangite | $\text{Mn}_{26}\text{As}^{3+}_{18}\text{O}_{50}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)$ | 3,704,99 |
| 36,33 | Manganberzeliite | $(\text{Ca},\text{Na})_3(\text{Mn},\text{Mg})_2(\text{AsO}_4)_3$ | 618,74 |
| 36,22 | Cabalarite | $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe}^{2+})_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2$ | 413,71 |
| 36,10 | Sainfeldite | $\text{Ca}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 830,14 |
| 36,04 | Durangite | $\text{NaAl}(\text{AsO}_4)\text{F}$ | 207,89 |
| 36,01 | Ruarsite | RuAsS | 208,06 |
| 35,89 | IMA2000-011 ! | $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1,252,47 |
| 35,82 | Talmessite | $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 418,33 |
| 35,44 | Johnbaumite | $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$ | 634,15 |
| 35,33 | Vladimirite | $\text{Ca}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ | 848,16 |
| 35,33 | Svabite | $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ | 636,15 |
| 35,24 | Jolliffeite | $(\text{Ni},\text{Co})\text{AsSe}$ | 212,63 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|-------------------------|---|----------|
| 35,09 | Wendwilsonite | $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Co})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 426,99 |
| 35,09 | Fetiasite | $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+})_3\text{O}_2(\text{As}^{3+}_2\text{O}_5)$ | 426,99 |
| 34,87 | Arseniopleite | $\text{NaCaMn}^{2+}_3(\text{AsO}_4)_3$ | 644,64 |
| 34,86 | Orcelite | $\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$ (x=0,23) | 429,79 |
| 34,85 | Hutchinsonite | $(\text{Pb}, \text{Ti})_2\text{As}_5\text{S}_9$ | 1 074,79 |
| 34,68 | Pharmacolite | $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 216,04 |
| 34,49 | Grischunite | $\text{NaCa}_2\text{Mn}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 1 303,23 |
| 34,49 | Novakite | $(\text{Cu}, \text{Ag})_{21}\text{As}_{10}$ | 2 172,33 |
| 34,29 | Cobaltkoritnigite | $(\text{Co}, \text{Zn})(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 218,49 |
| 34,01 | Adelite | $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 220,31 |
| 33,95 | Brandtite | $\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Mg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 441,3 |
| 33,90 | Reinerite | $\text{Zn}_3(\text{As}^{3+}_2\text{O}_3)_2$ | 442,01 |
| 33,83 | Geminite | $\text{Cu}^{2+}_2\text{As}^{5+}_2\text{O}_7 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | 442,98 |
| 33,83 | IMA1995-048 | $(\text{Cu}^{2+})(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 221,49 |
| 33,80 | Magnussonite | $\text{Mn}^{2+}_5\text{As}^{3+}_3\text{O}_9(\text{OH}, \text{Cl})$ | 665,07 |
| 33,74 | Borishanskiite | $\text{Pd}_{1+x}(\text{As}, \text{Pb})_2, x=0-0,2$ | 333,04 |
| 33,73 | Roselite | $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 444,3 |
| 33,73 | Roselite-beta | $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 444,3 |
| 33,70 | Tilasite | $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ | 222,3 |
| 33,55 | Koritnigite | $\text{Zn}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 223,33 |
| 33,55 | Manganarsite | $\text{Mn}^{2+}_3\text{As}^{3+}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$ | 446,68 |
| 33,51 | IMA2000-020 | $\text{Fe}_4[\text{AsO}_3\text{OH}]_5[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ | 1 565,20 |
| 33,38 | Parabrandtite | $\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 448,96 |
| 33,16 | Calcioandyrrobertsite ! | $\text{KCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 1 129,55 |
| 33,13 | Villyaellenite | $\text{Mn}^{2+}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 904,44 |
| 33,01 | Xanthosite | $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ | 453,91 |
| 32,89 | Chernovite-(Y) | YAsO_4 | 227,83 |
| 32,64 | Nanlingite | $\text{CaMg}_4(\text{AsO}_3)_2\text{F}_4$ | 459,13 |
| 32,62 | Gaitite | $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 459,41 |
| 32,62 | Zincroselite | $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 459,41 |
| 32,59 | Krautite | $\text{MnAs}^{5+}_3\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 229,89 |
| 32,57 | Ferrarisite | $\text{Ca}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ | 920,22 |
| 32,57 | Guerinite | $\text{Ca}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ | 920,22 |
| 32,50 | Pushcharovskite ! | $\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 1,5(\text{H}_2\text{O})$ | 230,5 |
| 32,46 | Parascorodite ! | $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 230,8 |
| 32,46 | Scorodite | $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 230,8 |
| 32,39 | IMA2000-002 ! | $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$ | 693,93 |
| 32,11 | Prosperite | $\text{CaZn}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 466,71 |
| 32,05 | Koutekite | Cu_5As_2 | 467,57 |
| 32,01 | IMA1999-008 ! | $\text{Ca}(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_2$ | 468,16 |
| 31,96 | Cobaltlotharmeyerite ! | $\text{Ca}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_2$ | 468,87 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|-----------------------|---|----------|
| 31,89 | Caryinite | (Na,Pb)(Ca,Na)(Ca,Mn ²⁺)(Mn ²⁺ ,Mg) ₂ (AsO ₄) ₃ | 681,37 |
| 31,87 | Picropharmacolite | Ca ₄ Mg(AsO ₃ OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·11(H ₂ O) | 940,48 |
| 31,84 | Pharmacosiderite | KFe ³⁺ ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·6-7(H ₂ O) | 705,84 |
| 31,79 | Imhofite | Tl ₆ CuAs ₁₆ S ₄₀ | 3 771,23 |
| 31,74 | Stranskiite | Zn ₂ Cu ²⁺ (AsO ₄) ₂ | 472,16 |
| 31,71 | Brassite | Mg(AsO ₃ OH)·4(H ₂ O) | 236,29 |
| 31,65 | Maxwellite | NaFe ³⁺ (AsO ₄)F | 236,75 |
| 31,49 | Hollingworthite | (Rh,Pt,Pd)AsS | 237,9 |
| 31,42 | Chudobaite | (Mg,Zn) ₅ (AsO ₃ OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·10(H ₂ O) | 953,87 |
| 31,35 | Stibioenargite * | Cu ₃ (Sb,As)S ₄ | 597,52 |
| 31,28 | Yvonite ! | Cu(AsO ₃ OH)·2(H ₂ O) | 239,5 |
| 31,25 | Stenhuggarite | CaFe ³⁺ (As ³⁺ O ₂)(As ³⁺ Sb ³⁺ O ₅) | 479,51 |
| 31,21 | Majakite | PdNiAs | 240,03 |
| 31,17 | Andyrobertsite ! | KCdCu ₅ (AsO ₄) ₄ [As(OH) ₂ O ₂]-2(H ₂ O) | 1 201,88 |
| 31,16 | IMA2000-001 ! | Cu ₂ Fe ³⁺ (AsO ₄)[As ³⁺ O ₂ (OH) ₂]·H ₂ O | 480,81 |
| 30,91 | Sinnerite | Cu ₆ As ₄ S ₉ | 969,56 |
| 30,88 | Sartorite | PbAs ₂ S ₄ | 485,31 |
| 30,80 | IMA1998-012 | Cu ₃ (OH) ₂ (As ₂ O ₇) | 486,49 |
| 30,69 | Kolfanite | Ca ₂ Fe ³⁺ 3O ₂ (AsO ₄) ₃ ·2(H ₂ O) | 732,48 |
| 30,65 | Wilhelmkleinite ! | ZnFe ³⁺ ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂ | 488,94 |
| 30,53 | Ferrilotharmeyerite | Ca(Zn,Cu ²⁺)(Fe ³⁺ ,Zn)(AsO ₄) ₂ (OH,H ₂ O) ₂ | 490,79 |
| 30,52 | Urusovite | Cu[AlAsO ₅] | 245,45 |
| 30,50 | Lotharmeyerite | CaZnMn ³⁺ (AsO ₃ OH) ₄ (OH) ₃ | 491,28 |
| 30,45 | Bearsite | Be ₂ (AsO ₄)(OH)·4(H ₂ O) | 246,01 |
| 30,34 | Smithite | AgAsS ₂ | 246,92 |
| 30,34 | Trechmannite | AgAsS ₂ | 246,92 |
| 30,28 | Hornesite | Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ·8(H ₂ O) | 494,88 |
| 30,17 | Sterlinghillite | Mn ²⁺ ₃ (AsO ₄) ₂ ·3(H ₂ O) | 496,7 |
| 30,01 | Alumopharmacosiderite | KAl ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ ·6·5(H ₂ O) | 748,91 |
| 29,85 | Diennerite | Ni ₃ As | 250,99 |
| 29,81 | Polkanovite ! | Rh ₁₂ As ₇ | 1 759,32 |
| 29,70 | Turneaureite | Ca ₅ [(As,P)O ₄] ₃ Cl | 630,63 |
| 29,60 | Gillulyite | Tl ₂ (As,Sb) ₈ S ₁₃ | 1 518,65 |
| 29,60 | Geigerite | Mn ₅ (AsO ₃ OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·10(H ₂ O) | 1 012,54 |
| 29,57 | Keyite | Cu ²⁺ ₃ (Zn,Cu) ₄ Cd ₂ (AsO ₄) ₆ ·2(H ₂ O) | 1 520,19 |
| 29,53 | IMA1999-030 | Ca(Cu,Zn)(Fe,Zn)(AsO ₄) ₂ (OH,H ₂ O) ₂ | 507,37 |
| 29,46 | Irarsite | (Ir,Ru,Rh,Pt)AsS | 254,29 |
| 29,39 | Cobaltaustinite | CaCo(AsO ₄)(OH) | 254,94 |
| 29,38 | Warikahnite | Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·2(H ₂ O) | 510,04 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|-------------------------------|---|----------|
| 29,32 | Arseniosiderite | $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | 766,5 |
| 29,31 | Oenite ! | CoSbAs | 255,6 |
| 29,22 | Nickelaustinite | $\text{Ca}(\text{Ni,Zn})(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 256,37 |
| 29,14 | Lindackerite | $\text{Cu}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ | 1 028,55 |
| 29,06 | Kankite | $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 3,5(\text{H}_2\text{O})$ | 257,82 |
| 28,87 | Conichalcite | $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 259,55 |
| 28,73 | Fahleite | $\text{Zn}_5\text{CaFe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_6 \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ | 1 564,45 |
| 28,66 | Austinite | $\text{CaZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 261,39 |
| 28,45 | Rathite | $(\text{Pb,Tl})_3\text{As}_5\text{S}_{10}$ | 1 316,59 |
| 28,40 | Smolianinovite | $(\text{Co,Ni,Mg,Ca})_3(\text{Fe}^{3+},\text{Al})_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 11(\text{H}_2\text{O})$ | 1 081,49 |
| 28,27 | Zinclavendulan * | $\text{NaCa}(\text{Zn,Cu})_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 4-5(\text{H}_2\text{O})$ | 1 059,91 |
| 28,27 | Platarsite | $(\text{Pt,Rh,Ru})\text{AsS}$ | 265,01 |
| 28,22 | Lavendulan | $\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ | 1 062,00 |
| 28,21 | Domeykite | Cu_3As | 265,56 |
| 28,19 | Eveite | $\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 265,8 |
| 28,19 | Sarkinite | $\text{Mn}_{2+2}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 265,8 |
| 28,14 | Chernovite-(Ce) * | $(\text{Ce,Y})(\text{AsO}_4)$ | 266,23 |
| 28,08 | Shubnikovite | $\text{Ca}_2\text{Cu}_8(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}(\text{OH}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})(?)$ | 1 600,61 |
| 27,76 | IMA1998-031 ! | $(\text{MoO}_2)_2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | 539,76 |
| 27,72 | Rollandite ! | $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 540,54 |
| 27,50 | Luetheite | $\text{Cu}_2\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 544,94 |
| 27,34 | Simonite | $\text{TlHgAs}_3\text{S}_6$ | 822,13 |
| 27,28 | Angelellite | $\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_2\text{O}_3$ | 549,22 |
| 27,25 | Osarsite | $(\text{Os,Ru})\text{AsS}$ | 274,91 |
| 26,85 | Gasparite-(Ce) | CeAsO_4 | 279,03 |
| 26,85 | Barium-alumopharmacosiderite* | $\text{BaAl}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_5 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ | 837,12 |
| 26,71 | Ojuelaite | $\text{ZnFe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 561 |
| 26,69 | IMA1998-024 | $(\text{Fe}^{3+},\text{Zn})_{12}(\text{As}^{3+},\text{Si})_8\text{O}_{30}$ | 1 684,48 |
| 26,58 | Manganese-hornesite | $(\text{Mn,Mg})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ | 563,8 |
| 26,57 | Esperanzaite ! | $\text{NaCa}_2\text{Al}_2(\text{As}^{5+}\text{O}_4)_2\text{F}_4(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 563,98 |
| 26,57 | IMA1998-025 | $\text{NaCa}_2\text{Al}_2(\text{AsO}_4)[\text{AsO}_3(\text{OH})](\text{OH})_2\text{F}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 563,98 |
| 26,52 | Rhodarsenide ! | $(\text{Rh,Pd})_2\text{As}$ | 282,49 |
| 26,48 | Fermorite | $(\text{Ca,Sr})_5(\text{AsO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ | 707,27 |
| 26,47 | Erinite * | $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 566,04 |
| 26,47 | Olivenite | $\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$ | 283,02 |
| 26,46 | Ogdensburgite | $\text{Ca}_2(\text{Zn,Mn})\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ | 1 132,66 |
| 26,31 | Palladodymite | $(\text{Pd,Rh})_2\text{As}$ | 284,77 |
| 26,13 | Adamite | $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 286,71 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|-------------------------|--|-----------|
| 26,13 | Paradamite | Zn2(AsO ₄)(OH) | 286,71 |
| 26,07 | Liveingite | Pb ₉ As ₁₃ S ₂₈ | 3 736,63 |
| 26,04 | Palladoarsenide | Pd ₂ As | 287,76 |
| 25,91 | Rauenthalite | Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·10(H ₂ O) | 578,23 |
| 25,86 | Yanomamite | In(AsO ₄)·2(H ₂ O) | 289,77 |
| 25,80 | Rosserite | Mg(AsO ₃ OH)·7(H ₂ O) | 290,34 |
| 25,71 | Rouseite | Pb ₂ Mn ²⁺ (As ³⁺ +O ₃) ₂ ·2(H ₂ O) | 874,13 |
| 25,58 | Getchellite | AsSbS ₃ | 292,87 |
| 25,56 | Reppiaite | Mn ²⁺ [(V,As)O ₄ (OH) ₂] ₂ | 439,76 |
| 25,55 | Ferrisymplesite | Fe ³⁺ ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ ·5(H ₂ O) | 586,48 |
| 25,42 | Parasymplesite | Fe ²⁺ ₃ (AsO ₄) ₂ ·8(H ₂ O) | 589,5 |
| 25,42 | Symplesite | Fe ²⁺ ₃ (AsO ₄) ₂ ·8(H ₂ O) | 589,5 |
| 25,35 | Tooeleite | Fe ³⁺ _(8-2x) [(As ^(1-x) ,S ^(x))O ₄] ₆ ·5(H ₂ O) | 1 388,96 |
| 25,17 | Edenharterite | TlPbAs ₃ S ₆ | 892,88 |
| 25,17 | Lammerite | Cu ₃ [(As,P)O ₄] ₂ | 446,5 |
| 25,15 | Cahnite | Ca ₂ B(AsO ₄)(OH) ₄ | 297,91 |
| 25,15 | Bulachite | Al ₂ (AsO ₄)(OH) ₃ ·3(H ₂ O) | 297,95 |
| 25,13 | Phaunouxite | Ca ₃ (AsO ₄)·11(H ₂ O) | 596,24 |
| 25,06 | Annabergite | Ni ₃ (AsO ₄) ₂ ·8(H ₂ O) | 598,03 |
| 25,03 | Erythrite | Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8(H ₂ O) | 598,76 |
| 24,86 | Chenevixite | Cu ₂ Fe ³⁺ ₂ (AsO ₄) ₂ (OH) ₄ ·(H ₂ O) | 602,67 |
| 24,82 | Metakottigite | (Zn,Fe ³⁺ ,Fe ²⁺) ₃ (AsO ₄) ₂ ·8((H ₂ O),OH) | 603,71 |
| 24,77 | Baumhauerite | Pb ₃ As ₄ S ₉ | 1 209,88 |
| 24,77 | Baumhauerite-2a | Pb ₃ As ₄ S ₉ | 1 209,88 |
| 24,59 | Legrandite | Zn ₂ (AsO ₄)(OH)·(H ₂ O) | 304,72 |
| 24,58 | Yukonite | Ca ₇ Fe ³⁺ ₁₁ (AsO ₄) ₉ O ₁₀ ·24,3(H ₂ O) | 2 742,90 |
| 24,52 | Strashimirite | Cu ₈ (AsO ₄) ₄ (OH) ₄ ·5(H ₂ O) | 1 222,15 |
| 24,38 | Zdenekite | NaPbCu ²⁺ ₅ (AsO ₄) ₄ Cl·5(H ₂ O) | 1 229,13 |
| 24,26 | Pitticite | Hydrousferricarsenatesulfate (Fe,AsO ₄ ,SO ₄ ,H ₂ O) | 308,85 |
| 24,24 | Kottigite | Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8(H ₂ O) | 618,13 |
| 24,24 | Schlossmacherite | (H ₃ O,Ca)Al ₃ (AsO ₄ ,SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 463,69 |
| 24,18 | Kutinaite | Cu ₂ AgAs | 309,88 |
| 24,15 | Arsenoclasite | Mn ₅ (AsO ₄) ₂ (OH) ₄ | 620,56 |
| 24,14 | Camgasite | CaMg(AsO ₄)(OH)·5(H ₂ O) | 310,39 |
| 24,12 | Mahnertite | (Na,Ca)Cu ²⁺ ₃ (AsO ₄) ₂ Cl·5(H ₂ O) | 621,27 |
| 24,07 | SODIUM-PHARMACOSIDERITE | (Na,K) ₂ Fe ³⁺ ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₅ ·7(H ₂ O) | 902,63 |
| 24,00 | Tsumcorite | PbZnFe ²⁺ (AsO ₄) ₂ ·(H ₂ O) | 624,29 |
| 23,91 | Palenzonaite | (Ca,Na) ₃ Mn ²⁺ (V ⁵⁺ ,As ⁵⁺ ,Si) ₃ O ₁₂ | 940,09 |
| 23,83 | IMA1998-004 ! | Pb ₃₂ As ₄₀ S ₉₂ | 12 577,34 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|--------------------------|--|----------|
| 23,76 | Carminite | $PbFe^{3+}_2(AsO_4)_2(OH)_2$ | 630,75 |
| 23,75 | Nowackiite | $Cu_6Zn_3As_4S_{12}$ | 1 261,92 |
| 23,66 | Jamesite | $Pb_2Zn_2Fe^{3+}_5(AsO_4)_5O_4$ | 1 583,01 |
| 23,60 | BARIUM-PHARMACOSIDERITE* | $BaFe^{3+}_4(AsO_4)_3(OH)_5 \cdot 5(H_2O)$ | 952,59 |
| 23,56 | IMA1999-029 ! | $Pb(Co,Fe)_2(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$ | 635,88 |
| 23,46 | IMA1999-028 ! | $Bi(Ni,Co)_2(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$ | 638,84 |
| 23,45 | IMA1999-027 ! | $Bi(Co,Ni)_2(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$ | 639,08 |
| 23,36 | Rappoldite ! | $Pb(Co,Ni,Zn)_2(AsO_4)_2 \cdot 2(H_2O)$ | 641,37 |
| 23,33 | Mapimite | $Zn_2Fe^{3+}_3(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 10(H_2O)$ | 963,26 |
| 23,32 | Menshikovite | Pb_3NiAs_3 | 963,74 |
| 23,31 | Dixenite | $Cu^+Mn^{2+}_{14}Fe^{3+}(As^{3+}O_3)_5(SiO_4)_2(As^{5+}O_4)(OH)_6$ | 1 928,25 |
| 23,26 | Paulmooreite | $Pb_2As^{3+}_2O_5$ | 644,24 |
| 23,11 | Zincgartrellite ! | $Pb(Zn,Fe,Cu)_2(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$ | 648,41 |
| 23,09 | Mawbyite | $Pb(Fe^{3+}+Zn)_2(AsO_4)_2(OH,H_2O)_2$ | 649,02 |
| 23,09 | Thometzekite | $Pb(Cu,Zn)_2(AsO_4)_2 \cdot 2(H_2O)$ | 649,08 |
| 23,01 | Aerugite | $([],Ni)_9(AsO_4)_2(AsO_6)(?)$ | 976,97 |
| 22,99 | Helmutwinklerite | $PbZn_2(AsO_4)_2 \cdot 2(H_2O)$ | 651,85 |
| 22,90 | Ceruleite | $Cu_2Al_7(AsO_4)_4(OH)_{13} \cdot 12(H_2O)$ | 1 308,92 |
| 22,69 | Richelsdorfite | $Ca_2Cu_5Sb(AsO_4)_4Cl(OH)_6 \cdot 6(H_2O)$ | 1 320,90 |
| 22,64 | Akrochordite | $Mn_4Mg(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 4(H_2O)$ | 661,99 |
| 22,61 | Agardite-(Ca) ! | $CaCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 994,2 |
| 22,48 | Goudeyite | $(Al,Y)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 999,68 |
| 22,44 | Dussertite | $BaFe^{3+}_3(AsO_4)_2(OH)_5$ | 667,74 |
| 22,40 | IMA2000-005 | $Ca_2Mn_3O_2(AsO_4)_2(CO_3) \cdot 3H_2O$ | 668,86 |
| 22,40 | Philipsbornite | $PbAl_3(AsO_4)_2(OH)_5 \cdot (H_2O)$ | 669,04 |
| 22,37 | Arsenowaylandite * | $BiAl_3(AsO_4)_2(OH)_6$ | 669,81 |
| 22,25 | Arsenogorceixite ! | $BaAl_3AsO_3(OH)(AsO_4,PO_4)(OH,F)_6$ | 589,17 |
| 22,23 | Euchroite | $Cu_2(AsO_4)(OH) \cdot 3(H_2O)$ | 337,06 |
| 21,98 | Cornubite | $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ | 681,61 |
| 21,98 | Cornwallite | $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ | 681,61 |
| 21,96 | Zykaite | $Fe^{3+}_4(AsO_4)_3(SO_4)(OH) \cdot 15(H_2O)$ | 1 023,45 |
| 21,82 | Gerdtrammelite | $ZnAl_2(AsO_4)(OH)_5$ | 343,31 |
| 21,82 | Lorandite | $TlAsS_2$ | 343,44 |
| 21,80 | Agardite-(Y) | $(Y,Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 1 030,82 |
| 21,78 | Zalesiite | $(Ca,Y)Cu_6[(AsO_4)_2(AsO_3OH)(OH)_6] \cdot 3(H_2O)$ | 997,55 |
| 21,65 | Arsenoflorencite-(Ce) | $(Ce,La)Al_3(AsO_4)_2(OH)_6$ | 588,17 |
| 21,58 | Schultenite | $PbHAsO_4$ | 347,13 |
| 21,54 | Rooseveltite | $BiAsO_4$ | 347,9 |
| 21,54 | Tetrarooseveltite | $BiAsO_4$ | 347,9 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|-------------------------------------|--|----------|
| 21,48 | Trigonite | $Pb_3Mn(As^{3+}O_3)_2(As^{3+}O_2OH)$ | 1 046,31 |
| 21,43 | Gartrellite | $Pb(Cu,Fe^{2+})_2(AsO_4,SO_4)_2(CO_3,H_2O)_{0,7}$ | 524,46 |
| 21,12 | Dervillite | Ag_2AsS_2 | 354,79 |
| 21,04 | Machatschkiite | $Ca_6(AsO_4)(AsO_3OH)_3(PO_4,SO_4) \cdot 15(H_2O)$ | 1 424,07 |
| 21,04 | Agardite-(La) ! | $(La,Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 1 068,32 |
| 21,02 | Agardite-(Ce) ! | $(Ce,Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 1 069,23 |
| 20,89 | Stillwaterite | Pd_8As_3 | 1 076,12 |
| 20,85 | Arsenoflorencite-(Nd)* | $(Nd,La,Ce,Ba)(Al,Fe^{3+})_3(AsO_4,PO_4)_2(OH)_6$ | 610,95 |
| 20,75 | Agardite-(Dy) ! | $(Dy,La,Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 1 083,41 |
| 20,71 | Mgriite | Cu_3AsS_3 | 361,76 |
| 20,70 | Agardite-(Nd) ! | $(Nd,La,Ce,Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 1 085,93 |
| 20,68 | Dufrenoyite | $Pb_2As_2S_5$ | 724,57 |
| 20,64 | Vrbaite | $Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$ | 2 903,50 |
| 20,63 | Synadelphite | $(Mn,Mg,Ca,Pb)_9(As^{3+}O_3)(As^{5+}O_4)_2(OH)_9 \cdot 2(H_2O?)$ | 1 089,5 |
| 20,55 | Bayldonite | $(Cu,Zn)_3Pb(AsO_4)_2(OH)_2$ | 729,09 |
| 20,42 | Rebulite | $Tl_5Sb_5As_8S_{22}$ | 2 935,49 |
| 20,37 | Tennantite | $(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$ | 1 471,40 |
| 20,15 | Flinkite | $Mn^{2+}_2Mn^{2++}(AsO_4)(OH)_4$ | 371,76 |
| 20,01 | Zimbabweite | $Na(Pb,Na,K)_2(Ta,Nb,Ti)_4As^{3+}_4O_{18}$ | 1 498,05 |
| 19,90 | Walkilldellite | $Ca_4Mn^{2+}_6As^{5+}_4O_{16}(OH)_8 \cdot 18(H_2O)$ | 1 505,95 |
| 19,83 | Segnitite | $PbFe^{3+}_3H(AsO_4)_2(OH)_6$ | 755,63 |
| 19,74 | Arthurite | $CuFe^{3+}_2(AsO_4,PO_4,SO_4)_2(O,OH)_2 \cdot 4(H_2O)$ | 531,49 |
| 19,69 | Clinoclase | $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ | 380,58 |
| 19,69 | Gilmarite | $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ | 380,58 |
| 19,68 | Stalderite | $TiCu(Zn,Fe,Hg)_2As_2S_6$ | 761,31 |
| 19,68 | Walkilldellite-(Fe) ! | $(Ca,Cu)_4Fe_6[(As,Si)O_4]_4(OH)_8 \cdot 18H_2O$ | 1 522,95 |
| 19,67 | Barium-zinc-alumopharmacosiderite * | $(Ba,K)_{0,5}(Zn,Cu)_{0,5}(Al,Fe)_4(AsO_4)_3 \cdot 5(H_2O)$ | 1 142,85 |
| 19,66 | Bernardite | $Tl(As,Sb)_5S_8$ | 952,59 |
| 19,58 | Paakkonenite | Sb_2AsS_2 | 382,55 |
| 19,54 | IMA1998-032 | $Cu_{10}(AsO_4)_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 8(H_2O)$ | 1 533,37 |
| 19,50 | Arsenbrackebuschite | $Pb_2(Fe^{2+},Zn)(AsO_4)_2 \cdot (H_2O)$ | 768,49 |
| 19,48 | Hedyphane | $Ca_2Pb_3(AsO_4)_3Cl$ | 1 153,97 |
| 19,47 | Weilerite * | $BaAl_3H[(As,P)O_4]_2(OH)_6$ | 577,19 |
| 19,32 | Mixite | $BiCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$ | 1 163,10 |
| 19,32 | IMA1997-051 | $TlAg_2(As,Sb)_3S_6$ | 872,4 |
| 19,20 | Juanitaite ! | $(Cu,Ca,Fe)_{10}Bi(AsO_4)_4(OH)_{11} \cdot 2H_2O$ | 1 560,71 |
| 19,16 | Arhbarite | $Cu_2(AsO_4)(OH)_6 \cdot (H_2O)$ | 391,11 |
| 19,05 | Palladobismutharsenide | $Pd_2(As,Bi)$ | 314,57 |
| 19,05 | Arsenogoyazite | $(Sr,Ca,Ba)A_3(AsO_4,PO_4)_2(OH,F)_5 \cdot (H_2O)$ | 511,39 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|-------------------------|--|-----------|
| 19,02 | Enargite | Cu_3AsS_4 | 393,82 |
| 19,02 | Luzonite | Cu_3AsS_4 | 393,82 |
| 19,02 | Chadwickite ! | $(\text{UO}_2)\text{H}(\text{AsO}_3)$ | 393,96 |
| 18,86 | Arsenocrandallite | $(\text{Ca},\text{Sr})\text{Al}_3[(\text{As},\text{P})\text{O}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 595,75 |
| 18,84 | Daomanite | CuPtAsS_2 | 397,68 |
| 18,82 | Wallisite | $\text{PbTl}(\text{Cu},\text{Ag})\text{As}_2\text{S}_5$ | 796,38 |
| 18,77 | Allactite | $\text{Mn}_7(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_8$ | 798,46 |
| 18,62 | Morelandite | $(\text{Ba},\text{Ca},\text{Pb})_5(\text{AsO}_4,\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ | 1 005,93 |
| 18,58 | Arsenoflorencite-(La) * | $(\text{La},\text{Sr})\text{Al}_3(\text{AsO}_4,\text{SO}_4,\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ | 564,57 |
| 18,53 | Fianelite | $\text{Mn}^{2+}_2\text{V}^{5+}(\text{V}^{5+},\text{As}^{5+})\text{O}_7 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 707,4 |
| 18,26 | Quadratite ! | $\text{Ag}(\text{Cd},\text{Pb})\text{AsS}_3$ | 410,36 |
| 18,22 | Clinotyrolite | $\text{Ca}_2\text{Cu}_9[(\text{As},\text{S})\text{O}_4]_{14}(\text{OH})_{10} \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ | 1 562,71 |
| 18,10 | Seelite-1 | $\text{Mg}[(\text{UO}_2)(\text{AsO}_3)_x(\text{AsO}_4)_{1-x}]_2 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ | 620,82 |
| 18,03 | Hatchite | $(\text{Pb},\text{Tl})_2\text{AgAs}_2\text{S}_5$ | 831,03 |
| 17,97 | Aktashite | $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ | 1 667,52 |
| 17,88 | Gabrielsonite | $\text{PbFe}^{2+}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 418,97 |
| 17,86 | Tyrolite | $\text{CaCu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ | 1 677,99 |
| 17,73 | Paganoite ! | $(\text{Ni},\text{Co})\text{BiAsO}_5$ | 422,61 |
| 17,70 | Watanabeite | $\text{Cu}_4(\text{As},\text{Sb})_2\text{S}_5$ | 592,45 |
| 17,56 | Duftite-alpha | $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 426,67 |
| 17,56 | Duftite-beta | $\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 426,67 |
| 17,48 | Arsendescloizite | $\text{PbZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ | 428,52 |
| 17,30 | Liroconite | $\text{Cu}_2\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 433,08 |
| 17,23 | Erniggliite | $\text{Tl}_2\text{SnAs}_2\text{S}_6$ | 869,72 |
| 17,11 | Jentschite ! | $\text{TlPbAs}_2\text{SbS}_6$ | 875,57 |
| 17,10 | IMA2000-012 | $\text{Bi}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Fe}^{3+})(\text{O},\text{OH})_2(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2$ | 876,33 |
| 17,03 | Arsenopalladinite | $\text{Pd}_8(\text{As},\text{Sb})_3$ | 1 099,54 |
| 17,03 | Medenbachite | $\text{Bi}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Cu},\text{Fe}^{2+})(\text{O},\text{OH})_2(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2$ | 879,78 |
| 16,99 | Liskeardite | $(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ | 440,85 |
| 16,98 | Retzian-(La) | $(\text{Mn},\text{Mg})_2(\text{La},\text{Ce},\text{Nd})(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4$ | 441,31 |
| 16,96 | Seligmannite | PbCuAsS_3 | 441,87 |
| 16,89 | Chabourneite | $(\text{Tl},\text{Pb})_{21}(\text{Sb},\text{As})_{91}\text{S}_{147}$ | 18 184,75 |
| 16,51 | Sarmientite | $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ | 453,76 |
| 16,42 | Algodonite | Cu_6As | 456,2 |
| 16,40 | Retzian-(Ce) | $\text{Mn}_2\text{Ce}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4$ | 456,94 |
| 16,39 | IMA1998-016 ! | $\text{Bi}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+},\text{Co})_2(\text{O},\text{OH})_2(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2$ | 914,39 |
| 16,31 | Retzian-(Nd) | $\text{Mn}_2(\text{Nd},\text{Ce},\text{La})(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4$ | 459,29 |
| 16,26 | Jarosewichite | $\text{Mn}^{2+}_3\text{Mn}^{4+}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$ | 460,72 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|---------------------------|---|----------|
| 16,12 | Atheneite | (Pd,Hg) 3As | 464,81 |
| 16,09 | Magnesium-chlorophœnicite | (Mg,Mn) $_3\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH},\text{O})_6$ | 465,62 |
| 15,98 | Preisingerite | $\text{Bi}_3(\text{AsO}_4)_2\text{O}(\text{OH})$ | 937,79 |
| 15,77 | Metanovacekite | $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4-8(\text{H}_2\text{O})$ | 950,29 |
| 15,73 | Sodium-uranospinite | $(\text{Na}_2,\text{Ca})(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ | 952,47 |
| 15,62 | Laffittite | AgHgAsS_3 | 479,58 |
| 15,61 | Galkhaite | $(\text{Cs},\text{Tl})(\text{Hg},\text{Cu},\text{Zn})_6(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{12}$ | 1 727,48 |
| 15,61 | Finnemanite | $\text{Pb}_5(\text{As}^{3+}\text{O}_3)^3\text{Cl}$ | 1 440,21 |
| 15,57 | Hallimondite | $\text{Pb}_2(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4)_2$ | 962,27 |
| 15,47 | Arakiite ! | $(\text{Zn},\text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{2+},\text{Mg})_{12}(\text{Fe}^{3+},\text{Al})_2(\text{AsO}_3)(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_{23}$ | 1 452,97 |
| 15,41 | Marrite | PbAgAsS_3 | 486,19 |
| 15,35 | Pierrotite | $\text{Tl}_2\text{Sb}_6\text{As}_4\text{S}_{16}$ | 1 952,01 |
| 15,31 | Hematolite | $(\text{Mn},\text{Mg},\text{Al})_{15}(\text{AsO}_3)(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_{23}$ | 1 468,19 |
| 15,30 | Bukovskyite | $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ | 489,79 |
| 15,29 | Chlorophœnicite | $(\text{Mn},\text{Mg})_3\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH},\text{O})_6$ | 980,21 |
| 15,14 | Proustite | Ag_3AsS_3 | 494,72 |
| 15,14 | Xanthoconite | Ag_3AsS_3 | 494,72 |
| 15,10 | Clinomimetite | $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ | 1 488,21 |
| 15,10 | Mimetite | $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ | 1 488,21 |
| 14,95 | Meta-uranospinite | $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ | 1 002,09 |
| 14,95 | Feinglosite ! | $\text{Pb}_2(\text{Zn},\text{Fe})[(\text{As},\text{S})\text{O}_4]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 751,83 |
| 14,79 | Philipsburgite | $(\text{Cu},\text{Zn})_6(\text{AsO}_4,\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ | 759,97 |
| 14,77 | IMA1996-001 ! | $\text{Cu}_5(\text{Te}^{6+}\text{O}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 1 014,79 |
| 14,72 | Metakahlerite | $\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ | 1 017,86 |
| 14,71 | Holdenite | $(\text{Mn},\text{Mg})_6\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ | 1 018,89 |
| 14,68 | Juabite ! | $(\text{Ca},\text{Fe}^{2+})\text{Cu}_{10}(\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_4(\text{As}^{5+}\text{O}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 2 040,94 |
| 14,68 | Metakirchheimerite | $\text{Co}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ | 1 020,95 |
| 14,61 | <u>Metazeunerite</u> | $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ | 1 025,56 |
| 14,49 | Arsenosulvanite | $\text{Cu}_3(\text{As},\text{V})\text{S}_4$ | 387,83 |
| 14,45 | Kemmlitzite | $(\text{Sr},\text{REE})\text{Al}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ | 518,62 |
| 14,43 | Uranospinite | $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ | 1 038,12 |
| 14,41 | Abernathyite | $\text{K}(\text{UO}_2)(\text{AsO}_4) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 520,11 |
| 14,26 | Sabelliite | $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{As},\text{Sb})\text{O}_4(\text{OH})_3$ | 394,13 |
| 14,16 | Novacekite | $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ | 1 058,38 |
| 14,11 | Zeunerite | $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10-16(\text{H}_2\text{O})$ | 1 061,59 |
| 14,09 | Metalodevite | $\text{Zn}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ | 1 063,44 |
| 13,98 | Kahlerite | $\text{Fe}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10-12(\text{H}_2\text{O})$ | 1 071,91 |
| 13,92 | Lengenbachite | $\text{Pb}_6(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ | 2 153,32 |
| 13,87 | Chursinite | $\text{Hg}^+\text{Hg}^{2+}(\text{AsO}_4)$ | 540,1 |

Aspyren. Bibliographie

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|-------|--------------------|--|----------|
| 13,67 | Seelite-2 | $Mg(UO_2)(AsO_3)x(AsO_4)_{1-x} \cdot 7(H_2O)(x=0,7)$ | 548,16 |
| 13,63 | Metaheinrichite | $Ba(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$ | 1 099,34 |
| 13,54 | Seinajokite | $(Fe,Ni)(Sb,As)_2$ | 276,64 |
| 13,51 | Gottlobite ! | $CaMg(VO_4,AsO_4)(OH)$ | 205,2 |
| 13,01 | Christite | $TlHgAsS_3$ | 576,09 |
| 12,99 | Heinrichite | $Ba(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 10-12(H_2O)$ | 1 153,39 |
| 12,99 | Cervandonite-(Ce) | $(Ce,Nd,La)(Fe^{3+},Fe^{2+},Ti^{4+},Al)_3SiAs(Si,As)O_{13}$ | 634,48 |
| 12,77 | Gebhardtite | $Pb_8(As^{3+}_2O_5)_2OCl_6$ | 2 346,00 |
| 12,74 | Tiragalloite | $Mn^{2+}_4As_5+Si_3O_{12}(OH)$ | 587,93 |
| 12,57 | Arsenuranospathite | $HAl(UO_2)_4(AsO_4)_4 \cdot 40(H_2O)$ | 2 384,39 |
| 12,56 | Guettardite | $Pb(Sb,As)_2S_4$ | 536,82 |
| 12,45 | Tsugaruite | $Pb_4As_2S_7$ | 1 203,11 |
| 12,32 | Arsenobismite ? | $Bi_2(AsO_4)(OH)_3$ | 607,9 |
| 12,13 | Chameanite | $(Cu,Fe)_4As(Se,S)_4$ | 617,65 |
| 12,12 | Teruggite | $Ca_4MgAs_2B_{12}O_{22}(OH)_{12} \cdot 12(H_2O)$ | 1 236,44 |
| 12,10 | Argentotennantite | $(Ag,Cu)_{10}(Zn,Fe)_2(As,Sb)_4S_{13}$ | 1 857,26 |
| 12,06 | Parnauite | $Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7(H_2O)$ | 1 242,00 |
| 12,04 | Kolicite | $Mn_7Zn_4(AsO_4)_2(SiO_4)_2(OH)_8$ | 1 244,19 |
| 11,98 | Hidalgoite | $PbAl_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ | 625,17 |
| 11,66 | Kraisslite | $(Mn^{2+},Mg)_{24}Zn_3Fe_3+(As^{3+}O_3)_2(As^{5+}O_4)_3(SiO_4)_6(OH)_{18}$ | 3 019,54 |
| 11,62 | Routhierite | $TiCu(Hg,Zn)_2(As,Sb)_2S_3$ | 967,16 |
| 11,57 | Tomichite | $(V,Fe)4Ti_3AsO_{13}(OH)$ | 647,82 |
| 11,49 | Trogerite | $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12(H_2O)(?)$ | 1 304,10 |
| 11,49 | Nealite | $Pb_4Fe^{2+}(As^{5+}O_4)_2Cl_4$ | 1 304,30 |
| 11,47 | Gallobaudantite ! | $PbGa_3[(AsO_4),(SO_4)]_2(OH)_6$ | 718,8 |
| 11,45 | Nealite-(H2O) | $Pb_4Fe^{2+}(As^{3+}O_3)_2Cl_4 \cdot 2(H_2O)$ | 1 308,33 |
| 11,44 | Vozhminite | $(Ni,Co)_4(As,Sb)S_2$ | 392,79 |
| 11,33 | Gratonite | $Pb_9As_4S_{15}$ | 2 645,48 |
| 11,30 | Parwelite | $(Mn,Mg)_5Sb(As,Si)_2O_{12}$ | 662,77 |
| 11,23 | Graeserite ! | $(Fe^{3+},Ti)_4Ti_3AsO_{13}(OH)$ | 666,95 |
| 11,00 | Giraudite | $(Cu,Zn,Ag)_{12}(As,Sb)_4(Se,S)_{13}$ | 2 042,97 |
| 10,53 | Beudantite | $PbFe^{3+}_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ | 711,77 |
| 10,42 | Mcgovernite | $Mn_9Mg_4Zn_2As_2Si_2O_{17}(OH)_{14}$ | 1 438,55 |
| 10,26 | Arsentsumbite | $Pb_2Cu(AsO_4)(SO_4)(OH)$ | 729,94 |
| 10,21 | Walentaite | $(Ca,Mn^{2+},Fe^{2+})Fe^{3+}_3(AsO_4)(PO_4)_3(PO_3OH)$ | 733,47 |
| 10,10 | Orthowalpurkite | $(UO_2)Bi_4O_4(AsO_4)_2 \cdot 2(H_2O)$ | 1 483,82 |
| 10,10 | Walpurkite | $Bi_4(UO_2)(AsO_4)_2O_4 \cdot 2(H_2O)$ | 1 483,82 |
| 9,99 | Fornacite | $Pb_2Cu(CrO_4)(AsO_4)(OH)$ | 749,87 |
| 9,97 | Atelestite | $Bi_8(AsO_4)_3(OH)_5O_5$ | 2 253,63 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|------|---------------------|--|-----------|
| 9,97 | Coparsite | $\text{Cu}_4\text{O}_2[(\text{As},\text{V})\text{O}_4]\text{Cl}$ | 450,96 |
| 9,84 | Fettelite | $\text{Ag}_{24}\text{HgAs}_5\text{S}_2\text{O}$ | 3 805,35 |
| 9,84 | Palarstanide | $\text{Pd}_8(\text{Sn},\text{As})_3$ | 1 141,81 |
| 9,75 | Schallerite | $\text{Mn}^{2+}_{16}[\text{As}^{3+}\text{O}_2\text{OH}][\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})_{14}$ | 2 305,90 |
| 9,65 | Kuznetsovite | $\text{Hg}_3\text{Cl}(\text{AsO}_4)$ | 776,14 |
| 9,58 | Isomertieite | $\text{Pd}_{11}\text{Sb}_2\text{As}_2$ | 1 563,96 |
| 9,55 | Ellisite | Tl_3AsS_3 | 784,27 |
| 9,52 | Arsenuranylite | $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_{4\cdot6}(\text{H}_2\text{O})$ | 1 574,15 |
| 9,49 | Theisite | $\text{Cu}_5\text{Zn}_5[(\text{As}^{5+},\text{Sb}^{3+})\text{O}_4]_2(\text{OH})_{14}$ | 1 184,04 |
| 9,40 | Nelenite | $(\text{Mn},\text{Fe}^{2+})_{16}\text{Si}_{12}\text{As}^{3+}_3\text{O}_{36}(\text{OH})_{17}$ | 2 312,59 |
| 9,37 | Vincentite | $(\text{Pd},\text{Pt})_3(\text{As},\text{Sb},\text{Te})$ | 479,99 |
| 9,32 | Paraniite-(Y) | $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{AsO}_4)(\text{WO}_4)_2$ | 803,68 |
| 9,22 | Hugelite | $\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | 1 624,40 |
| 9,18 | Fangite | Tl_3AsS_4 | 816,34 |
| 9,13 | Sodium-betpakdalite | $(\text{Na},\text{Ca})_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{28})\cdot 15(\text{H}_2\text{O})$ | 1 641,45 |
| 9,10 | Ecdemite | $\text{Pb}_6\text{As}^{3+}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ | 1 646,85 |
| 9,10 | Heliophyllite | $\text{Pb}_6\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ | 1 646,85 |
| 8,69 | Veenite | $\text{Pb}_2(\text{Sb},\text{As})_2\text{S}_5$ | 776,08 |
| 8,53 | Molybdoformacite | $\text{Pb}_2\text{Cu}[(\text{As},\text{P})\text{O}_4][(\text{Mo},\text{Cr})\text{O}_4](\text{OH})$ | 790,12 |
| 8,08 | Paradocrasite | $\text{Sb}_2(\text{Sb},\text{As})_2$ | 463,59 |
| 7,68 | Tvalchrelidzeite | $\text{Hg}_{12}(\text{Sb},\text{As})_8\text{S}_{15}$ | 3 708,47 |
| 7,47 | Chalcophyllite | $\text{Cu}^{2+}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{27}\cdot 33(\text{H}_2\text{O})$ | 3 010,49 |
| 7,35 | Manganostibite | $(\text{Mn}^{2+},\text{Fe}^{2+})_7(\text{SbO}_4)(\text{AsO}_4,\text{SiO}_4)\text{O}_4$ | 764,25 |
| 7,33 | Billingsleyite | Ag_7AsS_6 | 1,022,40 |
| 7,21 | Johninnesite | $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Mn}^{2+}_{12}(\text{AsO}_4)_2(\text{Si}_{12}\text{O}_{35})(\text{OH})_6$ | 2 079,34 |
| 7,17 | Jordanite | $\text{Pb}_{14}(\text{As},\text{Sb})_6\text{S}_{23}$ | 4 181,50 |
| 7,09 | Jankovicite | $\text{Tl}_5\text{Sb}_9(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{22}$ | 3 169,63 |
| 6,90 | Dugganite | $\text{Pb}_3\text{Zn}_3\text{Te}(\text{As},\text{V},\text{Si})_2(\text{O},\text{OH})_{14}$ | 1 302,29 |
| 6,84 | Freedite | $\text{Pb}_8\text{Cu}^+(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_2\text{O}_3\text{Cl}_5$ | 2 192,25 |
| 6,82 | Betpakdalite | $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_{13}[\text{Mo}^{6+}_8\text{As}^{5+}_2\text{Fe}^{3+}_3\text{O}_{36}(\text{OH})]\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 2 196,70 |
| 6,81 | Georgiadesite | $\text{Pb}_4(\text{AsO}_3)\text{Cl}_4(\text{OH})$ | 1 099,47 |
| 6,72 | Pearceite | $\text{Ag}_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ | 2 228,46 |
| 6,72 | Colusite | $\text{Cu}_{12-13}\text{V}(\text{As},\text{Sb},\text{Sn},\text{Ge})_3\text{S}_{16}$ | 1 673,29 |
| 6,60 | IMA1996-043 | $\text{Pb}_3\text{Sb}^{6+}(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | 1 134,42 |
| 6,60 | Mertieite-I | $\text{Pd}_{11}(\text{Sb},\text{As})_4$ | 1 474,99 |
| 6,51 | Ardennite | $(\text{Mn}^{2+},\text{Ca},\text{Mg})_4(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_6(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{AsO}_4,\text{VO}_4)(\text{OH})_6$ | 1 036,05 |
| 6,36 | Kirkiite | $\text{Pb}_{10}\text{Bi}_3\text{As}_3\text{S}_{19}$ | 3,532,96 |
| 5,96 | Obradovicite | $\text{H}_4(\text{K},\text{Na})\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{MoO}_4)_5\cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ | 1 257,18 |
| 5,85 | Roshchinite | $\text{Ag}_{19}\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{51}\text{S}_{96}$ ou $\text{Pb}(\text{Ag},\text{Cu})_2(\text{Sb},\text{As})_5\text{S}_{10}$ | 12 807,83 |

| %As | Minéral | Formule Chimique | P.M. |
|------|---------------------|--|----------|
| 5,42 | Arsenpolybasite | $(\text{Ag,Cu})_{16}(\text{As,Sb})_2\text{S}_{11}$ | 2 074,59 |
| 5,35 | Hemloite | $(\text{As,Sb})_2(\text{Ti,V,Fe,Al})_{12}\text{O}_{23}\text{OH}$ | 1 050,40 |
| 5,25 | Gerstleyite | $\text{Na}_2(\text{Sb,As})_8\text{S}_{13}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 1 426,04 |
| 4,99 | Schumacherite | $\text{Bi}_3[(\text{V,As,P})\text{O}_4]_2\text{O}(\text{OH})$ | 900,22 |
| 4,95 | Sterryite | $\text{Ag}_2\text{Pb}_{10}(\text{Sb,As})_{12}\text{S}_{29}$ | 4 538,17 |
| 4,64 | Asselbornite | $(\text{Pb,Ba})(\text{UO}_2)_6(\text{BiO})_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_{12}\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ | 3 228,32 |
| 4,40 | Vicanite-(Ce) | $(\text{Ca,Ce,La,Th})_{15}\text{As}^{5+}(\text{As}^{3+}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Fe}^{3+}\text{Si}_6\text{B}_4\text{O}_{40}\text{F}_7$ | 2 554,77 |
| 4,38 | Madocite | $\text{Pb}_{17}(\text{Sb,As})_{16}\text{S}_{41}$ | 6 841,29 |
| 4,33 | Sahlinite | $\text{Pb}_{14}(\text{AsO}_4)_2\text{O}_9\text{Cl}_4$ | 3 464,44 |
| 4,32 | Parapierrotite | $\text{Ti}(\text{Sb,As})_5\text{S}_8$ | 1 041,56 |
| 4,01 | Caryopilite | $(\text{Mn}^{2+}\text{Mg,Zn,Fe}^{2+})_3(\text{Si,As})_2\text{O}_5(\text{OH,Cl})_4$ | 373,76 |
| 3,88 | Freibergite | $(\text{Ag,Cu,Fe})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ | 1 929,46 |
| 3,82 | Nabiasite | $\text{BaMn}_9[(\text{V,As})\text{O}_4]_6(\text{OH})_2$ | 1 372,20 |
| 3,70 | Hakite | $(\text{Cu,Hg})_3(\text{Sb,As})(\text{Se,S})_3$ | 606,78 |
| 3,52 | Biehlite ! | $(\text{Sb,As})_2\text{MoO}_6$ | 426,07 |
| 3,49 | Germanocolusite | $\text{Cu}_{13}\text{V}(\text{Ge,As})_3\text{S}_{16}$ | 1 609,66 |
| 3,30 | Arsenohauchecornite | $\text{Ni}_{18}\text{Bi}_3\text{AsS}_{16}$ | 2 271,34 |
| 3,28 | Nekrasovite | $\text{Cu}_{+18}(\text{Cu}^{2+},\text{Fe,Zn})_8(\text{V,Fe})_2(\text{Sn,As,Sb})_6\text{S}_{32}$ | 3 426,88 |
| 2,85 | Benleonardite | $\text{Ag}_8(\text{Sb,As})\text{Te}_2\text{S}_3$ | 1 312,68 |
| 2,78 | Stibiocolusite | $\text{Cu}_{13}\text{V}(\text{Sb,As,Sn})_3\text{S}_{16}$ | 1 616,76 |
| 2,51 | Santafeite | $(\text{Mn,Fe,Al,Mg})_2(\text{Mn}^{5+},\text{Mn}^{2+})_2(\text{Ca,Sr,Na})_3(\text{VO}_4,\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_3\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | 896,52 |
| 2,45 | IMA2000-007 ! | $(\text{Mn,Mg})_{25},5[(\text{V,As})\text{O}_4]_3(\text{SiO}_4)_3\text{O}_5(\text{OH})_{20}$ | 2 291,63 |
| 2,36 | Vinciennite | $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_4\text{Sn}(\text{As,Sb})\text{S}_{16}$ | 1 588,95 |
| 2,27 | Holtite | $\text{Al}_6(\text{Al,Ta})(\text{BO}_3)[(\text{SiO}_4,\text{SbO}_4,\text{AsO}_4)]_3(\text{O,OH})_3$ | 2 644,73 |
| 2,26 | Renierite | $(\text{Cu,Zn})_{11}(\text{Ge,As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ | 1 655,51 |
| 2,16 | Thorikosite | $\text{Pb}_3(\text{Sb}^{3+}\text{As}^{3+})\text{O}_3(\text{OH})\text{Cl}_2$ | 867,55 |
| 1,81 | Medaite | $(\text{Mn,Ca})_6(\text{V}^{5+},\text{As})\text{Si}_5\text{O}_{18}(\text{OH})$ | 827,82 |
| 1,77 | Antimonpearceite | $(\text{Ag,Cu})_{16}(\text{Sb,As})_2\text{S}_{11}$ | 2,121,41 |
| 1,73 | Geocronite | $\text{Pb}_{14}(\text{Sb,As})_6\text{S}_{23}$ | 4,321,99 |
| 1,35 | Goldfieldite | $\text{Cu}_{12}(\text{Te,Sb,As})_4\text{S}_{13}$ | 1 669,91 |
| 1,30 | Twinnite | $\text{Pb}(\text{Sb,As})_2\text{S}_4$ | 574,28 |
| 0,62 | Mertieite-II | $\text{Pd}_8(\text{Sb,As})_3$ | 1 211,93 |
| 0,39 | Sorbyite | $\text{Pb}_{19}(\text{Sb,As})_{20}\text{S}_{49}$ | 5 737,49 |

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

Mots clés :

Projet Aspyren, RECORD, comportement des déchets, arsenic, plomb, métaux, cendres de pyrites grillées, lixiviation, ANC, essais écotoxicologiques, modélisation, Phreeqc

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction..... | 9 |
| 2. Caractérisation chimique et minéralogique | 11 |
| 2.1. Nature du stock étudié et préparation..... | 11 |
| 2.2. Méthodes analytiques..... | 11 |
| 2.2.1. Analyses chimiques globales du solide..... | 11 |
| 2.2.2. Diffraction des RX | 12 |
| 2.2.3. Microcaractérisation | 12 |
| 2.3. Résultats expérimentaux | 13 |
| 2.3.1. Composition chimique globale et phases majeures cristallisées | 13 |
| 2.3.2. Observations macroscopiques et microscopiques..... | 14 |
| 2.3.3. Identification minéralogique | 16 |
| 2.3.4. Distribution des métaux lourds..... | 16 |
| 2.4. Reconstitution modale | 18 |
| 2.4.1. Hypothèses qualitatives | 18 |
| 2.4.2. Hypothèses quantitatives | 18 |
| 2.4.3. Résultats | 19 |
| 2.5. Discussion | 20 |
| 2.6. Conclusions | 21 |
| 3. Essais de lixiviation, influence du pH et du Eh | 23 |
| 3.1. Préparation des échantillons | 23 |
| 3.1.1. Matériel et méthodes | 23 |
| 3.1.2. Résultats..... | 24 |
| 3.2. Essai de macération | 24 |
| 3.2.1. Matériel et méthodes | 24 |
| 3.2.2. Résultats..... | 26 |
| 3.3. Essai d'influence du pH | 28 |
| 3.3.1. Principe..... | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.2. Matériel et méthodes | 29 |
| 3.3.3. Résultats..... | 30 |
| 3.4. Essai d'influence du potentiel redox | 37 |
| 3.4.1. Objectifs..... | 37 |
| 3.4.2. Essais préliminaires..... | 39 |
| 3.4.3. Matériel et méthodes | 40 |
| 3.4.4. Résultats..... | 41 |
| 3.5. Influence des colloïdes | 45 |
| 3.6. Conclusion | 45 |
| 4. Modélisation géochimique..... | 49 |
| 4.1. Généralités | 49 |
| 4.1.1. Code géochimique et base de données thermodynamiques | 49 |
| 4.1.2. Critère de validation et limites | 50 |
| 4.2. Modélisation géochimique du comportement du déchet dans des conditions de laboratoire..... | 52 |
| 4.2.1. Définition de l'assemblage minéralogique | 53 |
| 4.2.2. Modélisation de l'essai d'influence du pH..... | 56 |
| 4.2.3. Modélisation de l'essai d'influence du potentiel redox | 60 |
| 4.2.4. Conclusions..... | 62 |
| 4.3. Modélisation géochimique du devenir du déchet en conditions environnementales | 63 |
| 4.3.1. Hypothèses de travail..... | 63 |
| 4.3.2. Résultats | 66 |
| 4.3.3. Conclusions..... | 70 |
| 5. Essais écotoxicologiques..... | 71 |
| 5.1. Conditions expérimentales | 71 |
| 5.1.1. Détermination de l'inhibition de la mobilité de <i>Daphnia magna</i> | 72 |
| 5.1.2. Détermination de l'inhibition de la croissance de l'algue d'eau douce <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (ex. <i>Selenastrum capricornutum</i>) | 73 |
| 5.1.3. Détermination de l'inhibition de la luminescence de <i>Vibrio fischeri</i> (dit "essai Microtox®") | 74 |
| 5.2. Résultats..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| 5.2.1 Essais à différents pH | 75 |
| 5.2.2. Essais d'influence du potentiel redox dans deux contextes de pH | 77 |
| 5.3. Conclusion | 78 |
| 6. Généralisation de l'approche..... | 81 |
| 6. 1. Démarche globale d'évaluation environnementale | 81 |
| 6.2. Analyse critique et généralisation des caractérisations chimique et minéralogique | 82 |
| 6.2.1. Granulochimie et autres fractionnements | 83 |
| 6.2.2. Extractions séquentielles | 83 |
| 6.2.3. Approche statistique..... | 85 |
| 6.2.4. Techniques minéralogiques fines..... | 86 |
| 6.2.5. Conclusion | 87 |
| 6.3. Analyse critique et généralisation de la démarche expérimentale d'évaluation environnementale | 87 |
| 6.3.1 Essais d'écotoxicologie..... | 88 |
| 6.3.2 Essais de lixiviation..... | 88 |
| 6.3.3 Limites du domaine de validité | 90 |
| 6.3.4 Proposition d'un protocole complet d'évaluation du comportement environnemental..... | 90 |
| 6.4. Généralisation et analyse critique de la modélisation géochimique | 91 |
| 6.4.1. Choix d'un outil de calcul et d'une base de données appropriés | 91 |
| 6.4.2. Modélisation du comportement en conditions de laboratoire..... | 92 |
| 6.4.3. Simulation du comportement en conditions environnementales..... | 93 |
| 6.4.4. Généralisation | 94 |
| 6.5. Réflexions sur des voies de stabilisation | 94 |
| 6.5.1. Généralités..... | 94 |
| 6.5.2. Considération sur la précipitation de l'arsenic..... | 96 |
| 6.5.3. Application aux résidus de pyrites grillées Terre de Granville | 100 |
| 7. Conclusions | 103 |
| 8. Bibliographie..... | 105 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Fig. 1 - Schéma global de l'étude | 10 |
| Fig. 2 - Oxydes de fer vus au MEB en électrons rétrodiffusés a) aspect expansé d'un grain et b) enrobage autour d'un grain silicaté..... | 14 |
| Fig. 3 - Images en fausses couleurs des surfaces cartographiées Fe, Si, As, S, Pb ... | 15 |
| Fig. 4 - Histogrammes de distribution de a) As ₂ O ₅ mesuré sur les oxydes de fer et b) du rapport As/Fe mesuré sur les oxydes de fer..... | 17 |
| Fig. 5 - Corrélation entre Pb et S en cation montrant une stœchiométrie du minéral analysé conforme à celle de l'anglésite [PbSO ₄]. | 18 |
| Fig. 6 - Cinétique d'atteinte de l'équilibre (pH, conductivité)..... | 27 |
| Fig. 7a - Capacité de neutralisation basique | 31 |
| Fig. 7b - Evolution du potentiel redox en fonction de la quantité de base ajoutée | 31 |
| Fig. 8a - Solubilisation de l'arsenic total en fonction du pH | 32 |
| Fig. 8b - Spéciation de l'arsenic dans l'étude de sa solubilisation en fonction du pH... .. | 33 |
| Fig. 9a-c - Solubilisation des majeurs en fonction du pH a) Cl, b) K, c) Ca..... | 34 |
| Fig. 9d-e - Solubilisation des majeurs en fonction du pH d) SO ₄ , e) Fe, f) Si | 35 |
| Fig. 10a-b - Solubilisation des mineurs en fonction du pH a) Zn, b) Al, f) Si | 36 |
| Fig. 11 - Solubilisation des métaux en fonction du pH..... | 37 |
| Fig. 12 - Diagramme Eh-pH pour le système As-O-H d'après Vink (1996) | 38 |
| Fig. 13 - Gamme de potentiel balayée par l'essai d'influence du pH et concentrations en arsenic total associées | 38 |
| Fig. 14 - Evolution du pH et du potentiel redox en fonction de la quantité d'agent réducteur ajouté..... | 41 |
| Fig. 15a - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation des chlorures en fonction du pH..... | 42 |
| Fig. 15b - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation du zinc en fonction du pH | 43 |
| Fig. 15c - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation de l'arsenic total en fonction du pH..... | 43 |
| Fig. 15d - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation du cuivre total en fonction du pH..... | 44 |
| Fig. 16a - Résultats des simulations comparés avec données expérimentales (pH, Eh, Fe, As, SO ₄ , Ca, Al, Si)..... | 57 |
| Fig. 16b - Résultats des simulations comparés avec données expérimentales (Mg, K, Pb, Zn, Ni, Cu) | 58 |
| Fig. 17 - Evolution des phases solides porteuses de As et Pb au cours de la simulation de l'essai avec NaOH | 58 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 18 - Evolution des phases solides porteuses de As et de SO_4^{2-} au cours de la simulation de l'essai avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 59 |
| Fig. 19 - Résultats des simulations de l'essai d'influence du potentiel redox | 61 |
| Fig. 20 - Diagramme pH-pe générique indiquant les différents types d'eaux naturelles (modifié d'après Brookins, 1988)..... | 65 |
| Fig. 21 - Caractéristiques pH-pe des solutions finales obtenues dans le cadre des simulations du devenir du déchet en conditions environnementales (deux scénarios). | 67 |
| Fig. 22 - Concentrations en arsenic total, As(III) et As(V) en fonction du rapport L/S dans les solutions simulées pour les conditions environnementales. Mise en évidence de l'influence de la nature de la surface de complexation et des conditions oxydantes (a) ou non (b) du milieu et comparaison avec des limites réglementaires..... | 69 |
| Fig. 23 - Evolution de la spéciation et de la concentration d'arsenic complexé sur les surfaces des hydroxydes en fonction du rapport L/S. Dans le cas de la complexation sur l'hydroxyde de fer amorphe (Hfo), l'arsenate est en compétition avec le sulfate. | 70 |
| Fig. 24 – Toxicité des éluats pour une batterie de bio essais en fonction de leur pH et de leur potentiel redox | 78 |
| Fig. 25 - Schéma du principe d'écocompatibilité | 81 |
| Fig. 26 – Phasage théorique de la démarche minéralogique applicable à un déchet ou un sol pollué..... | 86 |
| Fig. 27 – Conversion de la ferrihydrite en goethite : (A) en fonction du temps et du pH, (B) demi période en fonction du pH (Schwertzmann et Murad, 1983) | 97 |
| Fig. 28 - Diagramme Eh-pH pour le système As-Fe-S-H ₂ O d'après Zhu & Merkel (2001). | 98 |
| Fig. 29 – Diagramme fugacité de CO ₂ versus pH. Comparaison entre le domaine de stabilité de la crandallite(s.s.) et de l'apatite. | 99 |
| Fig. 30 - Schéma récapitulatif d'une étude comportementale de déchet..... | 103 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tabl. 1 – Composition chimique de l'échantillon..... | 13 |
| Tabl. 2 – Récapitulatif données de diffraction X | 13 |
| Tabl. 3 - Reconstitution modale de l'échantillon | 19 |
| Tabl. 4 - Echéances de l'essai de macération | 25 |
| Tabl. 5 - Composition des éluats à l'équilibre au pH naturel du matériau | 28 |
| Tabl. 6 - Essais d'influence du potentiel redox sur la solubilisation des éléments | 40 |

| | |
|---|----|
| Tabl. 7 - Données de complexation de surface utilisées dans le cadre des simulations du comportement du déchet en conditions de laboratoire et de son devenir en conditions environnementales..... | 50 |
| Tabl. 8 - Constantes d'équilibre de réactions supplémentaires prises en compte dans le cadre des simulations du comportement du déchet en conditions de laboratoire et de son devenir en conditions environnementales..... | 51 |
| Tabl. 9 - Assemblage minéralogique « réactif » utilisé pour la simulation des essais de laboratoire..... | 53 |
| Tabl. 10 - Résultats de simulation et expérimentaux pour l'essai « pH naturel » | 55 |
| Tabl. 11 - Phases néo-formées prises en compte dans la simulation | 56 |
| Tabl. 12 - Caractéristiques pH, pe (ou log pO ₂) des cinq types d'eau initiale retenus pour les essais de simulation en conditions environnementales. | 65 |
| Tabl. 13 - Synthèse des contraintes définissant les simulations effectuées dans le cadre de l'étude du devenir du déchet en conditions environnementales. | 66 |
| Tabl. 14 – Conditions d'obtention des éluats pour les essais d'écotoxicologie | 71 |
| Tabl. 15 – Toxicités des éluats obtenus à pH 'naturel', pH7 et pH12. | 76 |
| Tabl. 16 – Toxicités des éluats obtenus à différents potentiels redox | 77 |
| Tabl. 17 -Exemple de schéma d'extraction pour les métaux en trace, d'après Linge (2002) | 84 |
| Tabl. 18 – Exemple de protocole d'extraction sélective pour étudier le comportement de As et P dans les zones humides du lac Yangepub en Australie (Linge, 2002)..... | 85 |
| Tabl. 19 - Synthèse des domaines d'application des principales méthodes spectrométriques. | 87 |
| Tabl. 20 – Comparatif de performance de stabilisation (TCLP) pour quatre méthodes de stabilisation, ciment calcium sulfo-aluminate, ciment magnésium phosphaté, résine polyester orthophathalique, résine époxy vinyle ester (Hoang, 2001)..... | 94 |

Liste des annexes

| | |
|---|-----|
| Ann. 1 – Observations microscopiques | 109 |
| Ann. 2 – Diffractogrammes RX..... | 121 |
| Ann. 3 – Micro-cartographies chimiques (MSE) | 125 |
| Ann. 4 – Analyses microscopiques élémentaires | 129 |
| Ann. 5 – Résultats expérimentaux des essais de macération..... | 133 |
| Ann. 6 – Résultats expérimentaux des essais d'influence du pH..... | 137 |
| Ann. 7 – Résultats expérimentaux des essais d'influence du potentiel redox..... | 141 |

1. Introduction

Le sujet de recherche et développement, proposé par l'association d'industriels et d'institutionnels Re.Co.R.D. (réseau coopératif de recherche sur les déchets) et intitulé « Évaluation du comportement environnemental des déchets ou des sols contenant de l'arsenic : cas des cendres de pyrites grillées », a fait l'objet d'une réponse commune de la part du BRGM et de l'INSA de Lyon (POLDEN et LAEPSI).

Les objectifs principaux de cette étude étaient d'étudier expérimentalement le comportement environnemental d'un échantillon moyen de cendres de pyrites grillées contenant de l'arsenic et de généraliser l'approche à des déchets ou des sols contenant de l'arsenic.

Démarche proposée

L'étude a été divisée en quatre parties principales (fig. 1) :

- Dans un premier temps, une analyse bibliographique a été réalisée pour : (a) sérier les différents processus intervenant dans la solubilisation et la fixation de l'arsenic dans des conditions d'évolution dans le milieu naturel, (b) réaliser un état de l'art sur la connaissance du comportement physico-chimique de l'arsenic basé sur une compilation de données thermodynamiques nécessaires à l'analyse et à la modélisation des processus et (c) apporter une connaissance synthétique sur les diverses formes de résidus issus de l'activité anthropique. Ce dernier point a concerné la description des retours d'expériences avec pour objectifs de déterminer une typologie des gisements de déchets/sols pollués notamment ceux associés aux cendres de pyrites grillées contenant de l'arsenic. Ces résultats bibliographiques font l'objet du rapport 1 (Bodéan *et al.*, 2002).
- Les expérimentations en laboratoire réalisées ensuite ont permis de caractériser finement l'échantillon de cendres fourni (analyse minéralogique), d'étudier sa sensibilité aux agressions physico-chimiques (interactions solide/liquide, influence pH, Eh) et de réaliser des essais écotoxicologiques.
- La troisième partie a concerné : a) la modélisation des données expérimentales dans leur ensemble afin d'identifier les processus majeurs d'évolution des cendres de pyrite, b) l'établissement d'un modèle en conditions de laboratoire et c) en conditions environnementales.
- Enfin, une généralisation de l'approche est proposée. L'analyse des résultats expérimentaux et de la modélisation permet d'évaluer les limites du travail effectué et de proposer un protocole optimisé d'évaluation de comportement environnemental étendu aux classes de matériaux arséniés identifiés lors de l'étude bibliographique.

Des orientations sont également données permettant de définir des voies de stabilisation. Seules les données publiées ou les constats faits au cours de l'étude sont

pris en compte dans cette analyse très sensible où peuvent intervenir le savoir-faire technologique des entités associées dans le projet de recherche.

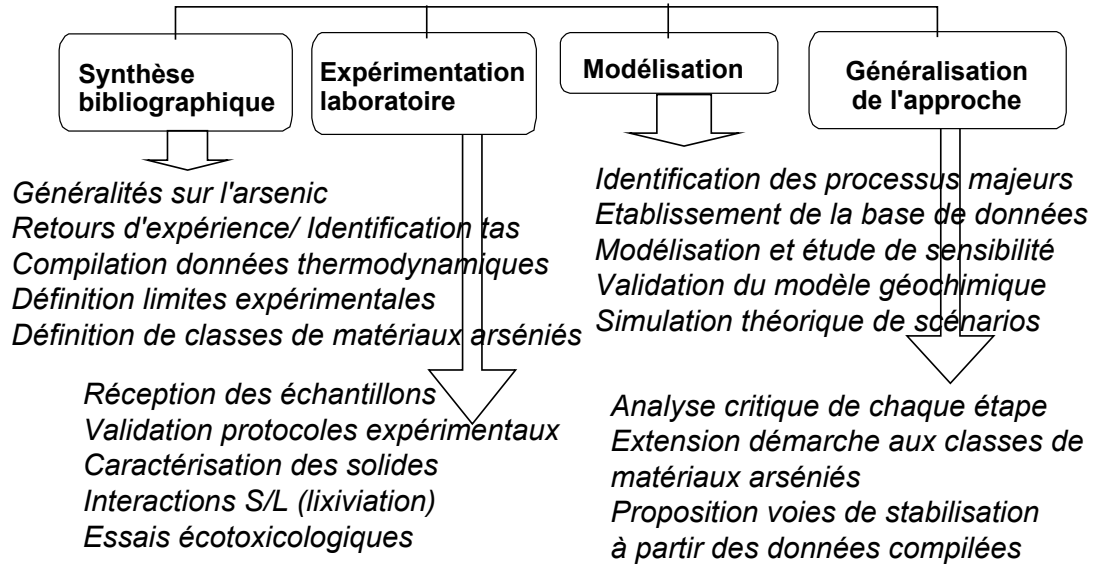


Fig. 1 - Schéma global de l'étude

Choix de l'échantillon

L'échantillon de déchets arséniés mis à disposition par Re.Co.R.D. pour cette étude correspond à une cendre de pyrite grillée mélangée avec des « stériles ».

Cadre contractuel et financier

Le BRGM est chargé de la coordination de l'étude dans son ensemble et POLDEN coordonne l'action de l'INSA de Lyon (POLDEN et LAEPSI).

Deux contrats distincts ont été signés entre Re.Co.R.D et le BRGM d'une part et INSAVALOR d'autre part. Les termes des coopérations sont définis respectivement par les contrats 01-0122/1A et 01-0121/1A et un avenant de 6 mois qui arrivent à échéance en décembre 2003. La partie BRGM a été réalisée dans le cadre d'un financement à frais partagés entre le BRGM et Re.Co.R.D.

Les tuteurs industriels de l'étude sont L. Cimolino (SOCOTEC), G. Depelsenaire (Solvay), M.C. Magnié (Inertec), E. Moudilou (CTG Italcementi), A. Perez (Total-Fina Elf), D. Venditti (TREDI), C. Grand et L. Chateau (Ademe).

2. Caractérisation chimique et minéralogique

L'étude de caractérisation chimique et minéralogique a été menée grâce aux compétences et aux outils analytiques du BRGM.

2.1. NATURE DU STOCK ETUDIE ET PREPARATION

L'échantillon de déchets arséniés provient d'un stock conservé sur l'emprise d'un site industriel. Cet échantillon a été défini par l'industriel fournisseur comme un sous-produit du grillage de pyrite pour la production de l'acide sulfurique. Il s'agit d'un échantillon terreux rougeâtre dans lequel on peut reconnaître de façon macroscopique des grains de quartz, quelques "gouttes" de soufre natif ainsi que des grains de sulfates de calcium.

Un premier échantillon de quelques centaines de grammes a été reçu au BRGM. Il a été tamisé en 5 fractions et observé en microscopie optique (annexe 1). La granulométrie du matériau, supposé correspondre à des cendres, montre un matériau assez grossier et hétérogène (56 % > 2 mm). L'échantillon correspond probablement à un mélange de cendres avec des produits secondaires, la gangue silicatée du minerai ou encore du sol. A ce stade étant donnés les objectifs du projet, il apparaît important de se focaliser sur la portion la plus riche en arsenic donc en cendres (granulométrie fine) de l'échantillon. Cependant, le fractionnement a été passé de 2 mm à 4 mm pour traiter l'échantillon suivant afin de travailler sur des quantités suffisamment représentatives de l'échantillon.

Ce fractionnement à 4 mm a été réalisé sur un deuxième échantillon de 152 Kg reçu ensuite. La fraction > 4 mm représente 60 Kg et la fraction < 4 mm 92 Kg. L'étude reportée ici correspond à la fraction < 4 mm (60,5 %). En parallèle des lots de 16 Kg < 4 mm ont été préparés par quartage et transmis à POLDEN pour les essais de lixiviation.

2.2. METHODES ANALYTIQUES

Il s'agit notamment de caractériser des particules de faible dimension souvent mal cristallisées. Seule une utilisation conjointe de la diffraction des rayons X (DRX), de l'observation au microscope électronique à balayage (MEB), de l'utilisation de la Micro Sonde Electronique (MSE), couplés à une analyse chimique globale permet de s'affranchir pour partie des limitations liées notamment au fait que les phases en présence sont très divisées, avec de faibles quantités en métaux lourds (< %) et présentent des mélanges intimes.

2.2.1. Analyses chimiques globales du solide

Les éléments majeurs Ca, Si, Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti ont été dosés par fluorescence X (Philips PW2400, séquentiel), après préparation de l'échantillon, broyé à 80 µm, par la technique des « perles ». La perte au feu (PF) est déterminée par chauffage à 1000°C. Les incertitudes sont de l'ordre de 5 %.

Les éléments traces Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Zn ont été dosés par analyse multiélémentaire par ICP-AES après frittage à 450°C et attaque chimique totale par Na₂O₂/HCl. L'incertitude moyenne est de 10% relative en milieu de gamme.

Le soufre total, le carbone total ont été dosés au Leco. Le principe de cette mesure consiste à analyser, par infrarouge non dispersif, les gaz (CO₂, SO₂) issus de l'attaque spécifique des échantillons par oxydation sous O₂ à 900 °C. Fe(II) a été dosé par volumétrie après attaque ménagée par HF et H₂SO₄. Les sulfates solubles dans l'acide chlorhydrique ont été dosés par gravimétrie du sulfate de baryum, d'après la norme NF ISO 11048.

Tous les résultats sont exprimés sur produit sec.

2.2.2. Diffraction des RX

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons ont été enregistrés sur poudre désorientée à l'aide d'un diffractomètre à géométrie Bragg Brentano de type Siemens D5000 équipé d'un monochromateur, en utilisant la radiation K_{α1} du cobalt (λ=1,7890Å). Le temps d'acquisition des diagrammes dans l'intervalle en 2θ 4-84° a été fixé à une seconde par pas de 0,02° (soit ≈1h d'acquisition au total) sur échantillon tournant. Les phases cristallisées majeures (à partir de quelques %) des échantillons ont été indexées à l'aide du logiciel Diffrac-AT, associé à la base de données J.C.P.D.S. Les mesures diffractométriques ont été réalisées après séchage de l'échantillon à 50°C pendant 24 heures.

2.2.3. Microcaractérisation

L'échantillon étudié a fait l'objet d'une double démarche: (a) une étude par microscopie optique couplée à une étude au microscope électronique à balayage (MEB) de cinq fractions granulométriques, après séchage (annexe 1) ; (b) une étude "micro-chimique" à la Micro-Sonde Electronique (MSE) comprenant une approche par micro-cartographies élémentaires et micro-analyses chimiques.

Pour l'étude "micro-chimique", un aliquote a été inclus dans une résine époxy afin de préparer des lames minces polies. La MSE a ensuite été utilisée pour réaliser des micro-cartographies pluri-élémentaires et acquérir des analyses chimiques quantitatives ponctuelles WDS (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde). La micro-cartographie électronique permet de visualiser la distribution des éléments (majeurs et métaux lourds) dans les échantillons.

Les cartographies élémentaires ont été enregistrées à la microsonde électronique (Cameca SX 50) avec un pas de 4 μm, un potentiel d'accélération de 15kV et un courant de faisceau stabilisé à 14 nA. Les images élémentaires obtenues ont été traitées en fausses couleurs dans le but de visualiser les différents faciès chimiques présentés par les grains constituant la "Terre de Granville". Les analyses ponctuelles ont été déterminées pour un potentiel d'accélération égal à 15 kV et un courant de référence de 14 nA. Les standards utilisés sont : l'albite pour NaKα et SiKα, l'orthose pour KKα, Al₂O₃ pour AlKα, MnTiO₃ pour TiKα et MnKα, l'andradite pour CaKα, Fe₂O₃ pour FeKα, la forstérite pour MgKα, Sb₂S₃ pour SbLα, BaSO₄ pour SKα, AsGa pour As Lα, PbS pour PbMα, ZnO pour ZnKα. Les corrections d'effet de matrice ont été réalisées à l'aide du programme de Pouchou et Pichoir (1991).

Pour cette étude deux types d'analyses ont été menés en parallèle : (a) des analyses non ciblées distribuées de manière "aléatoire" sur la lame mince polie afin d'avoir une représentation de la minéralogie moyenne de l'échantillon; (b) des analyses ciblées (recherche à partir d'indicateurs dédiés en temps réel sur un spectromètre) sur l'arsenic, objet de la présente étude, et le plomb, le métal lourd le mieux représenté dans l'échantillon. Quelques analyses concernent plus spécifiquement Zn, Cu, Ni et Sb.

2.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.3.1. Composition chimique globale et phases majeures cristallisées

L'échantillon est principalement composé de Fe (essentiellement sous forme de Fe(III)), de S sous forme sulfates voire sulfures et S natif et de Si (Tabl. 1). Les polluants majeurs sont par ordre d'importance Pb, As, Zn, Cu, Ni, Sb. L'échantillon contient moins d'arsenic que les quantités attendues.

| | % | | ppm |
|---------------------------------------|------|------------|--------|
| Al ₂ O ₃ | 3,3 | As | 3 961 |
| Fe ₂ O ₃ total* | 47,1 | Cd | 19 |
| CaO | 2,5 | Cr | 40 |
| MgO | 0,6 | Cu | 2 326 |
| MnO | 0,03 | Mo | 97 |
| Na ₂ O | 0,6 | Ni | 1 012 |
| K ₂ O | 0,9 | Sb | 959 |
| P ₂ O ₅ | 0,39 | Sn | 218 |
| TiO ₂ | 0,2 | Pb | 14 759 |
| SiO ₂ | 23,3 | Zn | 3 083 |
| PF (1000°) | 13,9 | | |
| Ctotal | 0,92 | | ppb |
| Stotal | 5,1 | TI | 40 |
| | | (thallium) | |
| S (SO ₄) | 3,0 | | |
| Fe(II) | 1,7 | | |

* la teneur en fer total est exprimée sous la forme Fe₂O₃.

Tabl. 1 – Composition chimique de l'échantillon

| Minéraux | Formule chimique | Abondance relative |
|-------------------|---|--------------------|
| Hématite | Fe ₂ O ₃ | xxx |
| Quartz | SiO ₂ | xx |
| Feldspath alcalin | (Na,K)AlSi ₃ O ₈ | x |
| Soufre | S | x |
| Gypse | CaSO ₄ •2H ₂ O | xx |
| Jarosite | Fe ₃ ⁺³ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | xx probable |
| Mica | | x |
| Fraction amorphe | | Largement présente |

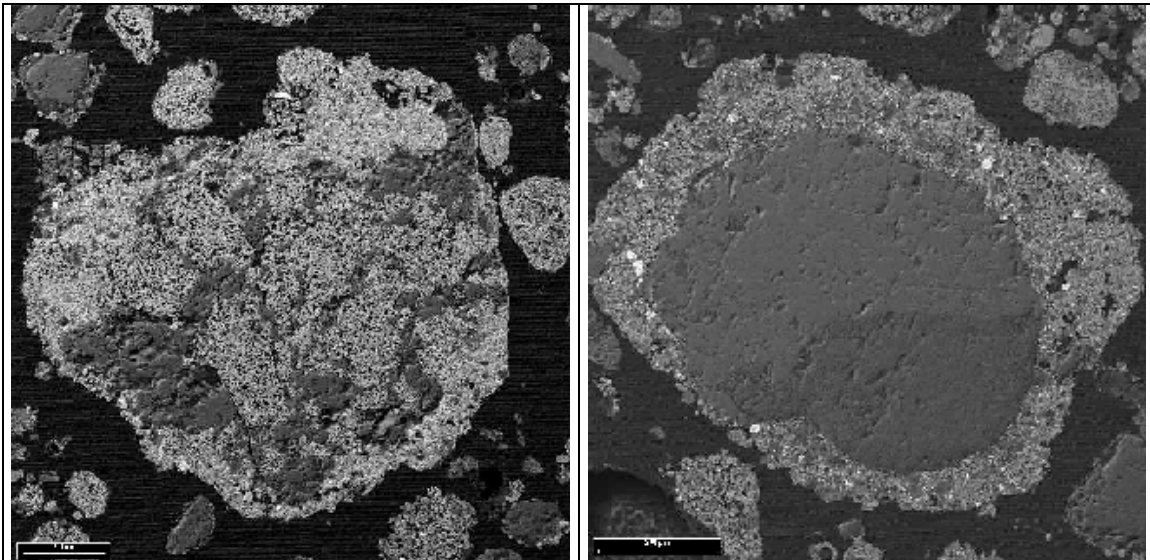
Tabl. 2 – Récapitulatif données de diffraction X

Par l'analyse des diagrammes de diffraction des RX (annexe 2), ont été répertoriés de manière certaine de l'hématite, du quartz, du gypse, du soufre métal, des silicates (feldspaths, micas), puis avec quelques réserves de la jarosite. A ces identifications, il faut ajouter une notable proportion de matière amorphe qui se marque par un bombement du diagramme entre 23 et 43° de 2 θ , probablement à relier à des oxydes de fer faiblement cristallisés de type ferrihydrite (Tabl. 2).

2.3.2. Observations macroscopiques et microscopiques

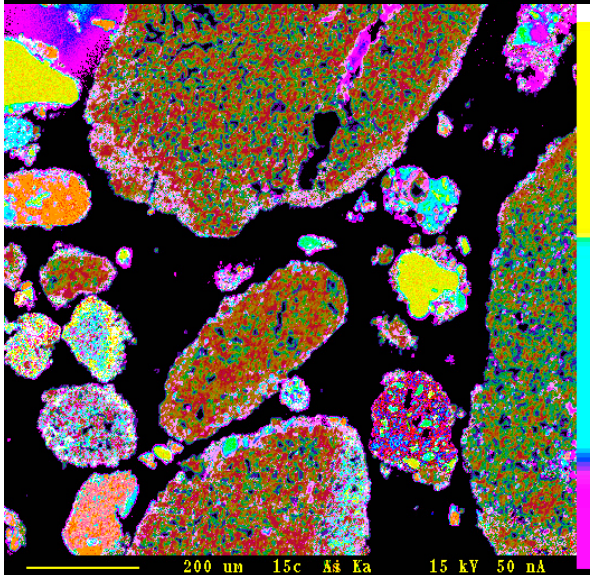
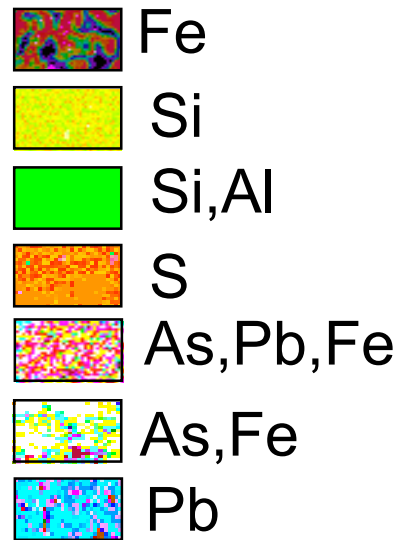
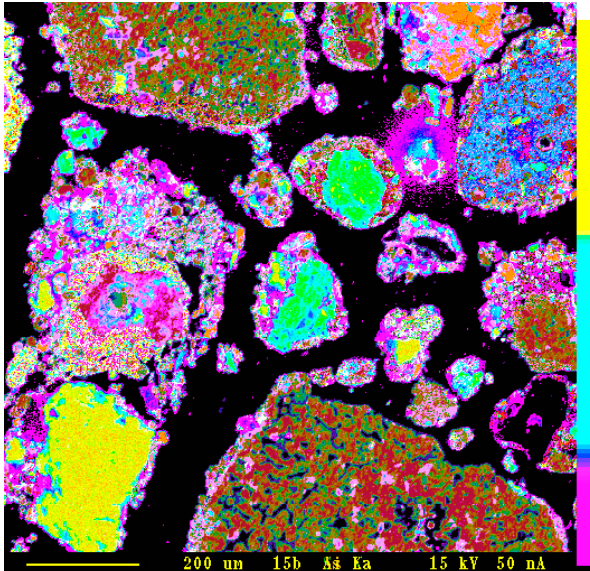
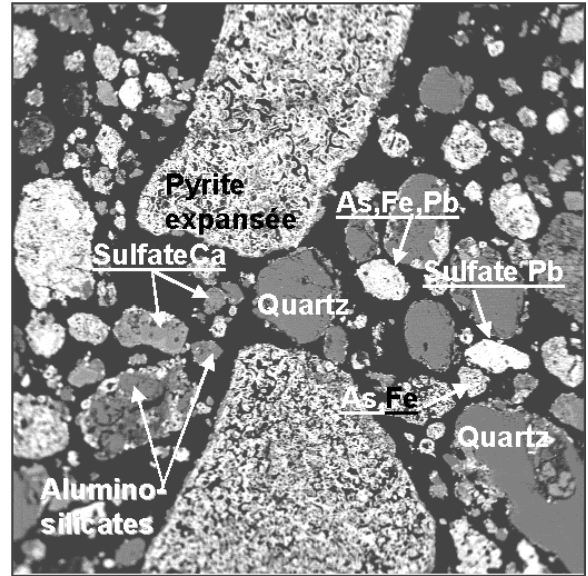
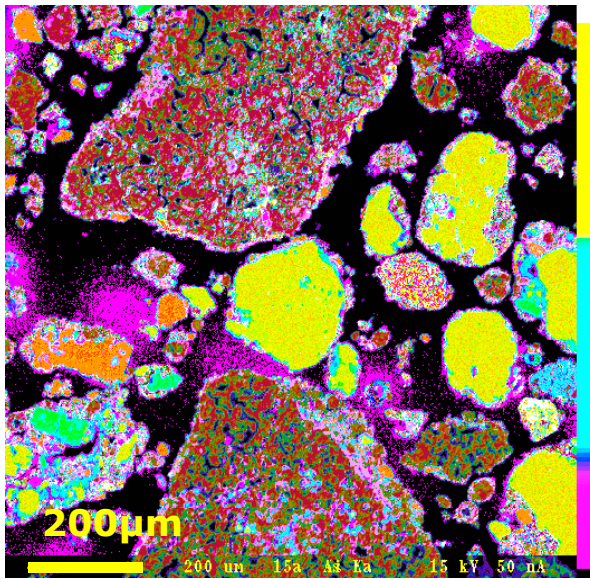
Les différentes fractions observées après tamisage de l'échantillon rougeâtre présentent outre les oxydes et hydroxydes de fer (fig. 2), composante principale de ce sous-produit, des traces de soufre, des grains de sulfates de calcium (gypse), des quartz roulés, des traces de silicates de type feldspaths, quelques particules ferreuses magnétiques, des débris végétaux, de la pyrite résiduelle très corrodée et divers grains "microniques" montrant des associations de métaux tels que le plomb, le cuivre, l'étain, l'antimoine, le nickel (annexe 1). De plus, l'échantillon présente une fraction amorphe relativement importante, constituée par une phase vitreuse à soufre dominant avec présence des éléments Fe, Si, Ca, K, Al, Na, Pb. A ce stade d'analyse au MEB, l'arsenic n'a pas été détecté.

Les reconnaissances chimiques à la MSE (annexe 2, fig. 3) permettent de distinguer de manière récurrente, sur les trois zones distinctes cartographiées, 7 distributions élémentaires correspondant à des faciès microscopiques bien tranchés : les distributions à fer dominant, les distributions à silicium dominant, les distributions mixtes à silicium et aluminium, les distributions à soufre dominant, puis enfin, les distributions associant les métaux lourds avec ou sans le fer).



Zones gris sombre : silicates ; zones gris clair : oxydes de fer ; zones blanchâtres : phases à Pb

Fig. 2 - Oxydes de fer vus au MEB en électrons rétrodiffusés a) aspect expansé d'un grain et b) enrobage autour d'un grain silicaté



Après traitement il est possible de différencier des phases minérales en fonction de leur chimie et des fausses couleurs dédiées à chaque élément. La légende est bâtie sur le principe des associations

Fig. 3 - Images en fausses couleurs des surfaces cartographiées Fe, Si, As, S, Pb

Les faciès à fer dominant sont représentés par des structures vacuolaires correspondant à l'expansion dû au dégazage des pyrites lors du grillage. La silice (Si dominant) se présente sous forme de grains massifs arrondis de quartz et les aluminosilicates (Si, Al dominants) sous forme de grains plus irréguliers.

Le soufre très présent paraît plus divisé que le quartz. On le rencontre sous forme de grains massifs au même titre que le quartz, mais aussi en grains plus petits ou plus chagrinés¹. Enfin les métaux lourds, seul comme le plomb ou associés au fer comme l'arsenic, montrent des distributions plus aléatoires sous forme de petits grains mixtes dispersés dans le déchet.

L'arsenic, parfois associé au plomb, est surtout distribué en périphérie des grains de pyrite expansés. Les autres traces Cu, Ni, Sb, Zn semblent également largement associés aux oxydes de fer (annexes 3 et 4).

2.3.3. Identification minéralogique

L'identification minérale a été essentiellement développée à partir d'analyses diffractométriques X couplée à de l'analyse chimique à la MSE (annexe 4). Mis à part le soufre, et la jarosite qui doit se présenter en trace, toutes les phases identifiées par radiocristallographie ont bien été analysées lors des analyses MSE ponctuelles (Annexe 4). A retenir, un point contenant majoritairement du potassium et du chlore a été identifié de manière semi-quantitative à la MSE.

2.3.4. Distribution des métaux lourds

La recherche de la distribution des métaux lourds s'est centrée sur l'arsenic, objectif initial de l'étude, et le plomb principal élément polluant identifié dans l'échantillon.

Concernant l'arsenic sa distribution est essentiellement contrôlée par le fer où ses teneurs peuvent avoisiner les 34% comme l'illustre l'histogramme de distribution des analyses MSE ciblées (Fig. 4a). La variation des rapports As/Fe (Fig. 4b) ne semble pas dessiner de tendances notables relatives à la stœchiométrie d'un minéral (comme par exemple scorodite Fe/As=1).

Pour le plomb, les analyses MSE montrent, malgré une constante association avec le fer qui contribue très certainement à l'analyse au même titre qu'un mélange mécanique², une forte corrélation linéaire entre S, Pb (Fig. 5). Le rapport entre S et Pb est relativement constant voisin de 1, conforme à celle de l'anglésite PbSO₄. Malgré les associations visualisées entre As et Pb lors des micro-cartographies aucune relation n'existe à ce niveau entre ces deux éléments.

¹ Surface d'aspect irrégulier

² Mélange mécanique : analyse composite entraînée par le volume excité par la sonde électronique, quelques microns cubes, suffisant pour exciter plusieurs structures minérales, ici le support constitué par la pyrite grillée (Fe₂O₃) et le minéral inclus, un sulfate.

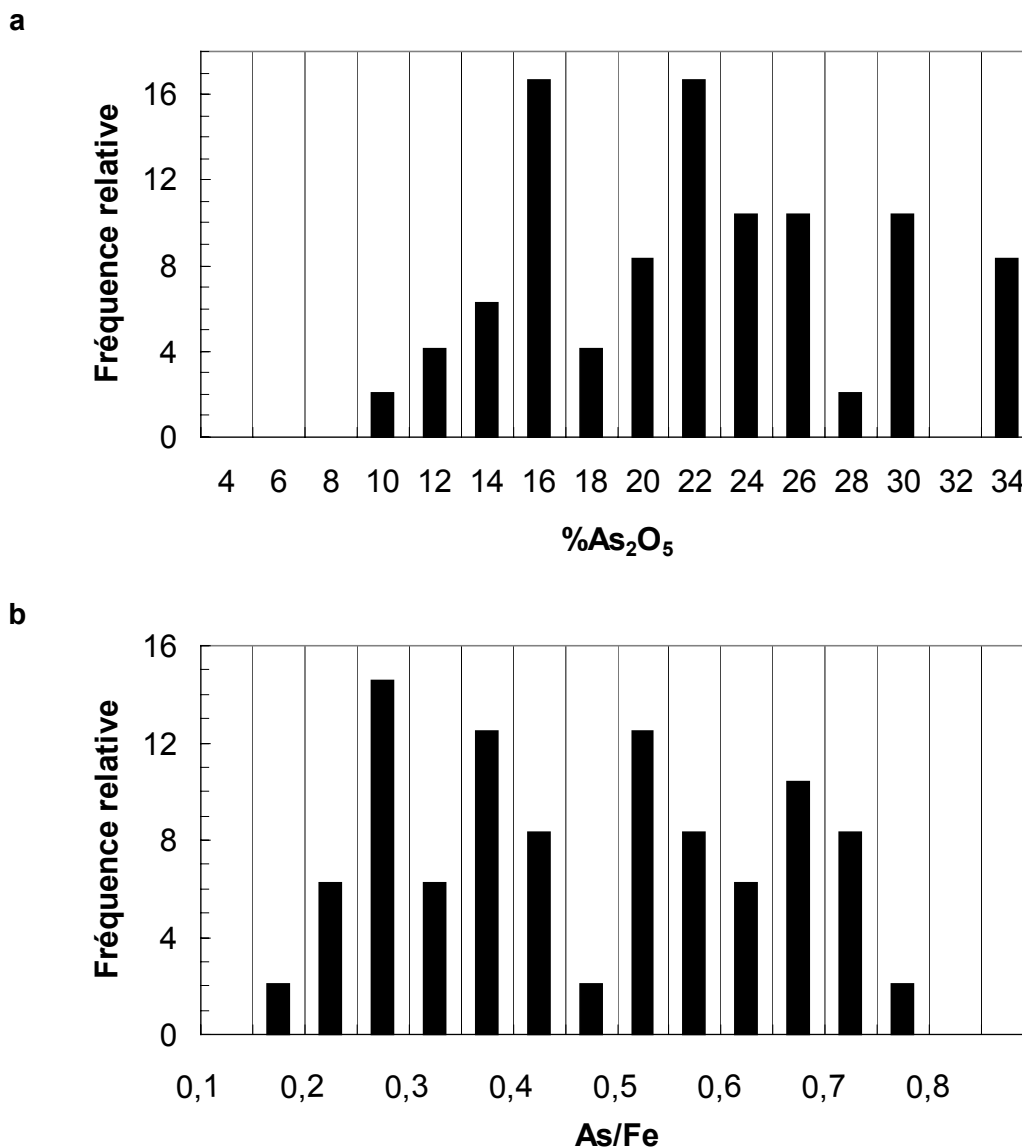


Fig. 4 - Histogrammes de distribution de a) As₂O₅ mesuré sur les oxydes de fer et b) du rapport As/Fe mesuré sur les oxydes de fer.

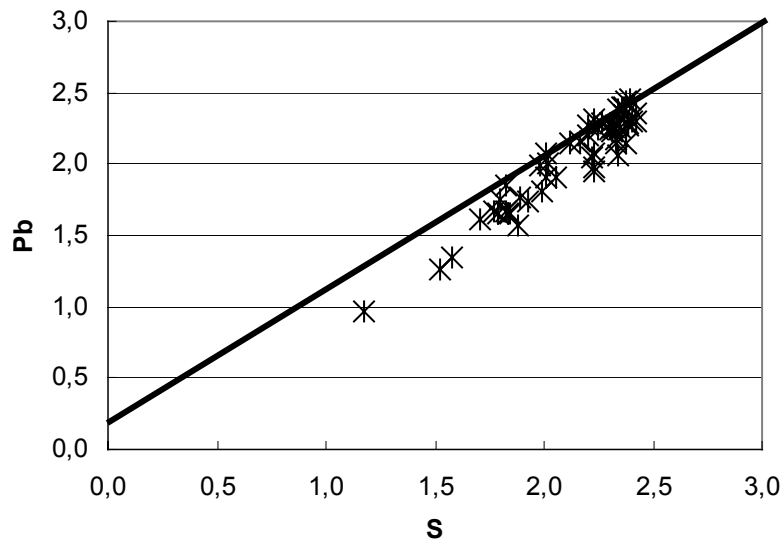


Diagramme sur la base d'un calcul de formule structurale sur 8 oxygènes

Fig. 5 - Corrélation entre Pb et S en cation montrant une stœchiométrie du minéral analysé conforme à celle de l'anglésite [PbSO₄].

2.4. RECONSTITUTION MODALE

Pour finaliser la caractérisation chimique du déchet étudié, les données chimiques et minéralogiques expérimentales ont été synthétisées de façon à obtenir un modèle quantitatif de la composition minéralogique dudit déchet. Cette reconstitution modale nécessite la formulation d'hypothèses.

2.4.1. Hypothèses qualitatives

Les éléments pris en compte pour réaliser la reconstitution modale sont les cations majeurs Ca, Fe (Fe_{tot} et Fe(II)), K, Mg, Na, les anions majeurs Cl, S (S_{tot} et S(VI)), Al, Si, C_{tot} et les éléments en traces As, Cu, Ni, Pb, Zn.

Parmi les phases minérales observées, le mica est supposé être une illite, dont la formule est extraite de la base de données thermodynamiques Llnl_Aspyren.dat. Cette base correspond à la base Llnl.dat, fournie avec le code de calcul géochimique Phreeqc, et à laquelle les données thermodynamiques des composés de l'arsenic et du plomb ont été ajoutées/modifiées (cf. rapport 1). Le fer amorphe est supposé être de la ferrihydrite, retenue sous forme d'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)₃. Les éléments en traces (Cu, Ni, Zn) ainsi qu'une partie du Mg sont supposés être associés à du SO₄.

2.4.2. Hypothèses quantitatives

Il s'agit de répartir les éléments chimiques considérés afin de quantifier les proportions relatives de chaque phase minérale, en accord avec la composition chimique globale du solide. Pour ce faire, les hypothèses suivantes ont été formulées :

100 % du Cl (analysé dans les solutions expérimentales) est contenu dans la sylvite.
100 % du Ca est contenu dans le gypse. 100 % du Na est contenu dans l'albite. 100 %

du Pb est contenu dans l'anglésite. 100 % du Fe(II) est associé à la pyrite. Le soufre réduit restant (après la pyrite) est du soufre natif. 100 % de As est associé à la ferrihydrite. 100 % du C_{tot} est du C organique. 100 % du Cu, Ni, Zn est sous forme de sulfate plus ou moins hydraté. Le Mg restant après le mica est sous forme de MgSO₄ plus ou moins hydraté. Le K restant après le mica est sous forme de microcline. Le SO₄ restant (après anglésite, gypse et sulfates de Cu, Mg, Ni et Zn) est sous forme de jarosite-H. Le Si restant (après albite, microcline et mica) est sous forme de quartz. Le fer restant (après jarosite) est sous forme d'hématite (40 %) et de ferrihydrite (60%). Cette répartition entre la ferrihydrite et l'hématite est fixée arbitrairement.

Deux variables restent à ajuster. Il s'agit des quantités de mica et de jarosite-H, pour justifier respectivement l'Al et le SO₄.

2.4.3. Résultats

Les résultats du calcul permettent d'expliquer 100 % de tous les éléments considérés, *i.e.* Al, As, C_{tot}, Ca, Cl, Cu, Fe, Fe(II), K, Mg, Na, Ni, Pb, S métal, SO₄, Si, Zn.

| Minéraux | Formule chimique | Masse molaire (g/mol) | % pondéral | Mol/L (L/S = 5) |
|--------------------------------------|--|-----------------------|-------------|------------------|
| Albite | NaAlSi ₃ O ₈ | 262,2 | 5,1 | 3,9e-2 |
| Amorphe (ferrihydrite) | Fe(OH) ₃ + As * | 106,9 74,9 | 33,9 0,4 | 6,3e-1 1,1e-2 |
| Anglésite | PbSO ₄ | 303,3 | 2,2 | 1,4e-2 |
| C _{tot} | C _{org} | 12,01 | 0,9 | 1,5e-1 |
| CuSO ₄ .xH ₂ O | CuSO ₄ | 159,61 | 0,6 | 7,3e-3 |
| Gypse | CaSO ₄ .2H ₂ O | 172,2 | 7,7 | 8,9e-2 |
| Hématite | Fe ₂ O ₃ | 159,7 | 16,9 | 2,1e-1 |
| Jarosite-H | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 480,7 | 5,0 | 2,1e-2 |
| MgSO ₄ .xH ₂ O | MgSO ₄ | 120,37 | 1,3 | 2,2e-2 |
| Mica (illite) | K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{1,8} Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ | 355,1 | 5,6 | 3,1e-2 |
| Microcline | KAlSi ₃ O ₈ | 278,3 | 2,6 | 1,8e-2 |
| NiSO ₄ .xH ₂ O | NiSO ₄ | 154,8 | 0,3 | 3,4e-3 |
| Pyrite | FeS ₂ | 119,97 | 3,7 | 6,1e-2 |
| Quartz | SiO ₂ | 60,1 | 14,8 | 4,9e-1 |
| Soufre natif | S ⁰ | 32,1 | 0,1 | 9,0e-3 |
| Sylvite | KCl | 74,55 | 0,04 | 1,0e-3 |
| ZnSO ₄ .xH ₂ O | ZnSO ₄ | 161,46 | 0,8 | 9,4e-3 |
| | Somme | | 101,7 | 203,5 g |

* As est supposé adsorbé à la surface des hydroxydes de fer amorphes.

Tabl. 3 - Reconstitution modale de l'échantillon

La composition minéralogique obtenue (Tabl. 3) représente 101,7 % de la somme des oxydes du solide si les sulfates de Cu, Mg, Ni, Zn sont supposés anhydres et 104 % si ces sulfates sont supposés hexahydratés (cas extrême de l'hydratation de ces phases). Notons que la somme des oxydes pour les éléments considérés représente 94,5 % de la masse de l'échantillon.

La perte au feu (PF) est calculée, en première approximation, en prenant en compte la perte du C_{org} , du soufre natif et de l'eau du gypse, de la jarosite-H, du mica, de la ferrihydrite. La PF obtenue est égale à 12,5 % de la masse du solide, qui est à comparer à la PF analysée, égale à 13,9 %. Si l'eau des sulfates de Cu, Mg, Ni, Zn hexahydratés est également prise en compte, alors la PF calculée atteint la valeur de 13,8 %.

Le tableau 3 présente notamment le pourcentage pondéral de chaque phase, par rapport à la somme des oxydes. Dans la dernière colonne, la quantité de chacune de ces phases est indiquée en moles pour 1 litre de solution, avec un rapport liquide sur solide (L/S) égal à 5. Compte tenu de la masse molaire des phases, la masse de l'échantillon de solide représentatif du dispositif expérimental s'élève à 203,5 g.

2.5. DISCUSSION

Si l'on considère le résidu étudié comme un sous produit de grillage de pyrite il est raisonnable d'imaginer que n'étaient grillés que des concentrés de minerais très appauvris en minéraux silicatés de gangue (quelques %) ; cette gangue constituant la partie stérile du minerai valorisé.

Dans l'échantillon étudié, l'hématite qui constitue la phase majoritaire de l'échantillon est bien un sous produit du grillage des pyrites comme le montre son aspect vacuolaire. La présence de soufre natif est le signe du mélange des pyrites calcinées avec des produits secondaires de la production de l'acide sulfurique tel le décrassage des systèmes d'épuration des gaz. En outre, l'échantillon contient un certain nombre de silicates correspondant probablement aux silicates de gangue mais aussi à des sols comme le laisse supposer la présence de quartz roulés et de débris végétaux. Les produits présentés comme issus de grillages correspondent donc en fait à des mélanges.

Concernant les minéraux susceptibles de contrôler le pH des fluides en contact avec le déchet, il est très probable que la présence de pyrite résiduelle voire la jarosite (suspectée) génère pour des rapports L/S faibles des pH relativement acides.

La présence de sulfate de calcium, et de chlorures probables (traces de sylvite KCl) permet de supposer que la fraction soluble sera surtout contrôlée par les sulfates, et que la présence de chlorures libres ne doit pas être négligée lors des essais de lixiviation.

La liaison forte entre As et Fe, et l'absence d'une stœchiométrie déterminée entre ces deux éléments, permettent de conclure que le contrôle physico-chimique de l'arsenic est principalement assurée par son adsorption ou coprécipitation avec les oxydes de fer.

Au contraire, malgré une présence constante du fer dans les analyses où le plomb et le soufre sont associés, la présence d'une corrélation positive de pente un entre Pb et S, et cela malgré l'absence de raies de sulfate de plomb en diffraction des RX, la présence d'anglésite ($PbSO_4$) comme porteur du plomb est avérée.

Les analyses mettant en évidence des quantités significatives en Zn, Cu ou Ni sont largement associées à des oxydes de fer, ce qui serait en faveur de l'hypothèse d'une

adsorption de ces cations. La précipitation de phases sulfatées comme dans le cas de Pb ne peut pas être complètement écartée. Le cas de Sb est similaire. Il n'a pas été possible d'évaluer des tendances susceptibles d'apporter un diagnostic précis quant à la spéciation des ces métaux lourds avec les techniques mises en œuvre dans le cadre de cette étude.

Une analyse de grain correspond à l'association As et Sb sous forme oxydée proche d'une solution solide du type $(As,Sb)_2O_3$ entre les pôles purs arsénolite As_2O_3 et sénarmontite Sb_2O_3 . Cette phase est à relier au grillage des sulfures d'arsenic et des sulfures d'antimoine provenant du gisement primaire.

2.6. CONCLUSIONS

L'échantillon fourni par l'industriel n'est pas uniquement composé de pyrite grillée. Ainsi un tamisage pour enlever les gros éléments étrangers apportés par le mélange de sol peut s'avérer nécessaire pour améliorer la pertinence des protocoles d'étude mis en œuvres avec pour cible l'arsenic. La présence de pyrite résiduelle et de jarosite peut expliquer par leur mise en solution des pH relativement acides pour les faibles rapports L/S. La présence marquée des sulfates de calcium rendra compte de l'essentiel de la salinité, bien que pour les premiers stades de la lixiviation les chlorures ne soient pas à négliger. La spéciation de l'arsenic est contrôlée par l'adsorption sur l'oxyde de fer et le plomb par l'anglésite. Aucune donnée complète n'a pu être établie concernant la spéciation de l'antimoine, du zinc, du cuivre et du nickel.

3. Essais de lixiviation, influence du pH et du Eh

Les essais de lixiviation ont été réalisés grâce aux compétences et aux outils analytiques de POLDEN et LAEPSI/INSA de Lyon. Le BRGM a dosé l'arsenic par la méthode des hydrures.

Le présent chapitre a pour objectif de décrire la démarche expérimentale que POLDEN et le LAEPSI ont employée pour identifier les mécanismes physico-chimiques de mobilisation de l'arsenic lors des interactions solide / liquide et les résultats obtenus.

Trois grands types d'objectifs ont été fixés dans le cadre de cette étude :

- la détermination de la cinétique d'atteinte de l'équilibre du matériau en contact avec de l'eau déminéralisée, et l'identification de la composition de la solution à l'équilibre,
- la détermination de la sensibilité du matériau aux agressions acido-basiques du milieu et l'étude de la solubilisation des polluants contenus dans le matériau en fonction du pH,
- la caractérisation de l'influence du potentiel redox sur la solubilisation des espèces contenues dans les cendres de pyrite grillées.

Les deux premiers objectifs mentionnés ci-dessus font l'objet du projet de norme prCEN/TS 14429 « Influence of pH on leaching with initial acid/base addition », le premier correspondant à l'étape préliminaire (essai dit de macération dans le reste du document) et le deuxième à l'essai d'influence du pH proprement dit.

3.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Plusieurs lots d'échantillons de granulométrie inférieure à 2 mm ont été réceptionnés au laboratoire POLDEN début octobre 2002.

3.1.1. Matériel et méthodes

a) Réduction granulométrique

Pour la préparation de plusieurs prises d'essais de granulométrie inférieure à 1 mm, une réduction granulométrique est nécessaire. Elle a été effectuée par tamisage à 1 mm de quelques lots et concassage du refus de tamis. Un échantillon global a ensuite été reconstitué et homogénéisé.

b) Détermination du taux de matière sèche

La teneur en matière sèche (m_s %) a été déterminée à $105 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ sur une prise d'essai d'au moins 20 g brut selon :

$$m_s \% = 100 \times (M_s/M_b)$$

m_s % : le taux de matière sèche

M_s : la masse de l'échantillon après séchage

M_b : la masse de l'échantillon brut

La masse brute des prises d'essai pour lixiviation a ensuite été calculée pour qu'elles contiennent 30 g de matière sèche. Les volumes d'eau correspondant à L/S = 5 ml/g

ont également été calculés en tenant compte de l'humidité résiduelle du déchet. Plusieurs prises d'essai de 30 g de matière sèche ont ainsi pu être constituées pour les différents essais de lixiviation.

3.1.2. Résultats

Le taux de matière sèche calculé est 92,25 %. La masse brute d'échantillon pour obtenir une masse sèche de prise d'essai de 30 g est donc de 32,25 g et le volume d'eau pour obtenir un ratio liquide sur solide L/S = 5 ml/g est de 150 ml.

3.2. ESSAI DE MACERATION

3.2.1. Matériel et méthodes

La procédure décrite ci-après correspond à la mise en œuvre d'un essai dit de macération qui correspond à l'étape préliminaire du projet de norme prCEN/TS 14429 « Influence of pH on leaching with initial acid/base addition ». Dans le cadre de cette étude, cette procédure a été réalisée en triplicat (3*8 prises d'essais, les 8 prises d'essais correspondant à 8 temps de contact) sous atmosphère inerte et à un ratio Liquide / Solide de 5 mL/g.

Le choix de ce ratio s'est effectué en prenant en considération plusieurs aspects décrits ci-dessous.

Nous avons choisi de réaliser les essais au même ratio Liquide / Solide pour les deux principales raisons suivantes :

- l'essai dit de macération ayant comme objectif d'estimer le temps à partir duquel les conditions stationnaires peuvent être considérées comme atteintes et ce temps étant fonction du ratio L/S, nous avons utilisé pour les autres essais le même ratio et le même temps de contact.
- le protocole de l'essai d'influence du potentiel redox étant basé sur celui de l'essai d'influence du pH, et son interprétation indissociable de celle de l'essai d'influence du pH, sa mise en œuvre au même ratio était indispensable.

Concernant la valeur de ce ratio L/S, bien que ce paramètre ne soit pas théoriquement déterminant, il peut jouer un rôle indirect, en particulier :

- un ratio L/S trop grand peut conduire à un temps d'équilibre très long,
- dans le cas d'un grand ratio L/S, certains éléments risquent d'être limités uniquement par la disponibilité et non plus par la solubilité, ce qui nous amènerait à des conclusions fausses quant à leur typologie de comportement,
- un ratio L/S trop petit entraîne des problèmes de séparation des phases solide et liquide,
- dans le cas d'un ratio L/S petit pour lequel un éluat a pu être obtenu et analysé, le risque est que les concentrations et la force ionique atteignent un niveau très élevé, nécessitant pour la modélisation l'utilisation de données thermodynamiques spécifiques pas forcément disponibles dans la littérature.

Le compromis n'amène pas au même choix selon la nature des essais. La valeur typiquement utilisée pour l'essai de macération étant 1 ml/g et celle préconisée dans le projet de norme prCEN/TS 14429 étant 10 ml/g, nous avons donc arbitrairement choisi, dans le cadre de ce programme, une valeur intermédiaire : 5 ml/g.

a) Procédure de mise en contact déchet / solution de lixiviation

L'essai est réalisé à une température de 20 ± 5 °C. Toutes les opérations nécessitant l'ouverture des flacons sont réalisées dans une enceinte fermée équipée de gants et maintenue sous atmosphère inerte (azote) sur la plate forme EEDEMS. Huit prises d'essai de 30 g de matière sèche sont introduites dans des flacons en PE de 250 ml. Un volume de 150 ml d'eau déminéralisée (non dégazée préalablement) est ajouté sous atmosphère inerte dans chacun des flacons. Une fois fermés, les flacons sont sortis de l'enceinte et mis en agitation (agitateur à retournement avec une fréquence d'agitation de 10 cycles par minute \pm 2 cycles par minute) jusqu'au temps t_1 . Au temps t_1 , une des prises d'essai est introduite dans l'enceinte. Le contenu du flacon est soumis à une filtration sur un filtre membrane (fibre de verre en nitrate de cellulose) de diamètre moyen de pore de $0,45 \mu\text{m}$. Après filtration, le pH et la conductivité sont mesurés et notés. Au temps t_2 , une deuxième prise d'essai est introduite dans l'enceinte. La solution est filtrée de la même manière et le pH et la conductivité sont mesurés.

L'opération est renouvelée au temps t_3 sur une autre prise d'essai et ce, jusqu'à ce que les mesures de pH et la conductivité se stabilisent entre les différentes prises d'essai. Une fois ces paramètres stabilisés, la dernière prise d'essai subit la procédure de traitement décrite ci-après et l'essai est terminé. Cet éluat correspond à la solution à l'équilibre avec le matériau. Son pH et son potentiel redox sont dits « naturels » car résultant de l'échange entre le matériau avec de l'eau déminéralisée, sans ajout de réactifs.

b) Echéances

| | | | |
|--------------------------------|-------|---------------------------|----------|
| Lancement | t_0 | lundi 4 novembre 2002 | 0 |
| 1 ^{ère} prise d'essai | t_1 | mercredi 6 novembre 2002 | 2 jours |
| 2 ^{ème} prise d'essai | t_2 | vendredi 8 novembre 2002 | 4 jours |
| 3 ^{ème} prise d'essai | t_3 | mardi 12 novembre 2002 | 8 jours |
| 4 ^{ème} prise d'essai | t_4 | vendredi 15 novembre 2002 | 11 jours |
| 5 ^{ème} prise d'essai | t_5 | mardi 19 novembre 2002 | 15 jours |
| 6 ^{ème} prise d'essai | t_6 | vendredi 22 novembre 2002 | 18 jours |
| 7 ^{ème} prise d'essai | t_7 | mardi 26 novembre 2002 | 22 jours |
| 8 ^{ème} prise d'essai | t_8 | vendredi 29 novembre 2002 | 25 jours |

Tabl. 4 - Echéances de l'essai de macération

Les différentes échéances ont été choisies arbitrairement (Tabl. 4).

c) Analyses chimiques classiques des lixiviats

Immédiatement après filtration à $0,45 \mu\text{m}$, les éluats sont séparés sous atmosphère inerte en autant de fractions que nécessitent les différentes analyses et traités en fonction.

Pour les éléments suivants : Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, Si, Zn, une fraction d'environ 100 ml est acidifiée avec HNO₃ (70%) jusqu'à pH<2 et stockée hermétiquement à 4°C jusqu'à analyse par ICP-AES (norme NF EN ISO 11885 pour le dosage des métaux dissous).

Pour l'analyse des éléments Cl⁻ et SO₄²⁻, une fraction d'environ 30 ml est laissée en l'état et stockée hermétiquement à 4°C jusqu'à analyse par chromatographie ionique (norme NF EN ISO 10304-2 pour le dosage des anions).

d) Analyses chimiques de l'arsenic et spéciation des lixiviats

Pour les analyses de spéciation de l'arsenic, un protocole de séparation sur résine échangeuse d'ions a été mis en œuvre pour récupérer d'une part As(III) et d'autre part As(V) sur des lixiviats de pH compris entre 3,0 et 8,5. En parallèle, afin d'effectuer un bilan global, un échantillon est conservé pour le dosage de l'arsenic total. Les trois échantillons sont acidifiés avec HCl (pH<2). L'analyse est ensuite classiquement réalisée en spectrométrie d'absorption atomique four au BRGM mais comme décrit ci-dessous elle a été réalisée par la technique des hydrures.

Cette méthodologie a largement fait ses preuves dans le cas d'analyses d'eaux naturelles. Malheureusement, dans le cadre de l'étude Aspyren, cette méthode a cumulé les inconvénients.

Notamment, les matrices des lixiviats chargés en Ca(OH)₂ ou NaOH s'avèrent très pénalisantes à l'analyse de l'arsenic à des teneurs de l'ordre du µg/L dans des conditions standards. La méthode d'analyse par la technique des hydrures qui consiste à pré conditionner les échantillons pour doser la totalité de l'arsenic transformé en As(III) sous forme gazeuse AsH₃ a permis d'obtenir des résultats nettement plus fiables. Cette technique, bien que lourde de mise en œuvre, s'affranchit des problèmes de matrice chargée ; elle a été utilisée tout au long du projet et est apparue satisfaisante.

Une autre interrogation concerne la spéciation proprement dite. En effet, les ions introduits via la matrice peuvent fausser la méthode de séparation sur résine. Dans certains cas l'analyse directe de As(III) en polarographie fournit une validation. Un essai a été mis en œuvre dans ce sens pour le doser directement. L'interférence avec le plomb présent à des teneurs de l'ordre du mg/L a été éliminée en passant la solution sur résine. Une valeur cohérente en As(III) avec les autres a été trouvée. Cependant cela ne constitue qu'un test qu'il faudrait valider plus en avant.

En conclusion, les teneurs en arsenic total ont été validées. Les teneurs en As(III) et As(V) sont données avec beaucoup de réserves du fait des problèmes décrits. Un travail approfondi de méthodologie serait nécessaire pour valider la méthode de spéciation dans des eaux très chargées.

3.2.2. Résultats

Les résultats attendus sont :

- la cinétique d'atteinte de l'équilibre à travers les évolutions du pH et de la conductivité en fonction du temps de contact,

- la composition de l'éluat à l'équilibre, le pH « naturel » et le potentiel redox « naturel ».

Dans le cadre de cette étude, chacun de ces résultats est obtenu en triplicat pour juger de la répétabilité de l'essai. L'ensemble des résultats est compilé dans l'annexe 5.

a) Cinétique d'atteinte de l'équilibre

La figure 6 présente les évolutions du pH et de la conductivité dans chacun des triplicats en fonction du temps de contact exprimé en jours.

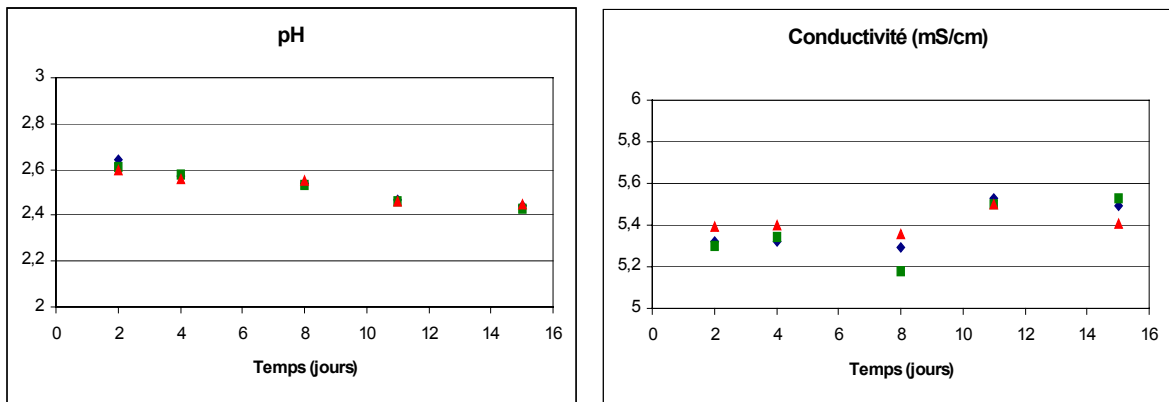


Fig. 6 - Cinétique d'atteinte de l'équilibre (pH, conductivité)

Ces évolutions sont lentes et compte tenu des très faibles variations de pH et de conductivité observées entre le 15^{ème} et le 11^{ème} jour de contact, l'équilibre est supposé atteint entre ces deux dates.

b) Composition de l'éluat à l'équilibre

Le tableau 5 présente les compositions des triplicats à l'équilibre, comparées aux contenus totaux déterminés par le BRGM. La répétabilité au niveau des triplicats est satisfaisante, ainsi que le taux de récupération proche de 100% (comparaison entre l'arsenic total analysé et la somme des analyses As III + As V).

La solution présente un pH « naturel » de 2,4, un potentiel redox « naturel » de +700 mV (toutes les valeurs de Eh mentionnées sont données par rapport à l'électrode d'hydrogène) et une conductivité de 5,5 mS/cm. Les concentrations en arsenic total sont faibles (solubilisation inférieure à 0,1 % du contenu total), avec prédominance de la forme trivalente (environ 75 %). Il faut également noter que cette solution apparaît très riche en aluminium, cuivre, nickel, zinc et sulfates.

A titre indicatif, ces valeurs sont supérieures aux seuils d'admissibilité en décharge pour déchets dangereux³ (concentration C_0 dans le premier percolat à l'équilibre pour L/S = 0,1 ml/g issu de l'essai de percolation prCEN/TS 14405), notamment en ce qui concerne les concentrations en cuivre (seuil : 60 mg/L), en nickel (seuil : 12 mg/L), et

³ Décision du Conseil 14473/02 du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la Directive 1999/31/CE.

en zinc (seuil : 60 mg/L) et les quantités cumulées à L/S = 10 (respectivement 100, 40 et 200 mg/kg pour Cu, Ni et Zn contre 780, 618 et 1076 ici à un ratio L/S pourtant inférieur (5)).

Ces valeurs C_0 sont censées être obtenues à un ratio Liquide / Solide et via un essai différent de ceux utilisés dans le programme, mais la comparaison nous semble légitime dans la mesure où ces deux essais visent tous les deux à l'atteinte d'un équilibre Solide - Liquide théoriquement indépendant du ratio et du mode de contact.

| | | 1 | 2 | 3 | moyenne des triplicats exprimée en mg/kg | CT en mg/kg (BRGM) | Pourcentage solubilisé au pH |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|---|-----------------------|------------------------------------|
| pH | | 2,44 | 2,43 | 2,45 | | | |
| Potentiel redox | mV | 722 | 721 | 722 | | | |
| Conductivité | mS/cm | 5,49 | 5,53 | 5,41 | | | |
| As III | µg/l | 488,7 | 457,5 | 505,1 | 2,42 | - | - |
| As V | | 58,8 | 170,2 | 174,3 | 0,67 | - | - |
| As total | | 550,1 | 612 | 683 | 3,08 | 3961 | 0,08 |
| *Taux de récupération | % | 99,5 | 102,6 | 99,5 | - | - | - |
| Al | mg/l | 515 | 476 | 472 | 2439 | 17470 | 14 |
| Ca | | 496 | 462 | 486 | 2407 | 17857 | 13 |
| Cu | | 156 | 158 | 153 | 780 | 2326 | 34 |
| Fe | | 26,4 | 26,7 | 25,1 | 130 | 329700 | 0,04 |
| K | | 2,06 | 1,82 | 2,75 | 11 | 7468 | 0,1 |
| Mg | | 289 | 280 | 282 | 1418 | 3618 | 39 |
| Ni | | 127 | 121 | 123 | 618 | 1012 | 61 |
| Pb | | 1,09 | 1,21 | 0,969 | 5 | 14759 | 0,04 |
| Si | | 47,1 | 47,7 | 44,4 | 232 | 108733 | 0,2 |
| Zn | | 221 | 208 | 217 | 1076 | 3083 | 35 |
| Cl | | 40,3 | 39,9 | 41,0 | 202 | - | - |
| SO4 | | 5520 | 5634 | 5430 | 27640 | 90000 | 31 |

* bilan des échantillons dosés pour Astotal, As(III) et As(V)

Tabl. 5 - Composition des éluats à l'équilibre au pH naturel du matériau

3.3. ESSAI D'INFLUENCE DU pH

L'influence du pH sur la solubilisation des polluants est étudiée en se basant sur le protocole du projet de norme européenne "prCEN/TS 14429 : Influence of pH on leaching with initial acid/base addition".

Dans le cadre de cette étude, certains paramètres ont été adaptés aux besoins de l'étude :

- le temps de contact : dans le projet de norme, il est de 48 heures. Dans le cadre de cette étude, le temps de contact est celui déterminé lors de l'essai de macération, et les conditions d'équilibre sont vérifiées à travers la différence de pH entre $t_{\text{équilibre}}$ (en jours) et $t_{\text{équilibre}}-1$.

- Le ratio L/S : dans le projet de norme, il est de 10 ml/g. Nous avons volontairement choisi d'utiliser le même ratio que celui de l'essai de macération, à savoir 5 ml/g pour les raisons évoquées dans le paragraphe 3.2.
- Afin d'évaluer la répétabilité de l'essai, chaque pH sélectionné à l'issue de la titration est étudié en triplicat (trois points pour chaque pH visé, soit environ 30 points répartis sur une gamme de pH allant de 2 à 12).
- Dans le projet de norme, la gamme de pH balayée est 4-12 en 8 points de mesure ($\Delta < 1,5$ unité pH). Compte tenu du pH naturel du matériau hors gamme, nous avons balayé une gamme de pH plus large (2-12) en 10 points.
- Enfin, tout comme pour l'essai de macération, toutes les opérations nécessitant l'ouverture des flacons ont été réalisées sous azote pour éviter tout contact des solutions avec l'air, et éviter ainsi l'oxydation, la carbonatation ...
- Afin d'étudier l'influence du cation associé, une quatrième série a également été réalisée en utilisant un réactif différent.

3.3.1. Principe

Dix prises d'essai sont mises en contact, à ratio L/S = 5 ml/g, avec des lixiviants contenant des quantités d'acide ou de base préalablement déterminées par titration. Ces quantités sont choisies dans le but d'atteindre des valeurs de pH à l'équilibre comprises entre 2 et 12.

La procédure de lixiviation (hors titration) peut être décomposée en trois étapes successives :

- Période A de t_0 à $(t_0 + 6h)$: addition de la base en trois fois,
- Période B de $(t_0 + 6h)$ à $(t_{\text{équilibre}} - 1 \text{ jour})$: mise à l'équilibre du système,
- Période C de $(t_{\text{équilibre}} - 1 \text{ jour})$ à $t_{\text{équilibre}}$: vérification des conditions d'équilibre.

A l'issue de chacune de ces périodes, le pH des solutions est mesuré. Les résultats de cet essai sont doubles :

- la capacité de neutralisation acide ou basique du matériau testé (CNA ou CNB)
- la solubilisation des éléments suivis (exprimés en mg/L) en fonction du pH final.

3.3.2. Matériel et méthodes

a) Procédure de mise en contact déchet / solution de lixiviation

L'essai est réalisé à une température de 20 ± 5 °C. Toutes les opérations nécessitant l'ouverture des flacons sont réalisées dans l'enceinte mentionnée précédemment, fermée, équipée de gants et maintenue sous atmosphère inerte (azote).

Dix prises d'essai de 30 g de matière sèche sont introduites dans des flacons en PE de 250 ml et dix valeurs de pH réparties sur la gamme 2-12 sont sélectionnées, pH « naturel » inclus (sans ajout de base, ni d'acide). Les quantités d'acide ou de base nécessaires pour atteindre ces valeurs sont déterminées à l'aide de la courbe de titration tracée au préalable, et les différentes solutions de 150 ml sont préparées (L/S = 5 ml/g).

Les lixiviants obtenus sont séparés en trois fractions équivalentes qui sont ajoutées dans les flacons sous atmosphère inerte à des temps définis :

- première fraction à t_0
- deuxième fraction à $t_0 + 3$ heures
- troisième fraction à $t_0 + 6$ heures.

Pour des raisons pratiques de planning, le temps de contact nécessaire à l'atteinte de l'équilibre (compris entre 11 et 15 jours d'après l'essai de macération) est choisi à 14 jours. Les flacons sont agités après chaque addition des trois fractions (agitateur à retournement avec une fréquence d'agitation de 10 cycles par minute \pm 2 cycles par minute) et ce, pendant 14 jours.

Les mesures de pH sont effectuées au bout de 13 et 14 jours de contact pour vérifier les conditions stationnaires. Pour cela, l'agitation est arrêtée et après un repos de 5 minutes, l'électrode de pH est plongée dans la solution. La valeur de pH mesurée après 14 jours de contact et après filtration est celle qui sera associée à l'analyse de la solution.

b) Réactifs utilisés

Compte tenu du pH « naturel » observé lors de l'essai de macération, seule l'utilisation de réactifs basiques est nécessaire. De la soude a été utilisée en triplicat (trois points pour chaque pH visé, soit environ 30 points répartis sur une gamme de pH allant de 2 à 12) et une solution de chaux pour une quatrième série, de façon à étudier l'influence du cation associé (Na, Ca).

c) Procédure de traitement des éluats

A l'issue de la période de contact, toutes les solutions sont filtrées à 0,45 μm sous atmosphère inerte et séparées en autant de fractions que nécessitent les différentes analyses (cf 3.2.1.c).

3.3.3. Résultats

Cet essai permet :

- d'estimer la capacité de neutralisation basique du matériau à travers l'évolution du pH en fonction de la quantité de base ajoutée (exprimée en mmol d'ions hydroxydes par gramme de matériau sec)
- de visualiser la gamme de potentiel redox (mV) balayée par le seul ajout de base (résultat essentiel pour l'essai d'influence du potentiel redox),
- d'étudier la solubilisation des éléments en mg/L, et notamment de l'arsenic sous ses différentes formes, en fonction du pH,
- d'étudier l'influence du cation associé sur la capacité à neutraliser la base et sur la solubilisation des éléments.

L'ensemble des résultats est compilé dans l'annexe 6.

a) Capacité de neutralisation basique et évolution du potentiel redox

L'évolution du pH en fonction de la quantité de base ajoutée permet de déterminer la capacité de neutralisation basique du matériau (Fig. 7a). L'évolution du potentiel redox

en fonction de la quantité de base ajoutée, dans le cas d'un ajout de soude (chaque point en triplicat) et dans le cas d'un ajout de chaux est présentée figure 7b.

La première remarque concerne la bonne répétabilité observée (cas de la soude), les 3 points répétés étant confondus pour chaque volume de soude étudié. Ce matériau possède une capacité à neutraliser la base de l'ordre de 1,5 mmol d'OH⁻/g de matériau sec. Le potentiel redox « naturel » (imposé par le matériau) est assez élevé et supérieur à 700 mV, l'ajout de base et donc l'augmentation du pH ont pour effet de diminuer le potentiel redox jusqu'à environ 150 mV.

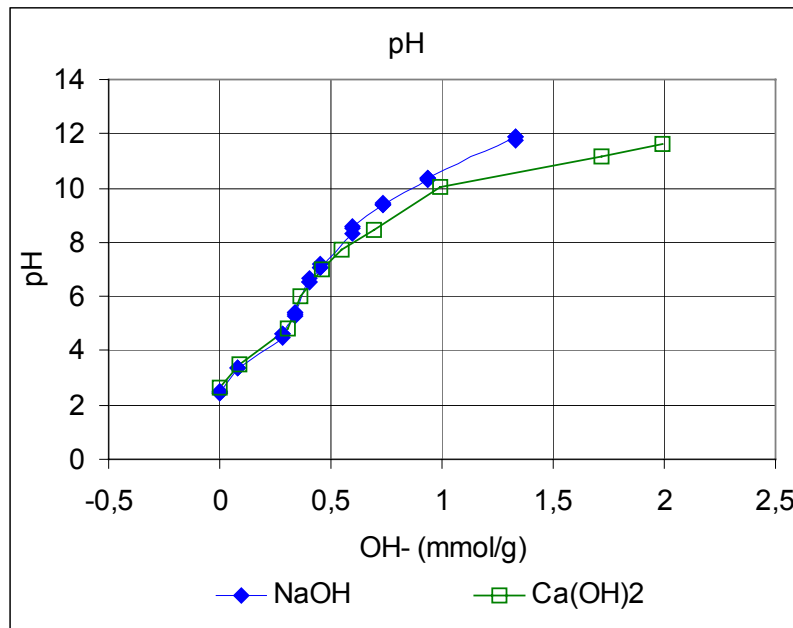


Fig. 7a - Capacité de neutralisation basique

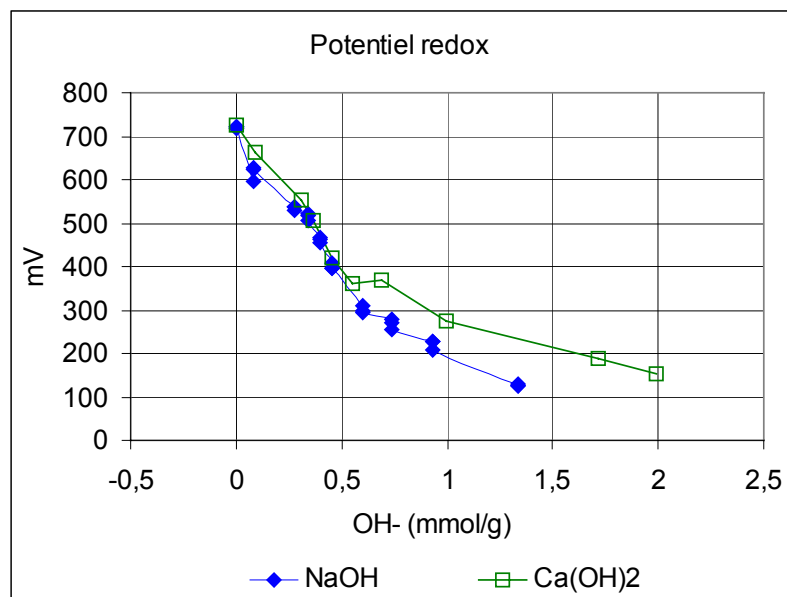
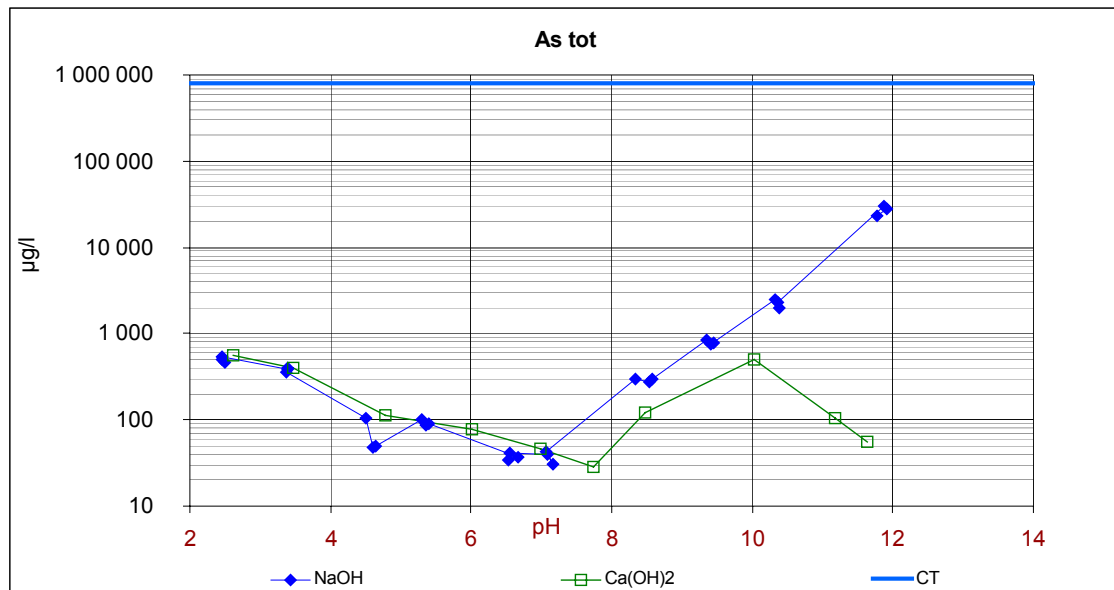


Fig. 7b - Evolution du potentiel redox en fonction de la quantité de base ajoutée

b) Solubilisation de l'arsenic en fonction du pH :**Fig. 8a - Solubilisation de l'arsenic total en fonction du pH**

La droite « CT » correspond à la concentration maximale calculée si tout l'arsenic présent dans le matériau se mobilisait (cette valeur n'a pas de sens physique les solutions à l'équilibre étant saturées, mais elle permet de relativiser la fraction solubilisée).

D'une manière générale, deux zones peuvent être distinguées dans le cas de l'étude de la solubilisation de l'arsenic en fonction du pH : la zone de pH acide (<7) et la zone de pH basique (>7).

Pour la branche acide, la solubilisation de l'arsenic diminue avec l'ajout de base jusqu'à atteindre un minimum (environ 0,03 mg/L) dans la région de pH comprise entre 6 et 8. Dans cette branche acide, le cation associé ne semble avoir aucune influence significative sur la solubilisation de l'arsenic.

Dans la branche basique, le comportement de l'arsenic diffère selon le cation associé aux ions hydroxydes :

- dans le cas de la soude, la solubilisation est, de manière générale, plus élevée et augmente de façon continue jusqu'à atteindre un maximum de solubilisation au pH 12 (environ 25 mg/L) ;
- dans le cas de la chaux, la solubilisation augmente jusqu'au pH 10 où elle est maximale (environ 0,5 mg/L) puis elle diminue de nouveau pour atteindre 0,05 mg/L au pH 12.

L'analyse de la spéciation de l'arsenic (+III et +V), applicable pour la branche acide, permet de confirmer la non influence du cation associé sur la solubilisation en région acide (voir fig. 8b) : l'espèce trivalente reste prédominante dans toute la zone, les deux espèces diminuant avec l'augmentation du pH jusqu'au pH 7 où elles apparaissent en proportions sensiblement équivalentes.

En revanche dans la branche basique, une tendance semble se profiler, à savoir la prédominance de la forme pentavalente par rapport à la trivalente.

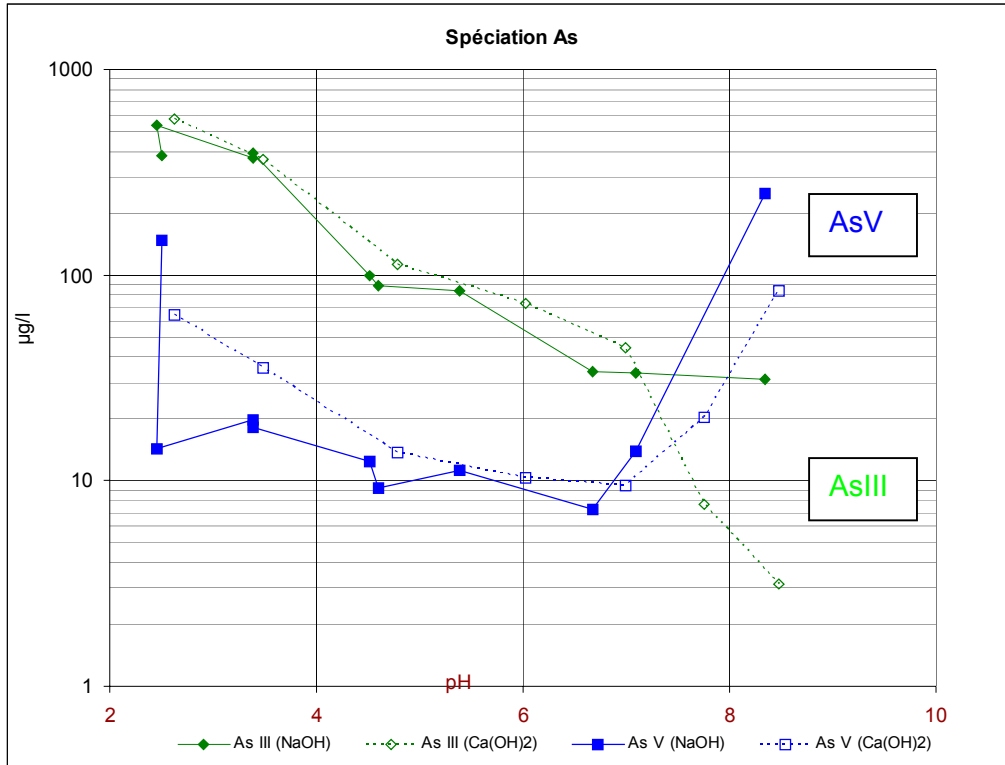


Fig. 8b - Spéciation de l'arsenic dans l'étude de sa solubilisation en fonction du pH

c) Solubilisation des éléments majeurs en fonction du pH

Alors que la solubilisation des chlorures est indépendante du pH et du réactif utilisé (et de l'ordre de 23 mg/L), la solubilisation du potassium est plus élevée dans la zone de pH supérieure à 10 et d'une manière générale lorsque la soude est utilisée.

Pour le calcium, seul l'essai à la soude a été analysé. Sa solubilisation est constante et indépendante du pH jusqu'au pH 10 où elle chute brutalement, compte tenu du produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium.

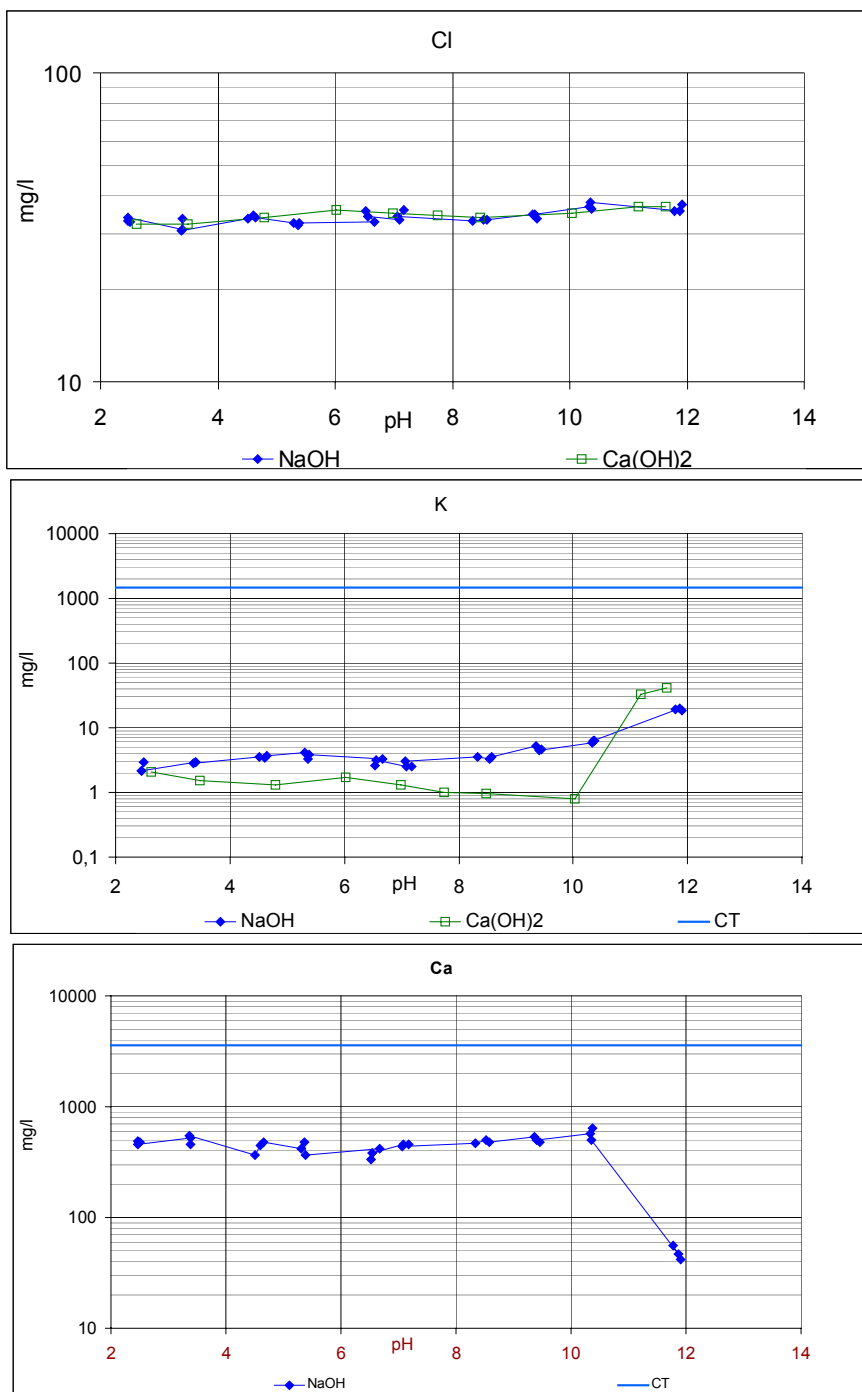


Fig. 9a-c - Solubilisation des majeurs en fonction du pH a) Cl, b) K, c) Ca

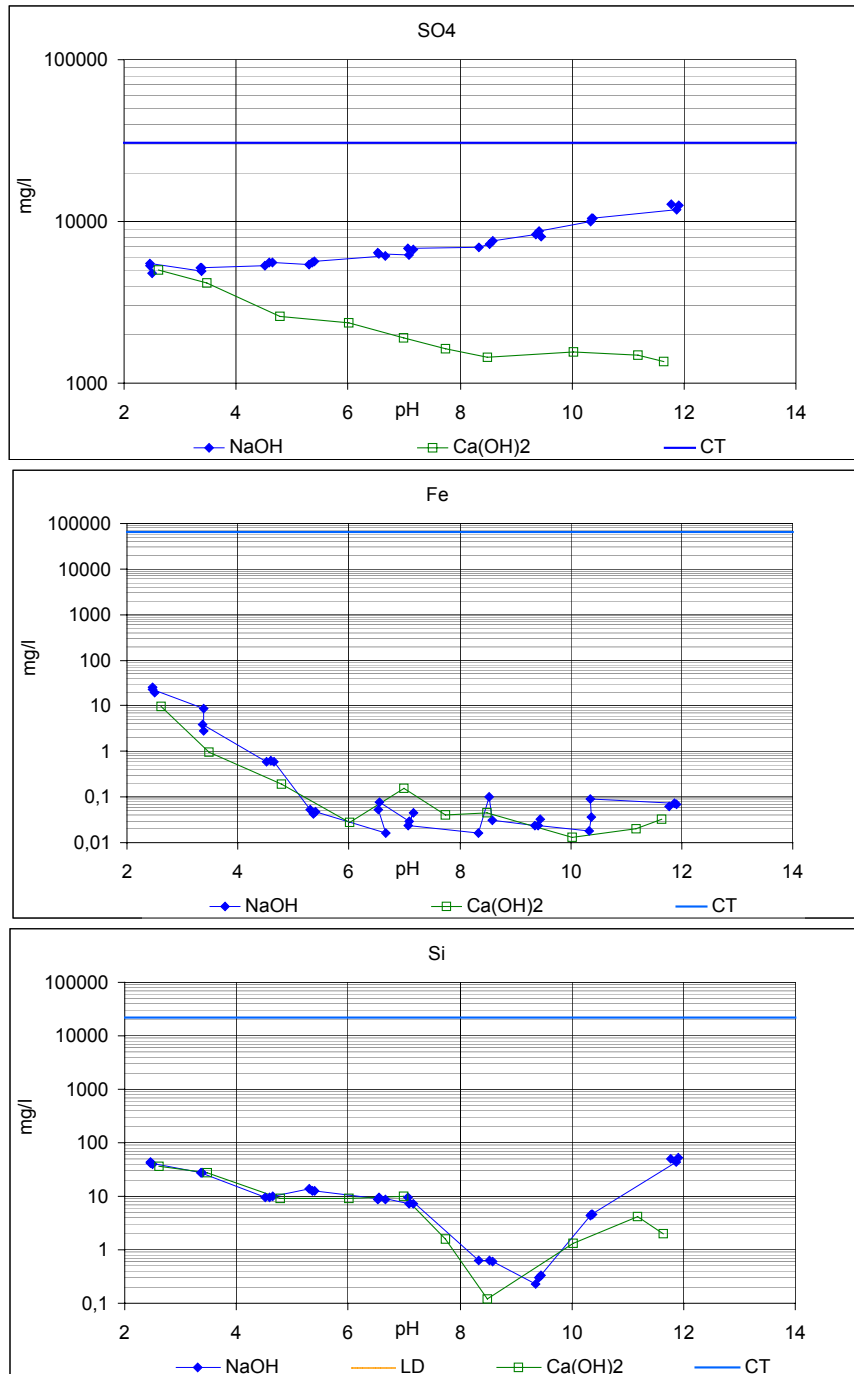


Fig. 9d-e - Solubilisation des majeurs en fonction du pH d) SO4, e) Fe, f) Si

Dans le cas des sulfates, deux comportements distincts sont observés selon le réactif utilisé :

- dans le cas de la soude, la solubilisation augmente progressivement avec le pH,
- dans le cas de la chaux, elle diminue progressivement avec l'augmentation du pH, cette diminution étant probablement due à la précipitation avec du calcium.

Les éléments fer et silicium, bien que majoritairement présents dans le matériau, sont faiblement solubilisés. Dans le cas du fer, sa solubilisation est maximale au pH naturel, elle diminue ensuite jusqu'au pH 6 puis reste constante.

Dans le cas du silicium, un minimum de solubilisation est observé à pH 9 conformément à la littérature.

d) Solubilisation des éléments mineurs en fonction du pH :

La solubilisation des éléments plomb, nickel, cuivre et zinc est indépendante du réactif utilisé, elle est maximale au pH naturel du matériau et possède un minimum de solubilisation qui se situe dans la gamme de pH allant de 8 à 10 selon l'élément considéré. Seul le zinc est présenté sur la figure 10a.

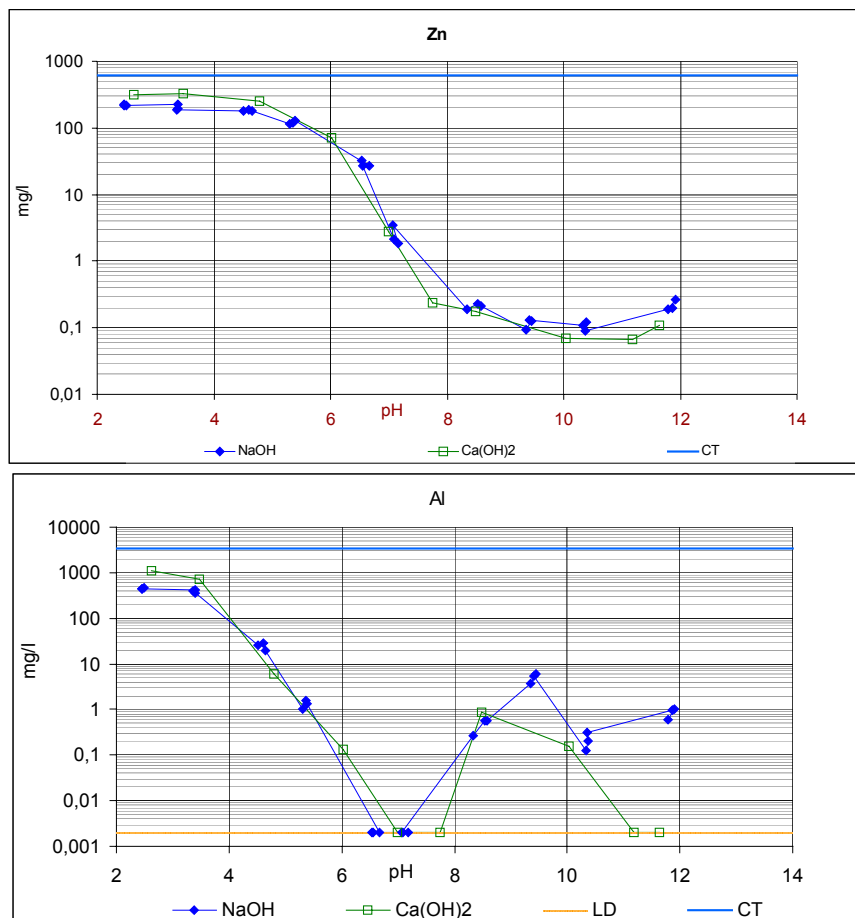


Fig. 10a-b - Solubilisation des mineurs en fonction du pH a) Zn, b) Al, f) Si

Le réactif utilisé semble avoir une influence sur la solubilisation de l'aluminium pour des pH supérieurs à 10 : l'aluminium précipite (ou reste sous forme insoluble) à partir de pH 10 lors de l'ajout de chaux.

e) Conclusion

L'essai d'influence du pH réalisé à la soude montre une répétabilité très satisfaisante.

Excepté pour les éléments potassium (quel que soit le réactif), sulfates et arsenic (à la soude), on observe pour tous les autres éléments une solubilisation maximale au pH naturel (2,4).

De plus, le cation associé a une influence significative uniquement sur les éléments aluminium (pH > 10), arsenic (pH > 7), potassium et sulfates (sur toute la gamme de pH). D'une manière générale, l'utilisation de la soude favorise la solubilisation de ces éléments par rapport à l'utilisation de la chaux.

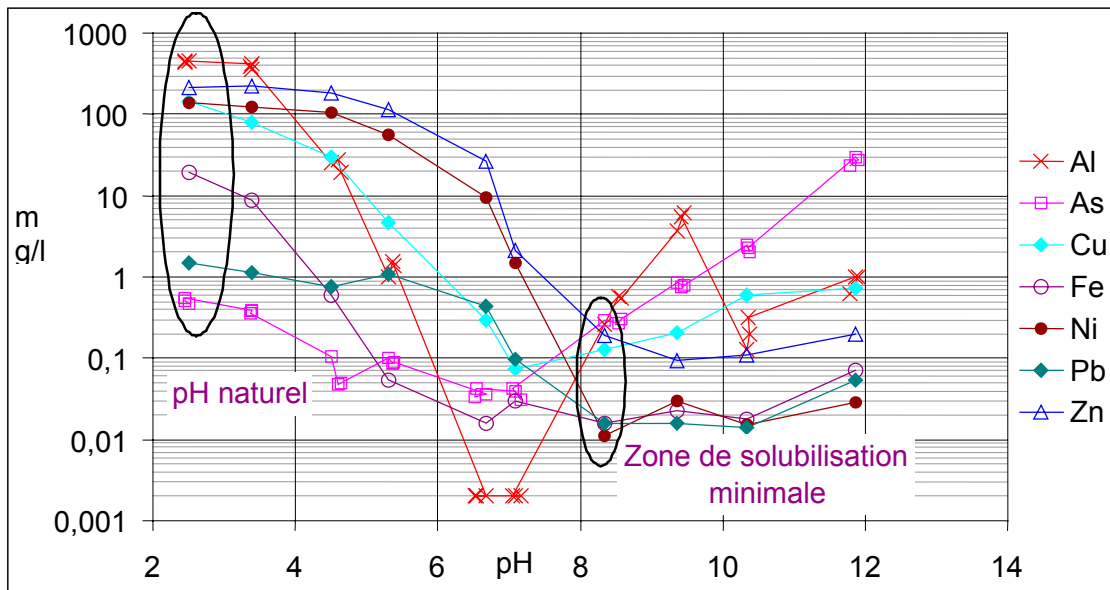


Fig. 11 - Solubilisation des métaux en fonction du pH

La figure 11 présente l'évolution de la solubilisation de plusieurs métaux en fonction du pH lorsque la soude est utilisée. Il est à noter qu'au pH naturel, les concentrations de la plupart des métaux sont très élevées, et qu'il existe une zone de solubilisation minimale dans la zone de pH proche de la neutralité, où les concentrations de tous les métaux sont inférieures à 0,5 mg/L (encore moins lorsque la chaux est utilisée). Ce constat est important pour une éventuelle stabilisation du matériau.

3.4. ESSAI D'INFLUENCE DU POTENTIEL REDOX

3.4.1. Objectifs

L'objectif est d'étudier l'influence du potentiel redox (imposé par un agent redox) sur la solubilisation des polluants. L'idée est de se baser sur l'essai d'influence du pH (L/S = 5 ml/g, même temps de contact, mêmes quantités d'acide ou de base ajoutés) et de faire varier le potentiel redox à l'aide d'agents réducteur et/ou oxydant, et d'étudier l'influence sur la solubilisation des polluants dans des gammes de pH choisies.

Sur la figure 12 est représentée la gamme de potentiel balayée (flèche) par l'essai d'influence du pH.

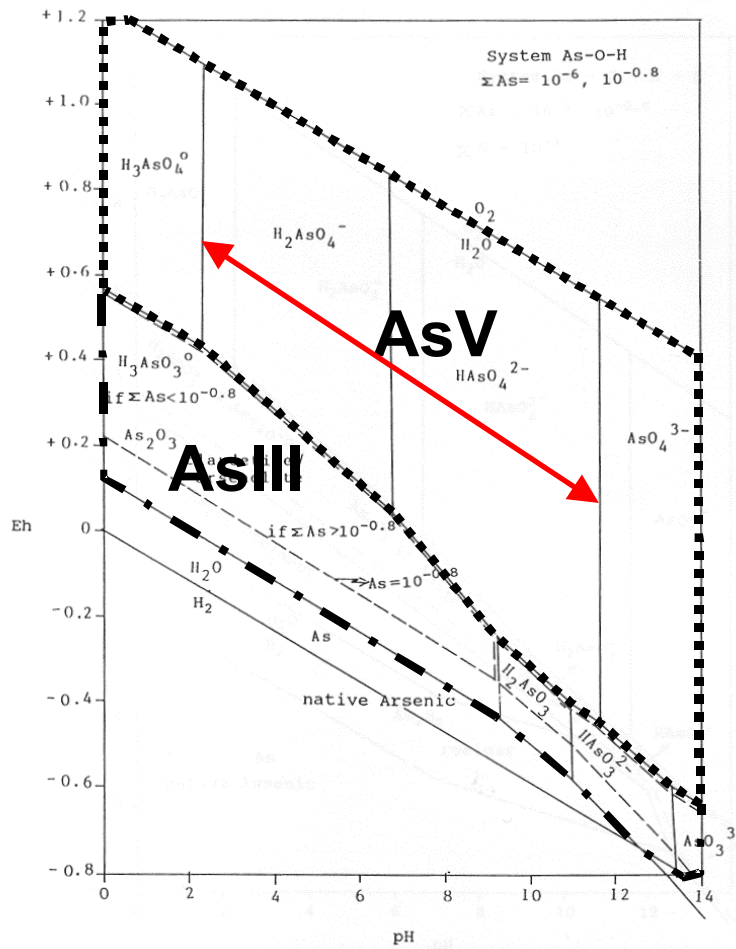


Fig. 12 - Diagramme Eh-pH pour le système As-O-H d'après Vink (1996)

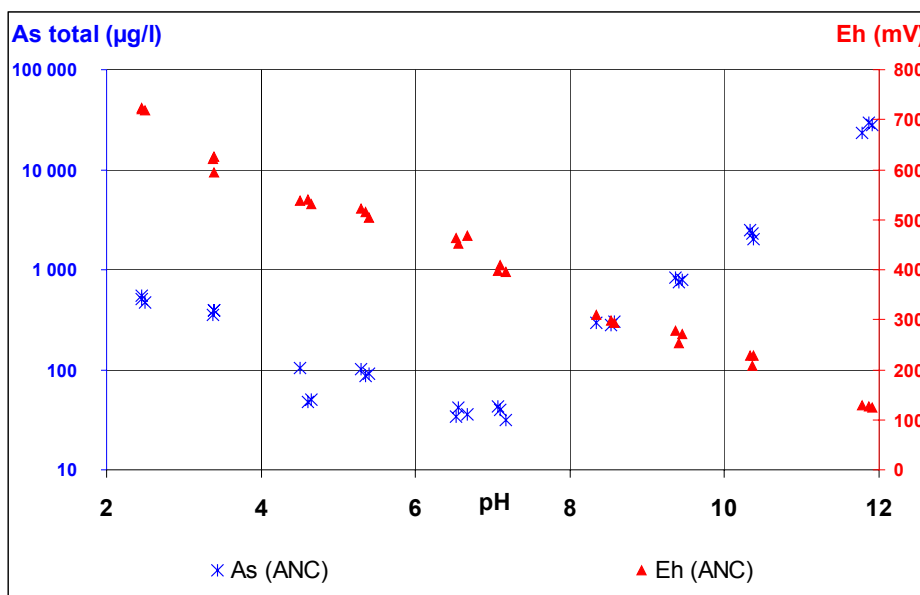


Fig. 13 - Gamme de potentiel balayée par l'essai d'influence du pH et concentrations en arsenic total associées

A cette gamme de potentiel balayée, sont associées les concentrations en arsenic total présentées sur la figure 13. D'un commun accord avec les tuteurs de cette étude, nous avons choisi de focaliser l'étude sur deux zones de pH pour étudier l'influence du changement de potentiel redox : au pH « naturel » du matériau et dans la zone de solubilisation minimale, c'est-à-dire à un pH proche de la neutralité.

Pour chacune des deux zones, un agent réducteur a été appliqué dans la même configuration que pour les essais précédemment mis en œuvre : sous atmosphère inerte, essais réalisés en triplicat, ratio L/S = 5 ml/g, temps de contact de 14 jours (cf. protocole), dans l'objectif d'étudier l'influence de la baisse du potentiel redox sur la mobilisation de l'arsenic.

3.4.2. Essais préliminaires

a) Principe

Ces essais préliminaires correspondent à la phase de titration dans le projet de norme prCEN/TS 14429 (*influence of pH on leaching with initial acid/base addition*), ils permettent de déterminer la quantité d'agent réducteur nécessaire pour atteindre des valeurs de potentiel redox données.

Les premiers essais préliminaires ont été réalisés au pH « naturel » du matériau en étudiant la réponse du matériau (en terme de pH et de potentiel redox) aux ajouts de deux agents réducteurs : le bisulfite de sodium (NaHSO_3) et l'hydroquinone (1,4 dihydroxybenzol : $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$).

Une titration préliminaire a également été réalisée à un pH proche de la neutralité (par ajout de soude) en étudiant la réponse du matériau en termes de pH et de potentiel redox à l'ajout d'un seul agent réducteur : le bisulfite de sodium.

b) Protocole des essais préliminaires :

Le déchet est mis en contact avec le lixiviant nécessaire à l'atteinte des conditions retenues (eau déminéralisée dans le cas du pH « naturel » et eau déminéralisée additionnée de soude dans le cas du pH proche de la neutralité). Ces essais sont réalisés à un ratio L/S de 5 ml/g et agités jusqu'à atteinte de l'équilibre (14 jours). L'agent réducteur est ensuite ajouté progressivement au système à l'aide d'une burette et les paramètres pH et potentiel redox suivis en fonction de la quantité d'agent réducteur ajouté.

c) Conclusion des essais préliminaires

Les résultats préliminaires indiquent que le bisulfite de sodium semble être un agent réducteur efficace, car il contribue à la baisse du potentiel redox sans affecter significativement le pH. Le choix de l'agent réducteur pour la réalisation des essais s'est donc porté sur le bisulfite de sodium et le protocole suivant (cf. 3.4.3) a pu être établi.

3.4.3. Matériel et méthodes

La procédure décrite ci-après a été réalisée en triplicat pour juger de la répétabilité de l'essai.

a) Procédure de mise en contact déchet / solution de lixiviation

L'essai est réalisé à une température de 20 ± 5 °C. Toutes les opérations nécessitant l'ouverture des flacons sont réalisées dans l'enceinte fermée équipée de gants et maintenue sous atmosphère inerte (azote).

Quatre prises d'essai de 30 g de matière sèche sont introduites dans des flacons en PE de 250 ml. Un premier ajout de réactif basique (NaOH) est réalisé. La quantité nécessaire est déterminée à l'aide de la courbe de titration issue de l'essai d'influence du pH.

Cet ajout s'effectue dans les flacons sous atmosphère inerte à des temps définis :

- première fraction à t_0
- deuxième fraction à $t_0 + 3$ heures
- troisième fraction à $t_0 + 6$ heures.

Les flacons sont agités après chaque addition des trois fractions (agitateur à retournement avec une fréquence d'agitation de 10 cycles par minute \pm 2 cycles par minute) pendant le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre (14 jours).

Une fois les 14 jours écoulés, la quantité d'agent réducteur déterminée à l'aide l'essai préliminaire est ajoutée sous atmosphère inerte et l'agitation est poursuivie pendant 6 jours supplémentaires.

Les mesures de pH et de potentiel redox sont effectuées au bout de 19 et 20 jours de contact pour vérifier les conditions d'équilibre. Pour cela, l'agitation est arrêtée et après un repos de 5 minutes, l'électrode de pH est plongée dans la solution. Les valeurs de pH et de potentiel redox mesurées après 20 jours de contact et après filtration sont celles qui sont associées à l'analyse de la solution.

b) Réactifs utilisés et définition des essais

Les réactifs utilisés sont la soude (NaOH) et le bisulfite de sodium (NaHSO_3) et les différents essais. Les essais sont récapitulés dans le tableau 6.

| | pH « naturel » | | pH neutre | |
|---------------------|----------------|------------|--------------|--------------------------------|
| | Soude | - | - | 0,45 mmol d'OH ⁻ /g |
| Bisulfite de sodium | 0.75 mmol/g | 1.5 mmol/g | 0,013 mmol/g | 0,13 mmol/g |
| Nbre d'essais | 3 | 3 | 3 | 3 |

Tabl. 6 - Essais d'influence du potentiel redox sur la solubilisation des éléments

c) Procédure de traitement des éluats

A l'issue de la période de contact, toutes les solutions sont filtrées à 0,45 μm sous atmosphère inerte et séparées en autant de fractions que nécessitent les différentes analyses (cf. 3.2.1).

3.4.4. Résultats

a) Evolution du pH et du potentiel redox en fonction de la quantité d'agent réducteur ajouté

L'ensemble des résultats est compilé dans l'annexe 7.

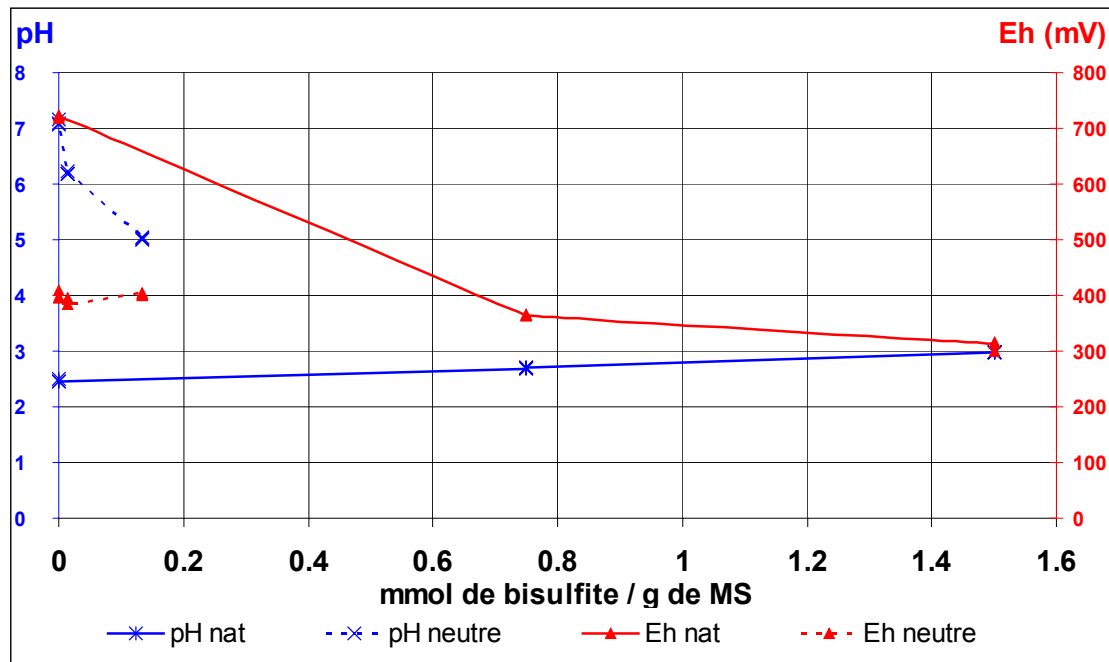


Fig. 14 - Evolution du pH et du potentiel redox en fonction de la quantité d'agent réducteur ajouté

Dans le contexte naturel, l'ajout de 1,5 mmol de bisulfite par gramme de matériau sec a pour conséquence de baisser le potentiel redox de 700 à 300 mV sans changer significativement le pH (de 2,5 à 3).

En revanche, dans le contexte neutre, l'ajout de 0,15 mmol de bisulfite ne change pas significativement le potentiel redox, mais fait baisser le pH de deux unités. (Note : l'étude préliminaire a montré que l'ajout de plus de bisulfite de sodium avait pour conséquence l'atteinte d'un pH très acide (environ 3) sans changer significativement le potentiel redox, nous avons donc décidé de rester dans une zone de pH proche de la neutralité).

Pour l'étude de l'influence du potentiel redox sur la solubilisation des éléments suivis, les résultats sont présentés pour chaque élément sur un graphique présentant les concentrations en solutions et les potentiels redox correspondants en fonction du pH, comparés aux résultats de l'essai d'influence du pH en termes de concentrations et de potentiels redox observés.

Les éléments suivis peuvent être classés en quatre catégories, selon leur comportement face à la baisse du potentiel redox. Ces quatre comportements sont présentés ci-dessous.

b) Concentrations globalement au-dessus de la courbe ANC : potassium, silicium et chlorures

La figure 15a illustre, à travers le cas des chlorures, le comportement des éléments dont la baisse du potentiel redox a pour effet d'augmenter la solubilisation des éléments. Les triangles correspondent aux valeurs de potentiel et les croix aux teneurs en chlorures (en mg/L). Dans les deux contextes, l'évolution des potentiels et des concentrations avec l'ajout d'agent réducteur est schématisée par des flèches à partir du point de l'essai d'influence du pH (sans ajout d'agent réducteur).

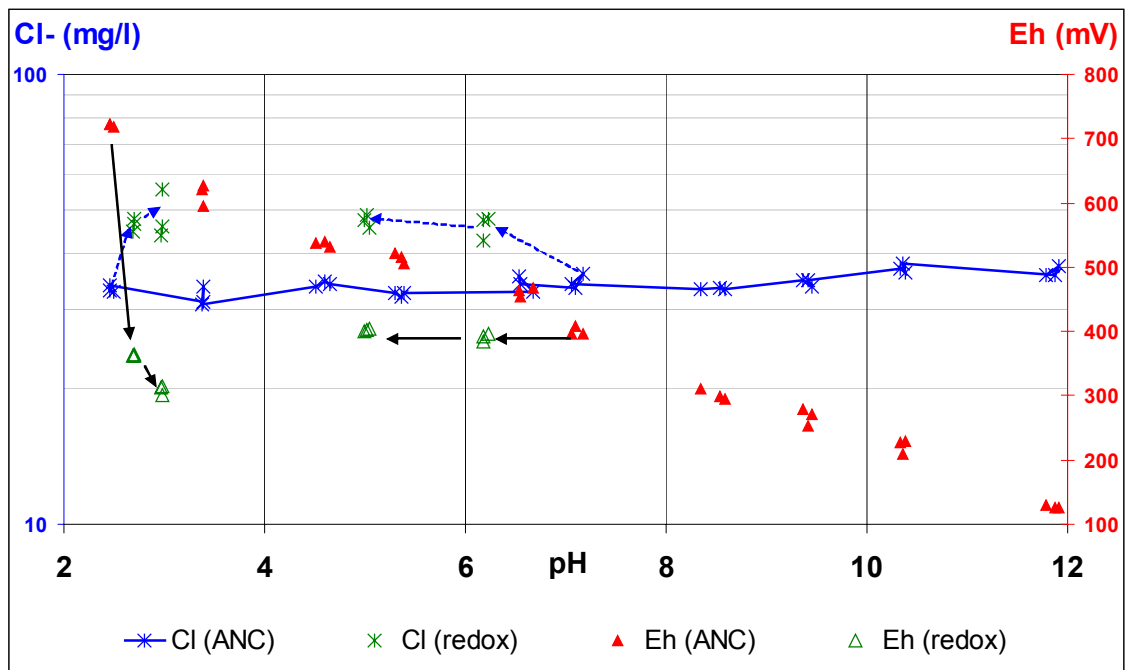


Fig. 15a - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation des chlorures en fonction du pH

Lors de l'essai d'influence du potentiel redox, les concentrations observées étaient de l'ordre de 33 mg/L. L'ajout d'agent réducteur (tout en conservant un même ratio L/S) a pour effet d'augmenter cette solubilisation à environ 45 mg/L.

c) Concentrations toujours sur la courbe ANC : aluminium, magnésium, nickel, plomb et zinc

La figure 15b illustre, à travers le cas du zinc, le comportement des éléments dont la baisse du potentiel dans la gamme de pH considérée n'a aucun effet sur leur solubilisation, celle-ci étant fonction du pH. Les concentrations obtenues sont en accord avec la courbe de solubilisation en fonction du pH.

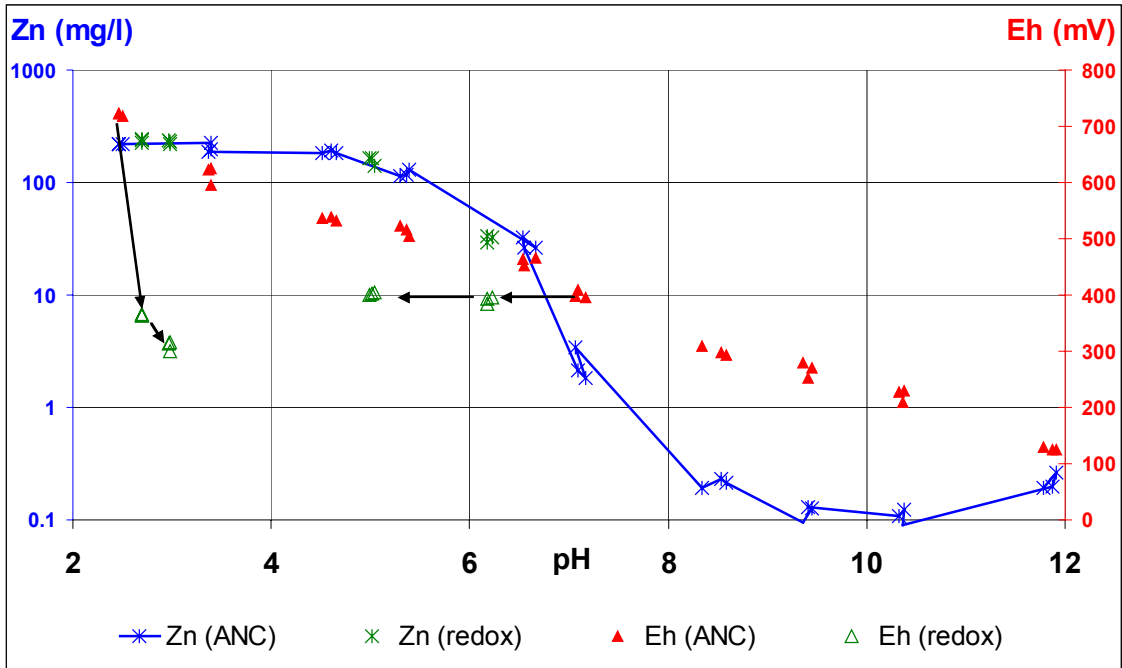


Fig. 15b - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation du zinc en fonction du pH

d) Concentrations sur la courbe ANC dans le contexte neutre et au dessus dans le contexte naturel : arsenic, fer et sulfates.

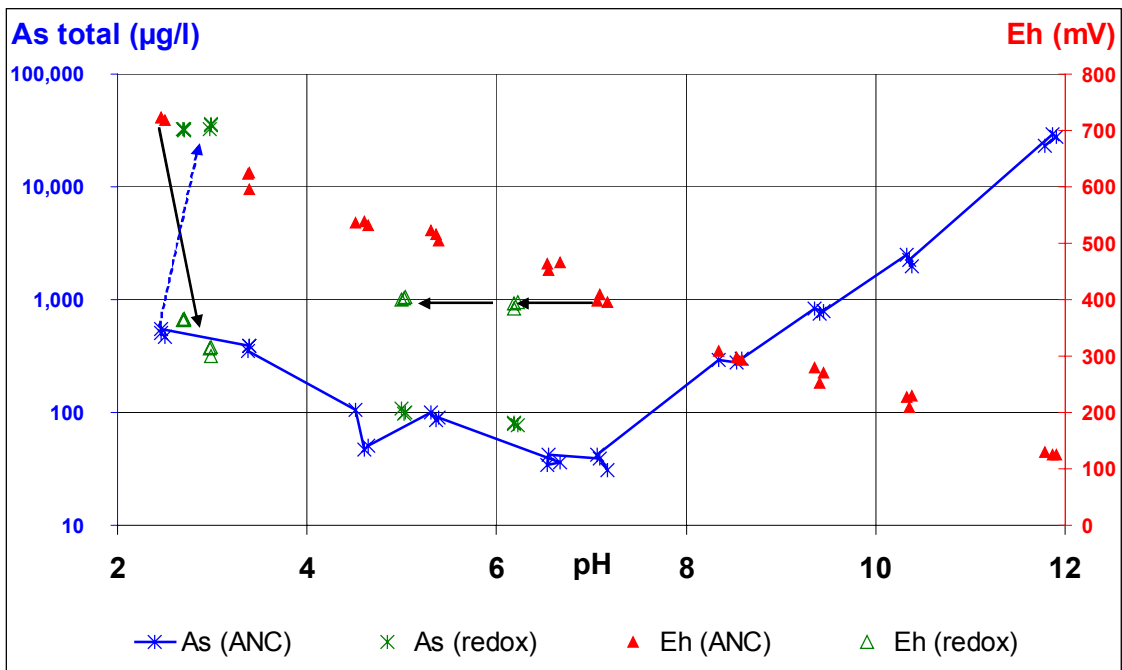


Fig. 15c - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation de l'arsenic total en fonction du pH

La figure 15c et 15d illustrent le comportement similaire des éléments arsenic total et fer dont la baisse du potentiel redox provoque une augmentation de la solubilisation en contexte naturel, et n'a aucun effet significatif (seul le pH a un effet) en contexte neutre.

Au pH naturel, l'ajout d'un agent réducteur a pour effet de baisser le potentiel redox de 700 à 300 mV, et d'augmenter la solubilisation de l'arsenic de 0,5 à 35 mg/L et celle du fer de 23 à 1100 mg/L. On note que les sulfates ont des concentrations qui évoluent de 5 200 à 31 000 mg/L mais une part de cette augmentation est probablement due à l'ajout du réactif lui-même (NaHSO_3 avec SO_3^{2-} s'oxydant en SO_4^{2-}). Dans une moindre mesure, la solubilisation du calcium augmente de 470 à 630 mg/L.

Dans le contexte « neutre », les concentrations de tous ces éléments sont en accord avec la courbe de solubilisation en fonction du pH obtenue lors de l'essai d'influence du pH.

e) Concentrations sur la courbe ANC dans le contexte neutre et au dessous dans le contexte naturel : cuivre.

La figure 15e illustre, à travers le cas du cuivre, le comportement des éléments dont la baisse du potentiel redox provoque une baisse de la solubilisation en contexte naturel, et n'a aucun effet significatif (seul le pH a un effet) en contexte neutre.

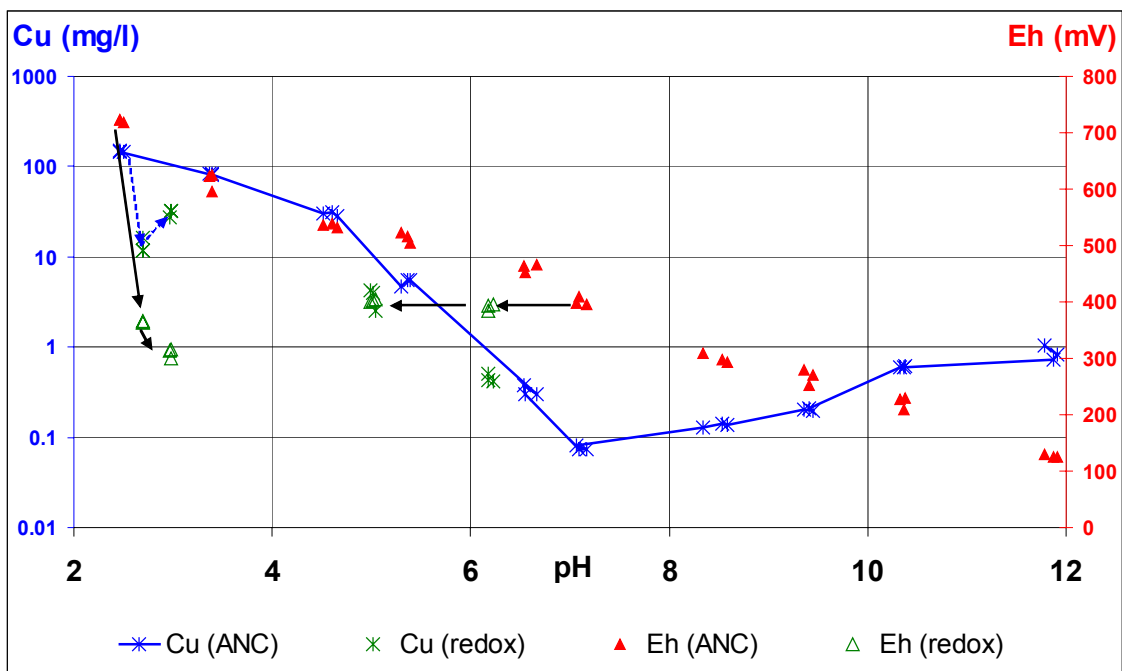


Fig. 15d - Evolution du potentiel redox et de la solubilisation du cuivre total en fonction du pH

Au pH naturel, l'ajout d'un agent réducteur a pour effet de baisser le potentiel redox de 700 à 300 mV, et de diminuer la solubilisation du cuivre de 145 à 30 mg/L.

f) Conclusion

Les objectifs fixés au départ étaient de se placer dans deux contextes de pH différents (naturel et neutre), de diminuer le potentiel redox à l'aide d'un agent réducteur et d'évaluer l'influence de cette baisse sur la solubilisation des éléments.

L'objectif a été atteint dans le cas du contexte naturel, l'ajout d'un agent réducteur (bisulfite de sodium) ayant eu pour effet de diminuer le potentiel de 700 à 300 mV sans changer significativement le pH. En revanche, dans le contexte « neutre », l'ajout de ce même agent a eu pour effet de diminuer le pH de deux unités (7 à 5) sans changer le potentiel redox (400 mV). L'évaluation de l'influence de la baisse du potentiel redox dans ce contexte est donc uniquement possible en positionnant les concentrations obtenues sur la courbe de solubilisation issue de l'essai d'influence du pH.

D'une manière générale, quatre types de comportements ont été observés :

- des concentrations globalement au-dessus de la courbe ANC dans les deux contextes de pH : cas des éléments Cl⁻, K et Si. La baisse du potentiel a pour effet d'augmenter la solubilisation de ces éléments.
- des concentrations toujours sur la courbe ANC : cas des éléments Al, Mg, Ni, Pb et Zn. La baisse du potentiel redox n'a pour ces éléments aucun effet, leur solubilisation étant avant tout fonction du pH.
- des concentrations sur la courbe ANC dans le contexte neutre et au dessus dans le contexte naturel : cas des éléments As total et Fe (et dans une moindre mesure Ca). La baisse du potentiel a pour effet d'augmenter significativement la solubilisation de ces éléments au pH naturel, et n'a aucun effet en contexte neutre.
- des concentrations sur la courbe ANC dans le contexte neutre et au dessous dans le contexte naturel : cas du Cu. La baisse du potentiel a pour effet de diminuer significativement la solubilisation de cet élément au pH naturel, et n'a aucun effet en contexte neutre.

3.5. INFLUENCE DES COLLOÏDES

Un essai de lixiviation (L/S=5) sous atmosphère air à la température du laboratoire en 24 h a été réalisé en triplicat pour tenter d'évaluer la présence de colloïdes à pH naturel. Dans un premier temps deux filtrations successives à 0,45 µm, 0,1 µm ont été réalisées avec dosage du fer.

Le pH des éluats est compris dans l'intervalle 2,77-2,79 et le Eh 691-740 mV. Les teneurs en Fe sont inférieures à la limite de détection (< 1 mg/L) ; ce résultat est corrélé avec une absence totale de coloration dans les lixiviats. La succession de filtrations prévue ensuite à 0,01 µm et 10 KD avec dosage des filtrats et ultrafiltrats vis à vis de Al, Fe et Fe(II), Pb et As apparaît donc inutile à ce stade.

Des essais à pH plus élevés pourraient s'avérer plus intéressants, même si les ions Fe(II,III) sont connus pour former des colloïdes dès pH2.

3.6. CONCLUSION

La démarche expérimentale employée par l'INSA de Lyon pour identifier les mécanismes physico-chimiques intervenant lors des interactions solide / liquide a consisté à répondre aux objectifs suivants :

- la détermination de la cinétique d'atteinte de l'équilibre du matériau en contact avec de l'eau déminéralisée, et l'identification de la composition de la solution à l'équilibre au moyen de l'essai dit de macération qui correspond à l'étape préliminaire du projet de norme prCEN/TS14429.
- la détermination de la sensibilité du matériau aux agressions acido-basiques du milieu et l'étude de la solubilisation des polluants contenus dans le matériau en fonction du pH et du cation associé au moyen de l'essai d'influence du pH (protocole inspiré du projet de norme TS 14429).
- la caractérisation de l'influence du potentiel redox sur la solubilisation des espèces contenues dans les cendres de pyrite grillées au moyen de l'essai d'influence du potentiel redox.

Ces essais ont été réalisés dans les mêmes conditions, à savoir :

- le même ratio Liquide / Solide de 5 ml/g,
- le même temps de contact à l'issue duquel les conditions stationnaires sont supposées atteintes : 15 jours,
- la réalisation des essais sous atmosphère inerte (azote) pour éviter le contact du déchet et des éluats avec l'oxygène et le dioxyde de carbone de l'air,
- la réalisation de chacun des essais en triplicat (excepté l'essai d'influence du pH à la chaux) avec une très bonne répétabilité observée.
- les éléments analysés dans chacun des éluats : Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, Si, Zn par ICP-AES, Cl⁻ et SO₄²⁻ par chromatographie ionique et la spéciation de l'arsenic (As total, As(III) et As(V)) par la méthode des hydrures (BRGM) après séparation selon le protocole BRGM.

Le matériau étudié présente un pH « naturel » extrêmement bas (2,4) ce qui est très rare, notamment au regard du domaine classique d'application du projet de norme prCEN/TS 14429. En effet, la quasi-totalité des matériaux étudiés dans le cadre de cette norme sont soit des matériaux cimentaires (domaine d'origine de la méthode ANC), soit des résidus de combustion dont le pH naturel est influencé par les oxydes de calcium et donc voisin de 11-12. Il faut noter que la mise en œuvre de cet essai en triplicat dans le cadre de cette étude a confirmé que cette procédure était applicable à ce type de déchet.

On note également que ce résidu présente des quantités non négligeables en plusieurs métaux (aluminium, cuivre, zinc et nickel) et en sulfates. La solubilisation de la plupart des éléments est maximale au pH naturel (excepté pour les éléments potassium, sulfates et arsenic) ce qui place a priori ce matériau dans une typologie de déchets justifiant un traitement et/ou une stabilisation avant tout type de stockage exposé aux conditions atmosphériques. On note une zone de pH (environ 8,5) où la solubilisation des éléments polluants est minimale.

En ce qui concerne l'essai d'influence du potentiel redox, la méthodologie appliquée ne prétend pas avoir fait un tour d'horizon complet de l'influence du potentiel redox sur la solubilisation de l'arsenic. Les objectifs fixés au départ étaient de se placer dans deux contextes de pH différents (naturel et neutre), de faire évoluer le potentiel redox (en l'occurrence ici de le diminuer compte tenu du redox naturel) à l'aide d'un agent (réducteur) et d'évaluer l'influence de cette évolution sur la solubilisation des éléments.

Les objectifs ont été atteints dans le cas du contexte naturel et dans une moindre mesure dans le cas du contexte neutre. Une influence du potentiel redox a pu être observée dans les deux contextes en comparant les concentrations obtenues avec celles mesurées aux mêmes pH lors de l'essai d'influence du pH.

D'une manière générale, plusieurs types de comportements ont été observés : une augmentation de la solubilisation dans les deux contextes, ou seulement dans le contexte naturel, une diminution de la solubilisation en contexte naturel (uniquement pour le cuivre), ou aucun effet sur la solubilisation dans les deux contextes étudiés. C'est donc globalement sous sa forme oxydée et neutralisée que ce matériau relargue le moins d'éléments polluants.

En ce qui concerne l'étude de l'arsenic dans ce programme, la solution à l'équilibre apparaît relativement pauvre en arsenic total (0,5 mg/L), la solubilisation étant minimale dans la zone de pH neutre et maximale dans la zone de pH basique lorsque le réactif utilisé est la soude (environ 25 mg/L). (On note que d'une manière générale, le cation associé a une influence significative uniquement sur les éléments aluminium, arsenic (pH > 7), potassium, silicium et sulfates (sur toute la gamme de pH), l'utilisation de la soude favorisant la solubilisation de ces éléments par rapport à l'utilisation de la chaux).

L'ajout de l'agent réducteur dans le contexte naturel a eu pour effet d'augmenter la solubilisation de l'arsenic de 0,5 à 35 mg/L. En contexte neutre, la solubilisation de l'arsenic a surtout été contrôlée par le pH. On note également que les comportements de l'arsenic et du fer semblent similaires et donc liés.

L'exploitation de ces données de lixiviation associée à la caractérisation minéralogique permet à partir de la modélisation géochimique de déterminer qualitativement et quantitativement les phases porteuses qui contrôlent le relargage des éléments suivis, et ainsi de prévoir, via des études de sensibilité, l'effet spécifique de certains paramètres de scénarios sur la solubilisation des différents éléments.

4. Modélisation géochimique

La modélisation a été réalisée en concertation entre le BRGM et le LAEPSI/INSA

4.1. GENERALITES

4.1.1. Code géochimique et base de données thermodynamiques

Le code de calcul géochimique retenu pour réaliser les différentes séries de simulations est le code Phreeqc (Parkhurst et Appelo, 1999). Le choix de ce code repose principalement sur les points suivants :

- il s'agit d'un outil largement utilisé dans la communauté scientifique ;
- son utilisation est très souple, dans le sens où l'utilisateur a la possibilité de tenir compte des principaux processus géochimiques et de transport ;
- il permet une exploitation relativement aisée des résultats des simulations ;
- les bases de données associées au code peuvent être modifiées, ce qui prend en compte des données nouvelles et notamment d'inclure les résultats de travaux bibliographiques.

Ainsi, parmi les fonctionnalités utilisées dans le cadre de ce travail, on peut évoquer la prise en compte :

- des réactions homogènes en phase aqueuse,
- des réactions hétérogènes (solide/solution, gaz/solution),
- des réactions de complexation de surface,
- de lois cinétiques telles que celle de la dissolution de la pyrite,
- du rapport L/S,...

La base de données utilisée est construite à partir de la base LInl.dat et des travaux bibliographiques reportés dans le rapport 1 (Bodéan *et al.*, 2002). La base de données LInl.dat est une retranscription, au format Phreeqc, de la base 'thermo.com.V8.R6.230', préparée par J. Johnson au Lawrence Livermore National Laboratory et très largement utilisée par la communauté des spécialistes de la géochimie. Les travaux bibliographiques précités ont permis de faire une sélection critique d'un grand nombre de constantes d'équilibre pour des réactions de complexation en phase aqueuse et des réactions de dissolution/précipitation. Ces données ont été introduites dans la base 'LInl.dat' pour donner lieu à la base 'LInl_Aspyren.dat'.

Les données de complexation de surface de l'arsenic, recueillies lors de l'étude bibliographique (Bodéan *et al.*, 2002) et utilisées ici, sont déclarées dans les fichiers d'entrée des simulations. Les réactions concernées, ainsi que les données et les références associées sont rappelées dans le tableau 7.

Afin d'améliorer la prise en compte de certains processus plusieurs données supplémentaires ont été incluses dans les fichiers d'entrée (tableau 8). Ainsi, le comportement amphotère du cuivre peut être reproduit. De même, l'adsorption du sulfate sur l'hydroxyde de fer amorphe, en compétition avec l'arsenic, est introduite

dans les simulations. Une jarosite "protonée" ainsi que des hydroxydes de plomb, de cuivre et de nickel y sont également déclarés.

| Adsorbant | Réactions ^a | log K | Valence As |
|---|---|--------------------|------------|
| Goethite-A ^b | | | |
| Cond. exp. d'après Hingston <i>et al.</i> (1971) : As/Fe = 2.6·10 ⁻² mol/mol ; [As] _T = 1.07·10 ⁻³ mol·l ⁻¹ ; I = 0.1 M NaCl ; 4.5 < pH < 9. A = 60 m ² /g ; M = 88.85 g/mol ; nb. de sites : N = 1.4·10 ⁻² mol _{site} /mol _{Fe} ; capacité : C = 1.06 F·m ⁻² (Goldberg <i>et</i> Sposito, 1984). | | | |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeOH}_2^+$ | 7.31 | — |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$ | -8.80 | — |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$ | 30.81 | V |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | 26.51 | V |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 20.08 | V |
| site bidenté | $2\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{HASO}_3^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 9.22 ^c | III |
| | $2\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}_2\text{AsO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | 0.51 ^c | III |
| Ferrihydrite ^d (assimilée à de l'hydroxyde de fer+III amorphe) | | | |
| Cond. exp. pour As(V) : 0.053 < As/Fe < 0.214 mol/mol ; [Fe] = 1.7·10 ⁻³ mol·l ⁻¹ ; I = 0.1 M NaNO ₃ ; 4 < pH < 12. Cond. exp. pour As(III) : As/Fe = 0.053 mol/mol ; [Fe] = 1.0·10 ⁻³ mol·l ⁻¹ ; I = 0.1 M NaNO ₃ ; 4 < pH < 12. Sites d'adsorptions forte et faible confondus : N ≈ N ^W = 0.2 mol _{site} /mol _{Fe} ; A = 600 m ² /g ; M = 90 g/mol. | | | |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeOH}_2^+$ | 7.29 | — |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$ | -8.93 | — |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$ | 29.31 ^e | V |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | 26.72 | V |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | 19.84 | V |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_3^0 + \text{H}_2\text{O}$ | 5.74 | III |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeHAsO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | -2.88 | III |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}_3\text{AsO}_3^0 \rightleftharpoons \equiv\text{FeAsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ | -10.95 | III |
| Sulfate | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{FeSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | 7.78 ^e | — |
| | $\equiv\text{FeOH}^0 + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \equiv\text{FeHSO}_4^{2-}$ | 0.79 ^e | — |

^a : voir Bodéan *et al.* (2002) pour la compilation complète, la mise en forme des réactions et la mise en cohérence des données — ^b : d'après Goldberg (1986), dans le cadre d'un modèle à capacité constante à 1 type de sites, sauf indication (^c) — ^c : d'après Manning *et al.* (1998), théoriquement adapté à un modèle à capacité constante à deux sites — ^d : d'après Swedlund *et* Webster (1999), dans le cadre du modèle à couche diffuse généralisé de Dzombak *et* Morel (1990), sauf indication (^e) — ^e : d'après Dzombak *et* Morel (1990).

Tabl. 7 - Données de complexation de surface utilisées dans le cadre des simulations du comportement du déchet en conditions de laboratoire et de son devenir en conditions environnementales.

4.1.2. Critère de validation et limites

Théoriquement, le critère numérique de validation des modèles est la meilleure concordance possible entre certains paramètres calculés par le modèle et les valeurs expérimentales de ces paramètres. Cette concordance comprend aussi le sens de variation des paramètres ciblés avec le changement de certaines données d'entrée du modèle (étude de sensibilité paramétrique). Plusieurs facteurs contribuent à la qualité d'un modèle : 1) la connaissance des phénomènes modélisés, 2) les hypothèses

(simplificatrices) faites, 3) le choix des paramètres d'entrée du modèle, 4) la précision des données expérimentales utilisées pour l'ajustement (si modélisation inverse), etc.

| Nom | Réactions ^a | log K | Réf. |
|-----------------------------------|---|---------|------|
| Cu ⁺² aqueux | $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$ | -8 | [a] |
| | $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2^0 + 2 \text{H}^+$ | -13.68 | [a] |
| | $\text{Cu}^{+2} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$ | -26.899 | [a] |
| | $\text{Cu}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_4^{-2} + 4 \text{H}^+$ | -39.6 | [a] |
| Phases minérales | | | |
| Jarosite-H | $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5 \text{H}^+ = 3 \text{Fe}^{+3} + 2 \text{SO}_4^{-2} + 7 \text{H}_2\text{O}$ | -6.67 | [b] |
| Pb(OH) ₂ (cristallisé) | $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Pb}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O}$ | 8.15 | [a] |
| Cu(OH) ₂ | $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O}$ | 8.64 | [a] |
| Ni(OH) ₂ | $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ni}^{+2} + 2 \text{H}_2\text{O}$ | 10.8 | [a] |

[a] : base de données associée au code de calcul MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991) — [b] : log K d'après la base de données de MINTEQA2, et ajusté pour conserver la stabilité relative des autres jarosites (Na et K) déjà présentes dans la base Lnl.dat

Tabl. 8 - Constantes d'équilibre de réactions supplémentaires prises en compte dans le cadre des simulations du comportement du déchet en conditions de laboratoire et de son devenir en conditions environnementales.

Le système étudié et à modéliser est très complexe du fait du nombre et de la nature des éléments présents, de la variété des phases identifiées, de la quantité d'inconnues à évaluer et des sources d'incertitudes. Cette importante complexité est nécessairement accompagnée de sources d'erreurs qu'il faut chercher à minimiser. Or, une amélioration de la connaissance du matériau étudié aurait nécessité la mise en œuvre de techniques d'analyses beaucoup plus sophistiquées et plus longues à mettre en œuvre (spectroscopie, chimie fine, etc.). De ce fait, les valeurs de divers paramètres sont fixées sur la base de sources bibliographiques. De plus, le comportement d'un élément donné résulte de la combinaison d'un ensemble de mécanismes plus ou moins importants. Mais, dans le cadre d'une modélisation, qui est une représentation simplifiée de la réalité, il s'agit de mettre en exergue et de ne retenir que les processus majeurs contrôlant le comportement dudit élément.

Le choix de la prise en compte ou, non, de divers mécanismes est arrêté en fonction de résultats de travaux publiés par ailleurs.

Les trois exemples ci-dessous illustrent ces propos :

1) Les surfaces spécifiques et les densités de sites des hydroxydes de fer n'ont pu être déterminées, dans le cadre de cette étude, autrement que par un recueil de données bibliographiques.

2) Les constantes d'équilibre des hydroxydes qui sont supposés précipiter au cours des essais expérimentaux correspondent, dans les bases de données, à des phases bien cristallisées. Or, dans le contexte expérimental, les hydroxydes fraîchement cristallisés n'ont pas suffisamment de temps de maturation pour atteindre la cristallinité théorique.

3) Les lois cinétiques de dissolution de deux phases présentes dans le système sont connues. Il s'agit de la pyrite et de l'albite dont les paramètres sont contenus dans la base de données utilisée. En outre, le déchet contient d'autres phases, dont la cinétique de dissolution à l'échelle du laboratoire est finie, mais pour lesquelles les lois cinétiques sont inconnues.

Par conséquent, l'objectif des travaux de modélisation n'est pas seulement de reproduire au mieux les données analytiques obtenues à partir des expériences menées au laboratoire mais aussi de prendre en compte les justes processus physico-chimiques. Dans le cas de la modélisation géochimique, le modèle est considéré valide lorsque les mécanismes majeurs identifiés et les caractéristiques intrinsèques déterminées permettent de retrouver les tendances comportementales du système soumis aux diverses contraintes expérimentales. De plus, le nombre de paramètres à ajuster au cours des simulations doit être minimisé.

Enfin, l'extrapolation du modèle à des conditions s'écartant de celles rencontrées au cours des expériences doit toujours être interprétée avec réserves. En effet, il n'y a pas de possibilité de validation autrement que par analogie avec des cas similaires traités dans la littérature, ou bien, le cas échéant, par comparaison avec des analogues naturels.

4.2. MODELISATION GEOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT DU DECHET DANS DES CONDITIONS DE LABORATOIRE

En fonction des moyens mis en œuvre, les résultats des investigations minéralogiques ne sont pas toujours suffisantes pour évaluer la réactivité du matériau dans différentes conditions opératoires : agression acide, potentiel redox imposé, L/S, réactifs exogènes. Ceci est particulièrement valable lorsqu'on veut estimer la mobilité des éléments présents en très faibles proportions dans le matériau, à cause de l'absence d'informations certaines et/ou du coût élevé d'une démarche expérimentale concernant leur spéciation dans le solide, notamment par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES, EXAFS). De plus, la connaissance de l'évolution du matériau dans différents scénarios et à l'échelle du temps de l'activité humaine (différente de l'échelle géologique) nécessite la prise en compte des principaux processus dynamiques : les *cinétiques des réactions chimiques* et les *phénomènes de transport*. Ces phénomènes ne peuvent être étayés que par une *approche expérimentale couplée avec une approche de modélisation à différentes échelles* (ce qui rejoint le fondement de la norme ENV12920).

Dans le cas de cette étude, la modélisation du comportement du déchet en contact avec l'eau a comme point de départ le résultat de l'investigation minéralogique en termes de nature et quantité des phases identifiées.

Les résultats des essais de laboratoire réalisés dans différentes conditions de pH et Eh ont servi ensuite comme données d'ajustement de l'assemblage minéralogique réactif du déchet :

- ajustement des quantités « réactives » des phases majoritaires identifiées ;
- ajustement des quantités disponibles de phases à pouvoir tampon basique et acide ;
- proposition de phases minoritaires initiales contenant des polluants ;

- proposition de phases néoformées en différentes conditions de pH, Eh, ajout de réactifs exogènes.

4.2.1. Définition de l'assemblage minéralogique

Les résultats du calcul modal et le premier essai à « pH naturel » de la série d'essais d'influence du pH sur la solubilisation du matériau ont été utilisés pour l'identification de la nature et de la quantité de phases réactives constituant le déchet. Ce premier assemblage minéralogique a été ensuite ajusté par la prise en compte des essais réalisés en conditions différentes de pH afin de pouvoir simuler simultanément les concentrations de tous les éléments suivis, le pH lors de l'ajout d'une base (donc la capacité de neutralisation basique) et le potentiel redox.

Le modèle minéralogique ainsi optimisé est présenté dans le tableau 9. Les conditions de l'essai « pH naturel » prises en compte dans la simulation sont :

- L/S = 5 ml/g (comme pour les expériences)
- lixiviant = eau déminéralisée
- 14 jours de contact solide-liquide sous atmosphère de N₂
- dans les simulations, le lixiviant a été considéré chargé initialement en CO₂ et O₂ à la saturation, dans des conditions normales de température et pression (eau déminéralisée conservée en contact avec l'atmosphère).

| Phases LInl.dat | Formule chimique | mol/L eau * | % du contenu total** |
|-----------------------------|---|-------------------------------------|----------------------|
| Albite | NaAlSi ₃ O ₈ | 0,00038 | 1 |
| Anglesite | PbSO ₄ | 0,0142 | 100 |
| CuSO ₄ | CuSO ₄ | 0,0073 | 100 |
| Fe(OH) ₃ (am)-GS | Fe(OH) ₃ | 0,65 | 100 |
| Gypse | CaSO ₄ .2H ₂ O | 0,089 | 100 |
| Illite | K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{1,8} Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ | 0,00032 | 1 |
| Jarosite-H | (H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ | 0,01 | 50 |
| Maximum_Microcline | KAlSi ₃ O ₈ | 0,00018 | 1 |
| MgSO ₄ | MgSO ₄ | 0,022 | 100 |
| NiSO ₄ | NiSO ₄ | 0,0034 | 100 |
| Sylvite | KCl | 0,001 | 100 |
| ZnSO ₄ | ZnSO ₄ | 0,0094 | 100 |
| Pyrite | FeS ₂ | 0,061 cinétique de dissolution LLNL | 100 |
| As_ads | | 0,013 | 100 |

* correspondant à L/S=5 ml/g

** pourcentage de phase pris en compte dans le calcul par rapport à la masse globale des minéraux présents dans l'échantillon, conformément au calcul de reconstitution modale

Tabl 9 - Assemblage minéralogique « réactif » utilisé pour la simulation des essais de laboratoire

En effet, bien que les expériences aient été menées en milieu anoxique (sous atmosphère d'azote en boîte à gants), l'eau de lixiviation est supposée contenir un stock initial d'oxygène et dioxyde de carbone dissous, correspondant à l'équilibre avec l'air atmosphérique.

La spéciation solide du Cu, Ni, Zn et Mg n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Pour des raisons de bilan de matière (association de la quantité importante de SO_4^{2-} avec des cations) et de propriétés acido-basiques de l'assemblage, des sulfates de ces métaux ont été proposés, sans spécifier cependant leur forme d'hydratation.

Les phases rassemblées dans le tableau 9 peuvent être classées en cinq catégories :

- 1) Les phases ayant une cinétique de dissolution lente, telles que les aluminosilicates : albite, illite, microcline. Dans ce cas, on suppose qu'une très faible quantité peut être dissoute pour la durée des essais de laboratoire. La précipitation ne peut pas avoir lieu. Cette quantité représente 1% du contenu total et les simulations montrent qu'elle n'est dissoute que à pH acide. La prise en compte de ces phases peu réactives est nécessaire pour expliquer le contenu des lixiviats en Si et Al.
- 2) La pyrite représente un cas particulier. C'est une espèce réactive à caractère réducteur important (du à S_2^{2-}) qui n'est pas en équilibre thermodynamique avec les autres espèces constituantes du déchet. Sa présence ne peut être expliquée que par une lente cinétique de dissolution. En première approximation, la dissolution de la pyrite est supposée suivre la loi cinétique de Williamson et Rimstidt (1994), proposée dans la base de données 'Lnl.dat'.
- 3) Phases à réactions de dissolution/précipitation rapides et réversibles : toutes les phases listées dans le tableau 9, à l'exception de 1) et 2). Parmi ces phases, le Sylvite et certains sulfates, à savoir CuSO_4 , MgSO_4 , NiSO_4 , ZnSO_4 , Jarosite, sont mis en solution quantitativement au pH naturel du déchet. La quantité de Jarosite prise en compte dans les simulations ne représente que 50% de la quantité estimée par le calcul modal et ce en raison de ses propriétés acido-basiques (sel à hydrolyse acide) ayant une contribution à la capacité de neutralisation basique du matériau. Ces réactions sont supposées atteindre l'équilibre avec le système pendant le temps de l'expérience (15 jours).
- 4) L'As est considéré associé aux hydroxydes de fer. Pour la modélisation des réactions de surface, les données thermodynamiques relatives à la ferrihydrite (Bodéan *et al.*, 2002) et le modèle de Dzombak et Morel (1990) ont été utilisées et attribuées à la phase amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})\text{-GS}$. L'adsorption compétitive des ions SO_4^{2-} a été également prise en compte étant donnée leur concentration élevée dans les lixiviats.
- 5) Présence de phases non réactives (quartz, hématite, soufre natif), non prises en compte pour la modélisation géochimique en raison de leur très faible solubilité et de la très lente dissolution.

De plus, un petit ajustement sur la quantité de pyrite dissoute serait nécessaire pour obtenir le couple (pH, pe) qui explique convenablement les teneurs en Fe à « pH naturel ». Une quantité de pyrite dissoute égale à $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol (au lieu des $3,4 \cdot 10^{-5}$ mol calculés à partir de la loi cinétique incluse dans Phreeqc) fournit en effet un pH de

2,25, un Eh de 0,69 V et une teneur en fer de $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Les autres quantités d'éléments dissous demeurent inchangées. Cette cinétique de dissolution de la pyrite un peu plus grande serait à relier à un très probable état altéré de la pyrite résiduelle initialement présente dans le système. Mais ces considérations compliquent l'étude et nécessiteraient des informations complémentaires pour être approfondies. Par conséquent, la loi cinétique incluse dans Phreeqc est celle utilisée dans la suite de ce travail.

Les résultats de simulation (pH, Eh, concentrations des éléments suivis) de l'essai au « pH naturel » sont présentés dans le tableau 10.

| | Simulation | Expérimental | | |
|--|--|--------------|----------|----------|
| | | Essai1.1 | Essai1.2 | Essai1.3 |
| pH | 2,24 | 2,5 | 2,46 | 2,46 |
| Eh (mV) | 814 | 719 | 723 | 722 |
| C (mmol/L) | | | | |
| Al | 1,29 | 16,98 | 16,23 | 16,79 |
| As | 0,00663 $As^{(+5)} / As^{(+3)} = 10^{10}$ | 0,00624 | 0,00675 | 0,00725 |
| Ca | 21,6 | 11,9 | 12,2 | 11,3 |
| Cl- | 0,997 | 0,924 | 0,935 | 0,958 |
| Cu | 6,98 | 2,29 | 2,36 | 2,28 |
| Fe | 0,026 | 0,344 | 0,455 | 0,416 |
| K | 1,3700 | 0,0759 | 0,0554 | 0,0543 |
| Mg | 20,0 | 12,4 | 12,6 | 12,3 |
| Ni | 2,99 | 2,32 | 2,35 | 2,29 |
| Pb | 0,02020 | 0,00716 | 0,00748 | 0,00772 |
| Si | 1,81 | 1,40 | 1,56 | 1,50 |
| S ⁽⁺⁶⁾ (SO ₄ ²⁻) | 34,5 | 50,1 | 55,4 | 57,3 |
| Zn | 8,97 | 3,32 | 3,38 | 3,32 |

Tabl. 10 - Résultats de simulation et expérimentaux pour l'essai « pH naturel »

Ces valeurs montrent en général une bonne concordance entre les résultats de simulation et les données expérimentales, ces deux catégories étant du même ordre de grandeur à l'exception du Fe (explications ci-dessous), K, Al et Pb.

Le pH est déterminé par la présence des ions SO₄²⁻ et Fe³⁺ ce dernier en équilibre avec l'hydroxyde ferrique amorphe. La valeur calculée du Eh est fortement dépendante de la quantité de pyrite dissoute (qui représente 0,05% du contenu total, conformément au modèle cinétique utilisé) et du pH. Selon la quantité de pyrite ayant réagi, le couple redox déterminant est Fe³⁺/Fe²⁺ (le cas des essais de laboratoire) ou S⁽⁺⁶⁾ / S⁽⁻²⁾. pour un excès.

On remarque la très bonne simulation des concentrations de l'As et des métaux lourds, La concentration du Fe est moins bien simulée à pH acide à cause, très probablement, de la présence d'hydroxydes ferriques amorphes dont les solubilités et vitesses de précipitation/dissolution dépendent fortement des conditions expérimentales. Cette hypothèse est basée aussi sur la relative importante dispersion des valeurs de la concentration en Fe mesurée pour les triplicats des essais ANC-NaOH.

4.2.2. Modélisation de l'essai d'influence du pH

Le modèle minéralogique a été validé par la simulation des essais d'influence du pH utilisant comme base ajoutée le NaOH et le Ca(OH)₂.

Les conditions opératoires prises en compte dans la simulation sont :

- L/S = 5 ml/g
- lixiviant = eau déminéralisée
- ajout de NaOH ou Ca(OH)₂ en quantités correspondantes au protocole expérimental (cf. 3)
- 14 jours de contact solide-liquide sous atmosphère de N₂
- lixiviant saturé initialement en CO₂ et O₂

Des phases supplémentaires susceptibles de précipiter dans différentes conditions de pH ont été intégrées dans le modèle (Tabl. 11). Ces phases ont été choisies à partir d'une étude préalable de l'indice de saturation calculé pour différentes valeurs de pH et pour les concentrations expérimentales des éléments suivis.

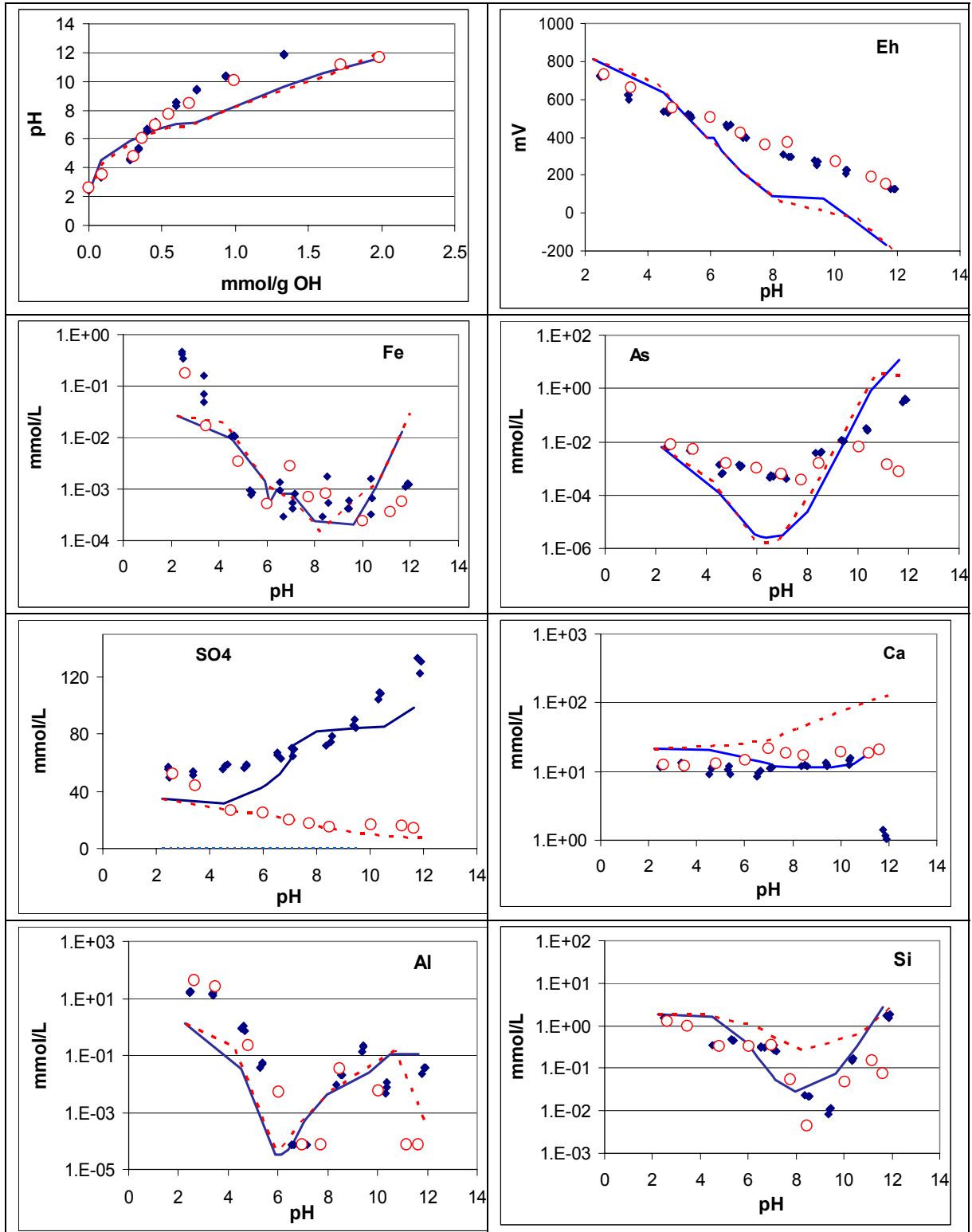
| Phases | Domaine de pH de précipitation |
|---|---|
| Alunite KAl ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂ | 4 - 7 |
| Brucite Mg(OH) ₂ | > 9 |
| Arseniate de calcium Ca ₃ (AsO ₄) ₂ | > 10 (essais avec ajout Ca(OH) ₂) |
| Calcite CaCO ₃ | > 10 (essais avec ajout Ca(OH) ₂) |
| Hydroxyde de cuivre Cu(OH) ₂ * | > 6 |
| Ettringite Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ :26H ₂ O | > 11 |
| Fe(OH) ₃ (am)-CF | > 5 |
| Ni(OH) ₂ * | > 8 |
| Pb(OH) ₂ (cristallisé) * | > 7 |
| SiO ₂ (am) | 2 - 4 |
| Zincite ZnO | > 7 |

* importé de la base MINTeq pour cette étude

Tabl. 11 - Phases néo-formées prises en compte dans la simulation

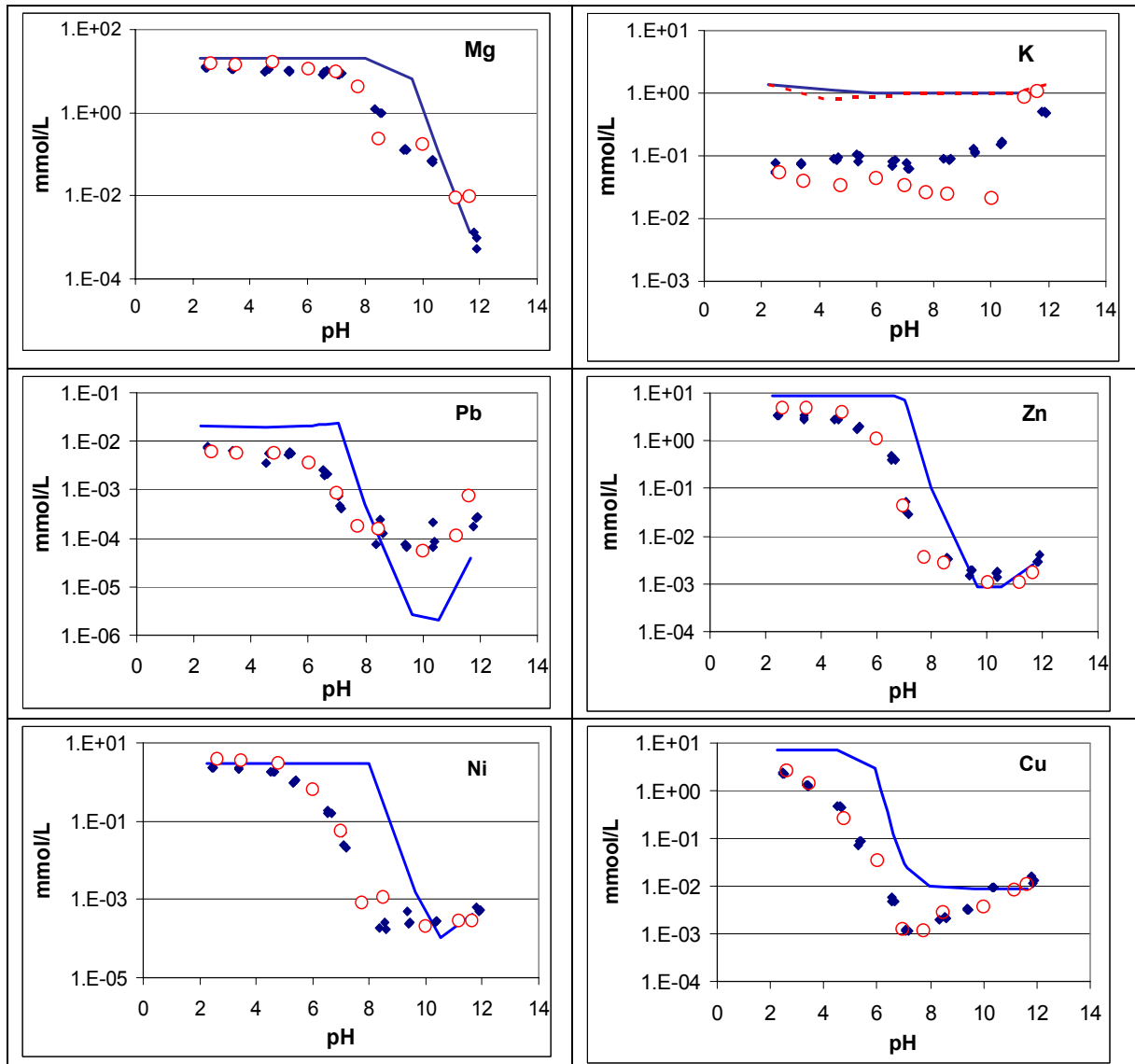
Les figures 16a et b présentent les résultats des simulations comparés avec les données expérimentales pour les essais avec Ca(OH)₂ et les essais avec NaOH

En général on constate une bonne concordance entre les simulations et les données expérimentales. Dans le cas de la courbe de neutralisation basique et d'évolution du potentiel redox, la qualité des simulations est meilleure pour le domaine de pH acide (qui est le domaine « naturel » du déchet). Cependant, on remarque que les points mesurés pour la CNA se distribuent selon une droite d'équation $y = 0,79 - 0,059 x$. Il s'agit d'une équation de dépendance du Eh en fonction du pH : $E = E^\circ - 0,059 \text{ pH}$, où $E^\circ = 0,79 \text{ V}$, par exemple pour la réaction $\text{AOH}^{2+} + \text{H}^+ + e = \text{A}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. Elle correspond à une équation de Nernst liant le pH au Eh du système.



Ca(OH)₂ : (○) cercles (données expérimentales) et courbes pointillées (simulations)
 NaOH : (◇) losanges (données expérimentales) et courbes pleines (simulation)

Fig. 16a - Résultats des simulations comparés avec données expérimentales (pH, Eh, Fe, As, SO₄, Ca, Al, Si)



Ca(OH)_2 : (○) cercles (données expérimentales) et courbes pointillées (simulations)
 NaOH : (◇) losanges (données expérimentales) et courbes pleines (simulation)

Fig. 16b - Résultats des simulations comparés avec données expérimentales (Mg, K, Pb, Zn, Ni, Cu)

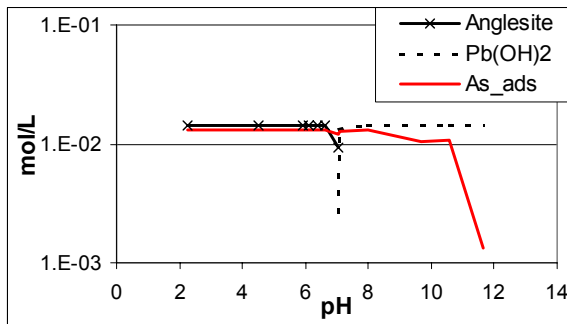


Fig. 17 - Evolution des phases solides porteuses de As et Pb au cours de la simulation de l'essai avec NaOH

Pour expliquer cette relation, on peut formuler les hypothèses suivantes :

- 1) Cette répartition qui apparaît linéaire serait la combinaison de plusieurs réactions redox et se résumerait en une seule équation (cf. ci-dessus) sur toute la gamme de pH balayée. Cette hypothèse n'est pas satisfaisante par sa complexité et par le caractère alors fortuit de l'alignement des points expérimentaux.
- 2) La mise en contact du solide avec la solution lixivante agit très rapidement sur l'état redox de la solution en libérant ce qu'on pourrait appeler un tampon redox. Celui-ci pourrait par exemple être contenu à la surface et/ou dans l'humidité de l'échantillon solide qui a longtemps été en contact avec l'atmosphère. Une fois ce tampon redox libéré, les couples redox résultant de la dissolution supplémentaire de phases minérales n'évoluent pas suffisamment vite pour perturber le simple effet de la diminution du Eh lorsque le pH augmente avec l'ajout de soude ou de chaux, en vertu de la réaction $0,5 \text{ H}_2\text{O} = \text{H}^+ + e + 0,25 \text{ O}_2(\text{g})$. Par exemple, une simulation du mélange d'une solution acide oxydée (pH 4, potentiel électrique $pe = 17$ ou $Eh = 0,059$ $pe = 1$ V) avec une eau pure (pH 7, $pe = 4$ ou $Eh = 0,2$ V), dans les proportions 2% / 98%, respectivement, fournit effectivement une solution légèrement acide et encore très oxydée (pH 5,5, $pe = 14,5$ ou $Eh = 0,86$ V).
- 3) La mesure du potentiel redox, dans un dispositif expérimental tel que celui utilisé pour les essais de CNA, nécessiterait peut-être un protocole de mise en œuvre particulier afin de s'assurer de la représentativité de la mesure. On peut notamment évoquer la durée de l'expérience en regard des cinétiques des réactions d'oxydo-réduction susceptibles de se produire dans le système.

La figure 17 montre l'évolution des phases solides contenant Pb, en fonction du pH : le sulfate de plomb très peu soluble se dissout au fur et à mesure que la base (ici NaOH) est ajoutée et l'hydroxyde de plomb précipite. Dans l'assemblage minéralogique réactif (Tabl. 9), le contenu total de ces métaux a été pris en compte alors que l'essai d'influence du pH montre que seulement une fraction de ce contenu total est solubilisé dans les conditions de l'essai (L/S, temps de contact limité).

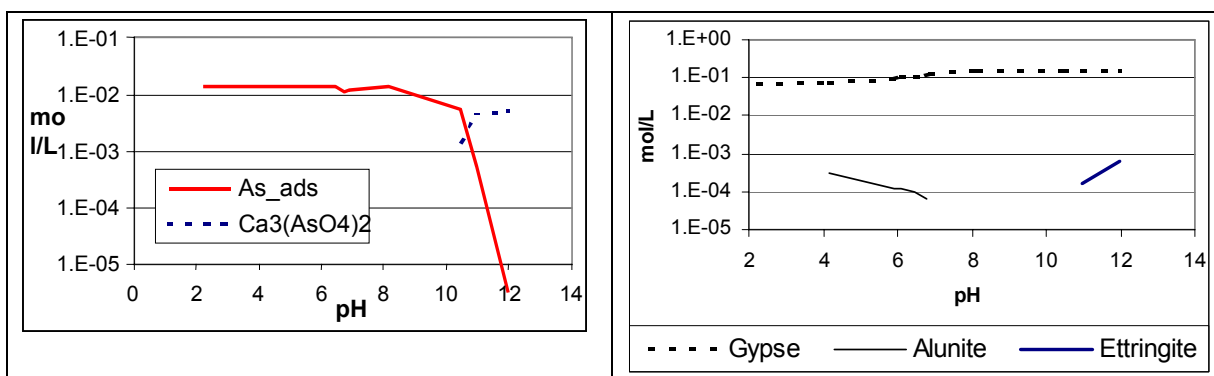


Fig. 18 - Evolution des phases solides porteuses de As (gauche) et de SO_4^{2-} (droite) au cours de la simulation de l'essai avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Le système expérimental n'est probablement pas à l'équilibre thermodynamique, à contrario de son modèle géochimique. Les concentrations simulées de ces métaux sont en général surestimées pour des pH acide et neutre, pour les mêmes raisons exposées ci-dessus. On suppose également que les hydroxydes formés dans les

conditions des essais sont amorphes et que leurs constantes de solubilité sont différentes des constantes théoriques contenues dans la base de données.

Si la concentration de l'As est bien simulée pour le pH naturel, elle est sous-estimée pour $4 < \text{pH} < 8$ et surestimée pour $\text{pH} > 10$. L'allure de la courbe de concentration simulée est caractéristique pour les phénomènes d'adsorption et on peut incriminer les données thermodynamiques pour les écarts constatés. Ainsi, le mécanisme majeur contrôlant le comportement de l'arsenic dans le système a été identifié. Il s'agit du processus de complexation de l'arsenic à la surface des hydroxydes de fer. Ceci constitue un résultat satisfaisant car les paramètres du modèle, ayant permis les simulations retraçant le comportement expérimental de l'arsenic, sont extraits sans aucune modification de la bibliographie. La figure 17 montre que l'As se trouve fixé sur les sites d'adsorption pour des $\text{pH} < 11$. Dans le domaine basique on peut envisager la précipitation des arsénates avec des cations métalliques (Cu, Zn, Pb). Cependant, nous n'avons pas constaté ce phénomène (accompagné d'une baisse importante de la concentration du cation associé) lors de l'essai avec la soude, probablement à cause de la durée limitée du contact liquide/solide. En revanche, l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provoque la précipitation de l'arséniate de calcium, comme le montre la figure 18.

Les concentrations de Ca et SO_4^{2-} sont dépendantes, le gypse contrôle leurs solubilités sur tout le domaine de pH. La figure 18 montre l'évolution de la spéciation du SO_4^{2-} en fonction du pH, lors de l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dans le domaine acide, l'Alunite peut également précipiter alors que dans le domaine basique c'est l'ettringite qui apparaît.

Les quantités des trois alumino-silicates (alunite, illite, microcline) considérés dans l'assemblage minéralogique sont totalement dissoutes à pH acide. La bonne concordance entre les simulations et les concentrations expérimentales de l'Al et du Si justifie la prise en compte d'une faible fraction réactive du contenu total de ces phases (1%). Les concentrations simulées de K sont 10 fois supérieures aux valeurs expérimentales. Le K est contenu initialement dans les alumino-silicates à faible solubilité mais aussi dans le sylvite – sel soluble, considéré dans le modèle en quantité probablement trop importante (imposée par le contenu en ion Cl^-).

On constate que l'ajout de base sous forme de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de $\text{Na}(\text{OH})$ a le même effet sur le comportement des éléments suivis sur tout le domaine de pH investigué, à l'exception de l'As, du SO_4^{2-} et Al. Dans le cas de l'As, jusqu'à $\text{pH} = 10$ et pour le rapport $\text{L/S} = 5$ ml/g, la nature de la base utilisée est indifférente. Un ajout supérieur à 0,5 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{kg}$ déchet (sec) provoque la précipitation de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. La concentration en SO_4^{2-} diminue par la précipitation du gypse sur tout le domaine de pH et de l'ettringite à $\text{pH} > 11$. L'ettringite est responsable de la baisse de concentration de Al à pH basique.

4.2.3. Modélisation de l'essai d'influence du potentiel redox

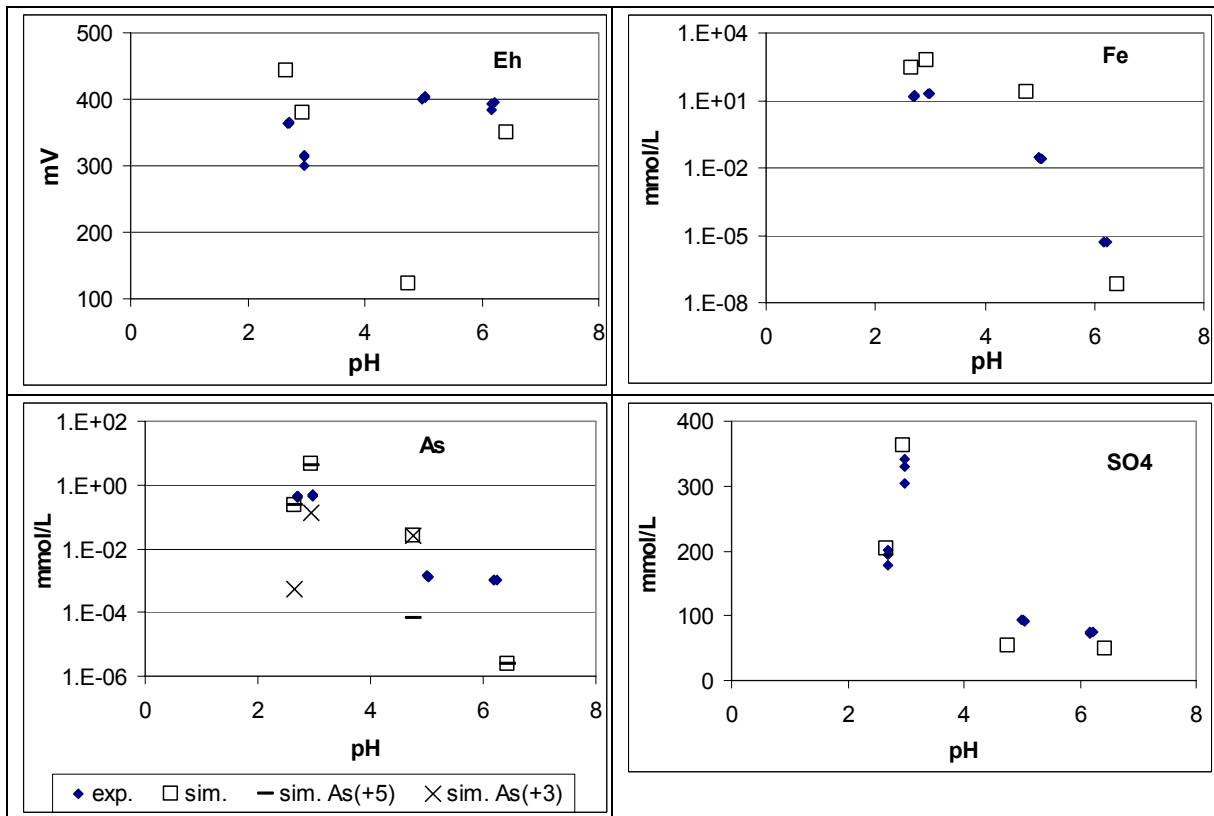
L'essai d'influence du potentiel redox sur la solubilisation a été également utilisé pour valider le modèle minéralogique. Les conditions opératoires prises en compte dans la simulation sont :

- $\text{L/S} = 5$ ml/g
- lixiviant = eau déminéralisée
- ajout de NaHSO_3 (quantités indiquées dans le protocole de l'essai)
- ajout de base (NaOH) ou acide (HCl) pour ajuster le pH

- 20 jours de contact solide-liquide sous atmosphère de N₂
- lixiviant saturé initialement en CO₂ et O₂

Les résultats des simulations pour les quatre essais sont comparés avec les données expérimentales dans la figure 19. Seuls les éléments dont le comportement est sensible à la variation du potentiel redox du système ont été considérés, à savoir Fe, As et SO₄²⁻.

Une bonne concordance est à souligner pour l'ensemble des résultats, à l'exception du Eh simulé pour pH=5. On remarque une forte augmentation de la concentration en fer qui se trouve dans le lixiviat sous la forme majoritaire Fe²⁺. Il provient des hydroxydes ferriques dont la solubilisation est augmentée par la réduction du Fe³⁺ en solution. Cette même dissolution favorise la désorption de l'As et donc l'augmentation de sa concentration dans le lixiviat. Dans la solution, l'As se trouve sous forme majoritaire As(V) (figure 19) sauf pour le point pH=5 pour lequel la valeur calculée de Eh est trop basse.



losanges noirs = données expérimentales ; carrés blancs = simulations

Fig. 19 - Résultats des simulations de l'essai d'influence du potentiel redox

La concentration élevée en SO₄²⁻ pour les deux premiers points est déterminée par l'oxydation du réactif ajouté, NaHSO₃. La prise en compte de l'effet du potentiel redox nécessite la maîtrise du pH du système. Le pH calculé en ajoutant au système les quantités de réactifs utilisées dans le protocole expérimental (NaHSO₃ et NaOH, cf. chapitre 3) ne reproduit pas avec une précision suffisante le pH expérimental. Cette déficience est due, comme il a été montré dans le paragraphe 4.2.2., à la capacité de

neutralisation basique de l'assemblage minéralogique qui ne reproduit pas exactement celle du déchet réel. Par conséquent, des quantités ajustées de base ont été utilisées dans ces simulations.

4.2.4. Conclusions

Un modèle minéralogique « réactif » a été mis au point et validé sur l'ensemble des essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire.

Ce modèle est constitué des phases identifiées par l'étude de caractérisation minéralogique et dont les quantités correspondent au résultat du calcul modal.

De ce modèle ne font pas partie des phases considérées comme insolubles et inertes dans les conditions opératoire de laboratoire : l'hématite, le soufre et le quartz. Les trois alumino-silicates, albite, illite et microcline, sont considérés à dissolution lente et donc une faible quantité (1% du contenu total) est prise en compte dans les calculs. Leur précipitation n'est pas autorisée dans les calculs. La pyrite résiduelle n'est pas en équilibre thermodynamique avec le système (caractère fort réducteur); l'hypothèse d'une dissolution lente peut expliquer sa présence. Le modèle cinétique de dissolution présent dans la base LLNL a été utilisé pour toutes les simulations. L'arsenic est associé aux hydroxydes de fer amorphes ; les données thermodynamiques de la littérature ont été utilisées pour modéliser les phénomènes d'adsorption. Toutes les autres phases sont considérées à réactions de dissolution/précipitation rapides et réversibles.

Un certain nombre de phases néoformées a été considéré afin d'expliquer le comportement du déchet dans des lixiviants à pH basique. Il s'agit principalement d'hydroxydes des métaux contenus dans le déchet (Mg, Pb, Cu, Ni, Zn) mais aussi de l'ettringite et de l'arséniat de calcium.

Les résultats des simulations des trois essais de lixiviation - influence du pH/NaOH, influence du pH/Ca(OH)₂, influence du potentiel redox – sont satisfaisants. Une bonne concordance est observée entre les valeurs simulées et les données expérimentales pour le pH, le potentiel Eh et pour les concentrations des éléments suivis. Quelques remarques issues des résultats des simulations s'imposent :

- 1) L'adsorption de surface semble être le seul mécanisme de rétention de l'As dans la phase solide pour tout le domaine de pH investigué. L'espèce majoritaire en solution est As(V) contrairement aux observations expérimentales.
- 2) On constate que l'ajout de Ca(OH)₂ ne détermine pas de changements importants dans la spéciation par rapport à l'utilisation du NaOH. Les simulations montrent que l'effet principal de l'ajout de Ca dans le système est lié à :
 - a. la diminution de la concentration du SO₄²⁻ qui précipite d'avantage sous forme de gypse sur tout le domaine de pH et sous forme d'ettringite pour pH>11 ;
 - b. la précipitation de Ca₃(AsO₄)₂ pour des ajouts importants de Ca et à pH basique. La simulation ne prévoit pas une diminution importante de la concentration en As dans le lixiviat, contrairement aux observations expérimentales.
- 3) Le potentiel redox est fortement dépendant de la quantité de pyrite dissoute, son augmentation détermine la baisse du potentiel. Dans les conditions de laboratoire,

cette quantité ne dépasse pas 0,05% du contenu total. Ceci prouve que le déchet est en évolution, l'assemblage minéralogique n'est pas en équilibre thermodynamique au contact avec l'eau.

- 4) L'ajout d'un agent réducteur a comme effet la solubilisation des hydroxydes de fer – sites d'adsorption pour l'As – et par conséquent la mobilisation de l'arsenic.

4.3. MODELISATION GEOCHIMIQUE DU DEVENIR DU DECHET EN CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

Il s'agit ici de sortir le modèle du contexte du laboratoire afin d'en extraire des informations sur les évolutions possibles du déchet en fonction de divers paramètres et conditions environnementales. Ce travail de simulations se base sur les résultats des calculs menés dans la section précédente (§ 5.3.). Néanmoins, étant donnés les écarts entre le contexte du laboratoire et les conditions environnementales, plusieurs hypothèses supplémentaires doivent être formulées. D'autres doivent être éliminées.

4.3.1. Hypothèses de travail

Les conditions environnementales prises en considération sont :

- 1) l'humidité ou la pluviométrie du climat, exprimée sous forme de différents rapports L/S,
- 2) la nature de la solution entrant en contact avec le déchet, décrite par son pH et son potentiel électrique p_e (ou la pression partielle de dioxygène),
- 3) le contact éventuel du système avec l'atmosphère (p_{O_2} , p_{CO_2}).

Les hypothèses concernant la minéralogie du système sont :

- 4) la possibilité de former des phases minérales typiques des sols (gibbsite, goethite, silice amorphe),
- 5) la perte de la notion de cinétique pour les phases identifiées à cinétiques lentes (cf. § 4.2), c'est-à-dire que les calculs sont faits à l'équilibre thermodynamique,
- 6) l'évolution possible de la cristallinité de l'hydroxyde de fer amorphe qui se transformerait, au moins partiellement, en goethite au cours du temps.

Les choix des valeurs pour les différentes conditions environnementales sont argumentés ci-dessous.

Les rapports L/S retenus *a priori* sont 0,1, 0,5, 1, 5 et 10 (les essais expérimentaux ayant été réalisés à L/S = 5). Aux faibles rapports L/S, on peut s'attendre à ce que le matériau soit relativement peu perturbé par la solution, dans le sens où le système parviendrait à l'équilibre avant épuisement des phases minérales initiales du déchet. Inversement, en imposant de forts rapports L/S, le système qu'on cherche à représenter est un milieu lessivé sur des durées relativement longues (jusqu'à plusieurs années). Les simulations représentent des dispositifs en batchs par souci de simplicité et parce que, en première approximation, l'objectif est d'identifier les grandes tendances d'évolution du système. Dans le cadre de simulations en scénarios, il aurait été nécessaire de représenter un système de transport réactif afin d'intégrer la notion de lessivage.

Le choix de la composition chimique d'une solution pouvant entrer en contact avec le déchet n'est pas trivial. En effet, toutes les concentrations en divers éléments peuvent être imaginées, donnant lieu à des séries de simulations et de résultats qu'il serait difficile d'interpréter. Ainsi, à l'instar des travaux de Brookins (1988), il semble plus judicieux de caractériser la nature de la solution entrant en contact avec le déchet selon des critères plus globaux, tels que le pH et le Eh des eaux naturelles. Parmi les environnements distingués par cet auteur (cf. figure 20), 5 types d'eaux superficielles ont été retenus : un type d'eau en milieu oxydant et acide (eaux de mines ou de pluie), trois types d'eau en milieu de transition faiblement oxydant à faiblement réduit et acide ou neutre (eaux de marécages ou de tourbière), et un type d'eau en milieu réduit et acide (eaux des sols saturés en eau). A l'exception du milieu oxydant et acide, les eaux retenues se répartissent autour de l'équilibre sulfure/sulfate qui, selon Brookins (1988), est frontière particulièrement importante car elle est le lieu d'un transfert électronique très important puisque le bilan de la réaction S(-II) / S(VI) est de huit électrons, impliquant beaucoup d'énergie. Les caractéristiques des différents types d'eau initiale retenus sont rassemblées dans le tableau 12.

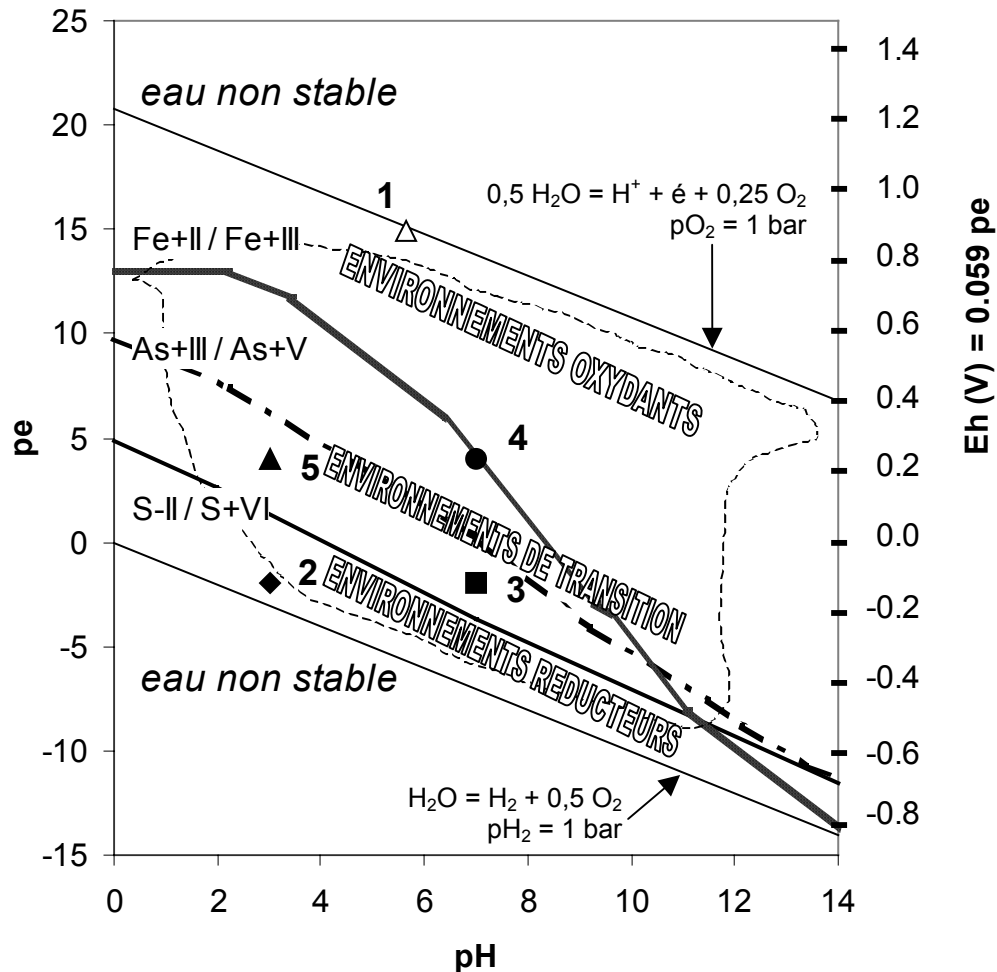
Le contact éventuel du système avec l'atmosphère correspond aux cas de figure fréquemment rencontrés dans le cadre de stockage "ouvert" de déchets (exemples : terrils, dépôts) : une zone superficielle s'équilibre avec l'atmosphère, notamment en terme d'oxydation (et le cas échéant en terme de carbonatation), tandis que le cœur du tas reste isolé et réduit (cas de tas de MIOM rapportés par Freyssinet *et al.*, 1998 et Piantone *et al.*, 2004).

L'échelle de temps ciblée pour la simulation du devenir du déchet en conditions environnementales représente plusieurs années, voire plusieurs dizaines d'années. Les conditions s'écartent nettement des conditions expérimentales pour lesquelles des essais sont réalisés sur une durée de quelques jours. A l'échelle de temps pluriannuelle, on admet qu'il est possible de s'affranchir des contraintes cinétiques de dissolution ou de précipitation de certains minéraux (Vieillard et Tardy, 1984), alors que de telles contraintes sont déterminantes lors d'expériences de courte durée. Dans notre hypothèse de travail, on ne regardera que les tendances d'évolution. Ceci est d'autant plus important que, lorsqu'on stocke un déchet contenant de l'arsenic, et contrairement aux déchets radioactifs de haute activité qui ont une durée de vie limitée à 1 Ma, la concentration artificielle induite par le dépôt est là pour "l'éternité". Au sujet de la néoformation de phases minérales, les minéraux concernés sont des constituants typiques des sols tels que la goethite, la gibbsite et la silice amorphe. Concernant la mise en solution de phases initialement présentes dans le déchet, les aluminosilicates tels que l'albite, le microcline et le mica (illite), ainsi que le sulfate de fer appelé jarosite sont supposés atteindre l'équilibre avec la solution ou, le cas échéant, être épuisés du système.

Ainsi, l'assemblage minéralogique retenu ici correspond à la reconstitution modale proposée précédemment, privée des phases supposées inertes (quartz, hématite et soufre natif). D'autres phases minérales très peu réactives à l'échelle pluriannuelle doivent toutefois être considérées comme étant non réactives dans le système. Il s'agit notamment du quartz (Goldich, 1938 ; Madé, 1994), de l'hématite qui constitue le stade ultime de transformation de la ferrihydrite en milieu sec (Cornell et Schwertmann, 2003), et éventuellement du soufre natif qu'on retrouve en l'état dans les gisements géologiques.

| Nom | 1- atm | 2- red-ac | 3- red-neutr | 4- ox-neutr | 5- ox-ac |
|---------------------|--------|-----------|--------------|-------------|----------|
| pH | 5,7 | 3 | 7 | 7 | 3 |
| pe | 14,9 | -2 | -2 | 4 | 4 |
| log pO ₂ | -0,7 | -79,1 | -63,1 | -39,1 | -55,1 |

Tabl. 12 - Caractéristiques pH, pe (ou log pO₂) des cinq types d'eau initiale retenus pour les essais de simulation en conditions environnementales.



Les limites des couples redox Fe(II)/Fe(III), As(III)/As(V) et S(-II)/S(VI) sont reportées sur la figure. Les eaux initiales (1 à 5) retenues dans ce travail sont représentées par leurs caractéristiques pH-pe (cf. texte et tableau 12).

Fig. 20 - Diagramme pH-pe générique indiquant les différents types d'eaux naturelles (modifié d'après Brookins, 1988).

La cristallinité des hydroxydes de fer évolue avec le temps (Fuller *et al.*, 1993 ; Waychunas *et al.*, 1993). Cependant, dans les sols, cette évolution n'est pas une information triviale. En effet, Cornell et Schwertmann (2003) décrivent les sols comme étant des milieux fortement hétérogènes dans lesquels coexistent différents polymorphes d'hydroxydes de fer, hors de l'équilibre (ferrihydrite, lépidocrocite, goéthite). Toutefois, cet écart à l'équilibre est entretenu de manière permanente à cause des variations fréquentes des contraintes géochimiques dans les sols. Par

ailleurs, Waychunas *et al.* (1993) ont montré que la complexation de l'arsenic par l'hydroxyde de fer engendre un mécanisme d'inhibition de la formation de cet hydroxyde aux forts rapports As/Fe dans la phase solide (> 0.6 molaire), ce qui peut encore ajouter à la complexité du système. L'hydroxyde de fer amorphe et la goethite sont les deux polymorphes retenus ici, pour les raisons suivantes. D'une part, l'hydroxyde de fer amorphe a été observé dans les échantillons provenant du lieu de stockage des déchets et, s'il est assimilé à de la ferrihydrite, c'est un polymorphe des eaux souterraines ou des sols très humides des régions tempérées à froides. D'autre part, la goethite est un minéral très répandu dans les sols aérobies et anaérobies de la plupart des régions du globe (Cornell et Schwertmann, 2003). Enfin, des constantes de complexation de l'arsenic par ces deux polymorphes sont disponibles dans la littérature pour les deux états d'oxydation (+III et +V) de cet élément (Bodéan *et al.*, 2002).

L'ensemble des hypothèses de travail évoquées ci-dessus a donné lieu à 16 séries de 5 simulations (5 rapports L/S), dont les contraintes sont rassemblées dans le tableau 13. Ces contraintes incluent les cinq types d'eaux initiales définies plus haut, à chacun desquels sont appliqués deux scénarios, selon que la phase contrôlant le fer dissous est l'hydroxyde de fer amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou la goethite. Enfin, le système est tantôt supposé en contact avec l'atmosphère (O_2 , CO_2), tantôt isolé.

| Solution initiale* | Contraintes | | | | Système isolé | 5 L/S*** |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------|---------------|---------------|----------|
| | Hydroxyde de fer | Contact avec l'atmosphère** | | | | |
| | | $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ | O_2 | CO_2 | | |
| 1 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | x | x | x | x | x |
| 1 | goethite | x | x | x | x | x |
| 2 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | | | | x | x |
| 2 | goethite | | | | x | x |
| 3 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | | | | x | x |
| 3 | goethite | | | | x | x |
| 4 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | | | | x | x |
| 4 | goethite | | | | x | x |
| 5 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | | | | x | x |
| 5 | goethite | | | | x | x |

* cf. Tableau 12 ; ** O_2 signifie $p\text{O}_2 \equiv 10^{-0.7}$ bar, CO_2 signifie $p\text{CO}_2 \equiv 10^{-3.5}$ bar ; *** cinq rapports L/S : 0.1, 0.5, 1, 5 et 10.

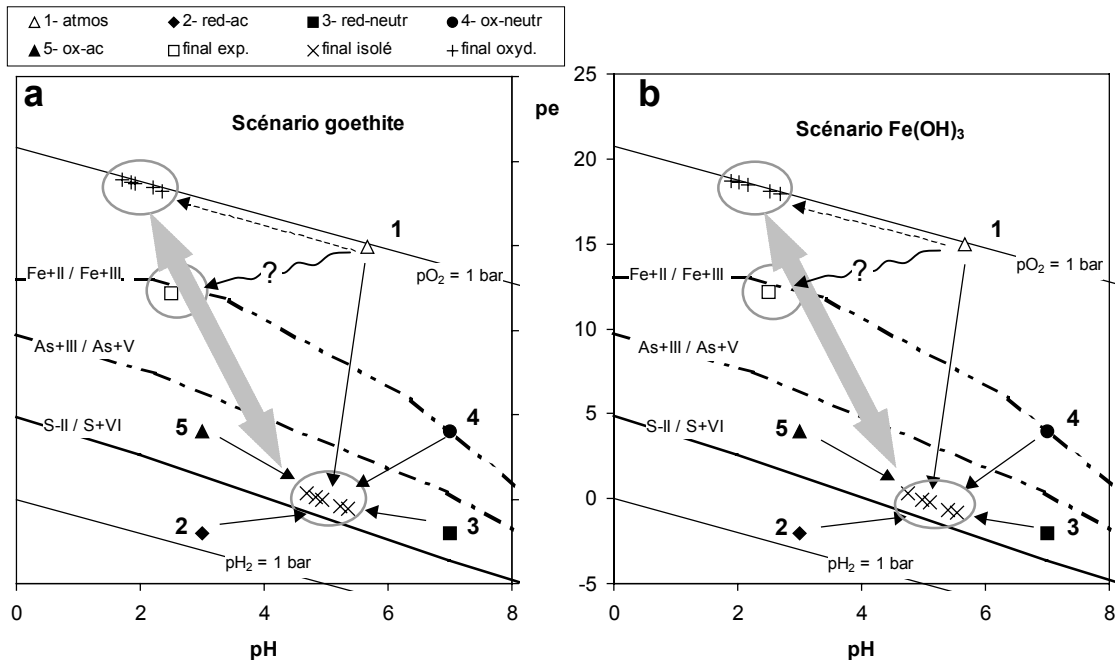
Tabl. 13 - Synthèse des contraintes définissant les simulations effectuées dans le cadre de l'étude du devenir du déchet en conditions environnementales (cf. détails dans le texte).

4.3.2. Résultats

Les résultats des calculs à l'équilibre se répartissent en deux ensembles d'états finaux en fonction du contact (ou non) du système avec l'oxygène atmosphérique (cf. figure 21). Le premier ensemble (figurés "+") correspond à système final type très oxydé et très acide, tandis que le second ensemble (figurés "x") représente un système final type légèrement réduit et légèrement acide. Les figures 21a et b se distinguent par la nature de l'hydroxyde de fer pris en compte pour reproduire la réaction de complexation de l'arsenic.

Sur la figure 21, sont également reportées les limites théoriques d'équilibre des couples redox (Fe(II)/Fe(III)), (As(III)/As(V)) et (S(-II)/S(VI)) pour comparaison avec les lieux des points représentant les possibles états finaux. La localisation du système final de type réduit suggère que, lorsque le système est isolé de l'atmosphère (ou que les échanges avec l'atmosphère sont négligeables), les conditions redox sont très probablement contrôlées par le couple du soufre (S(-II)/S(VI)). La dissolution de la pyrite joue notamment un rôle très important dans ce contrôle.

Les caractéristiques pH-pe de la solution expérimentale à pH "naturel" sont également indiquées sur la figure 21 (figuré " \square "). La position de ce point est intermédiaire entre les deux ensembles d'états finaux obtenus par le calcul (flèche grisée). Cette observation indique que l'évolution des états obtenus lors des essais expérimentaux est effectivement inachevée, notamment en termes de processus redox. En supposant que la solution expérimentale initiale ait des caractéristiques pH-pe proches de la solution de type 1, l'évolution probable de ces caractéristiques lors de l'expérience à "pH naturel" est schématisée par la flèche ondulée.



"+" correspondent aux solutions finales du système en contact avec l'oxygène atmosphérique pour les différents rapports L/S. Les figurés "×" correspondent aux solutions finales du système isolé de l'oxygène atmosphérique pour les différents rapports L/S. La solution finale expérimentale à "pH naturel" (figuré " \square ") ainsi que les solutions initiales (1 à 5) sont également reportées sur la figure.

Fig. 21 - Caractéristiques pH-pe des solutions finales obtenues dans le cadre des simulations du devenir du déchet en conditions environnementales (deux scénarios).

Ces simulations mettent en évidence les points résumés ci-dessous.

- Le contact avec l'oxygène atmosphérique est déterminant sur l'état final du système.

- Le rapport L/S ne semble pas, *a priori*, influencer l'état final global du système. On peut toutefois signaler que certains équilibres minéralogiques aux faibles rapports L/S diffèrent de ceux obtenus aux rapports L/S plus élevés. Mais aux plus faibles rapports L/S (0.1, 0.5), les forces ioniques calculées sont très élevées (> 1). Il faut donc émettre des réserves quant au modèle d'activité utilisé par Phreeqc (modèle de Davies) et à la précision (et non à l'ordre de grandeur) des résultats qui en découlent.
- La nature de l'hydroxyde de fer, sur lequel se produisent les réactions de complexation de l'arsenic, n'influence pas les caractéristiques pH-pe finales.
- La cristallinité de la surface de complexation de l'arsenic joue un rôle très important dans la quantité d'As mis en solution. Ainsi, le gain de cristallinité, acquis lorsque l'hydroxyde de fer amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ évolue en goethite, est accompagné par une perte de surface spécifique et de densité de sites de complexation. Il en résulte une mise en solution d'As (cf. fig. 22).
- Les caractéristiques pH-pe de l'eau initiale entrant en contact avec le déchet ne semblent pas jouer de rôle sur l'état final. Toutefois, dans le cas de solutions "naturelles" (c'est-à-dire réelles), la présence d'éléments dissous ou de corps colloïdaux peut avoir une influence sur le comportement du système.
- Le carbone atmosphérique ne joue aucun rôle sur l'état final du déchet.

Limites de concentration en arsenic et teneurs calculées.

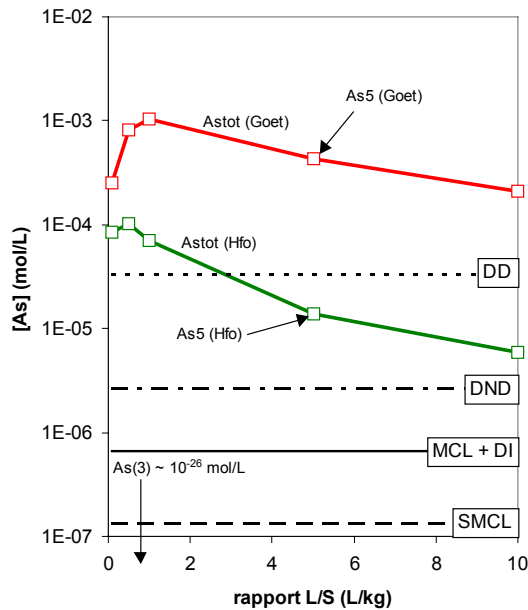
Les concentrations en arsenic dissous calculées dans le cadre des simulations de l'évolution du déchet en conditions environnementales sont à comparer aux diverses limites fixées par l'OMS ou par la CEE (directive décharges). Ces limites sont les suivantes.

- CEE, déchets inertes : $[\text{As}] < 50 \mu\text{g/L}$ (*i.e.* 0,5 mg/kg pour un rapport L/S = 10) ;
- CEE, déchets non dangereux : $[\text{As}] < 0,2 \text{ mg/L}$ (*i.e.* 2 mg/kg pour un rapport L/S = 10) ;
- CEE, déchets dangereux : $[\text{As}] < 2,5 \text{ mg/L}$ (*i.e.* 25 mg/kg pour un rapport L/S = 10) ;
- OMS, Maximum Contaminant Level : $[\text{As}] < 50 \mu\text{g/L}$ ($\approx 0,67 \mu\text{mol/L}$) ;
- OMS, Secondary Maximum Contaminant Level : $[\text{As}] < 10 \mu\text{g/L}$ ($\approx 0,13 \mu\text{mol/L}$).

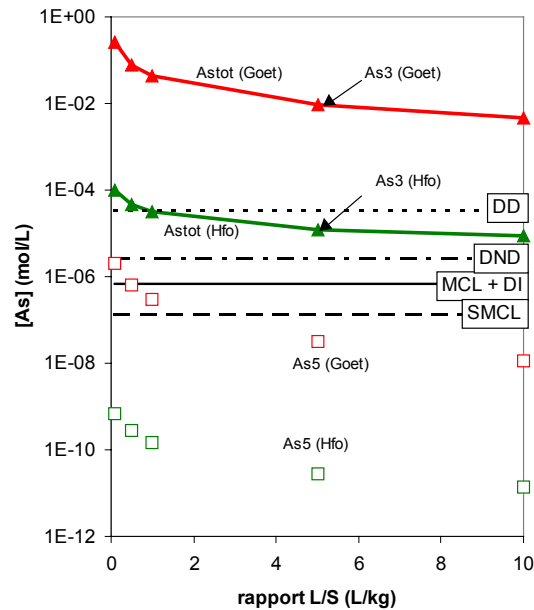
Ainsi, il apparaît que les concentrations calculées en arsenic dissous sont toujours supérieures aux limites de potabilité fixées par l'OMS ainsi qu'à la limite européenne correspondant aux déchets non dangereux (cf. fig. 22), malgré les grandes quantités d'hydroxydes de fer et d'arsenic complexé (cf. fig. 23). Cette observation concerne également les essais de CNA, pour lesquels les teneurs en As dissous sont toujours supérieures aux limites MCL (Maximum Contaminant Level) et SMCL (Secondary Maximum Contaminant Level), et, pour les pH acides et basiques, supérieures à la limite européenne pour le stockage des déchets non dangereux, cf. § 3.3.

En outre, le contrôle de la concentration en arsenic dissous par l'hydroxyde de fer amorphe permet de maintenir des valeurs en deçà de la limite européenne fixée pour le stockage des déchets dangereux. *A contrario*, les concentrations calculées en arsenic dissous en présence de goethite sont toujours supérieures à cette limite.

a- As en solution, conditions oxydantes



b- As en solution, conditions réductrices



Hfo : hydroxyde de fer amorphe ; Goet : goethite ; DD : déchets dangereux (limite CEE) ; DND : déchets non dangereux (limite CEE) ; DI : déchets inertes (limite CEE) ; MCL : maximum contaminant level (eau potable, OMS) ; SMCL : secondary maximum contaminant level (eau potable, OMS).

Fig. 22 - Concentrations en arsenic total, As(III) et As(V) en fonction du rapport L/S dans les solutions simulées pour les conditions environnementales. Mise en évidence de l'influence de la nature de la surface de complexation et des conditions oxydantes (a) ou non (b) du milieu et comparaison avec des limites réglementaires.

Par ailleurs, selon les deux contextes (oxygéné ou anoxique), la valence de l'As relargué varie : As(V) en milieu oxydant et As(III) en milieu réduit. Cette répartition des valences est à mettre en parallèle avec les essais écotoxicologiques. On peut toutefois noter qu'en milieu oxydant, l'état redox le plus toxique de l'arsenic (l'arsénite, As(III)) est émis avec des concentrations largement inférieures aux limites MCL et SMCL.

L'hydroxyde de fer amorphe présente des quantités de sites de complexation beaucoup plus importantes que la goethite. Mais la prise en compte de l'adsorption compétitive du sulfate diminue fortement la quantité de sites disponibles pour l'arsenic. Les résultats des calculs (non montrés ici) montrent en effet que *le sulfate peut occuper jusqu'à 5 fois plus de sites de surface que l'arsenic en conditions oxydantes, et jusqu'à trois fois plus en conditions plus réductrices*. Notons ici que l'adsorption compétitive du sulfate et de l'arsenic n'a pas pu être prise en compte sur la goethite. Il en résulte néanmoins une relative diminution de l'écart entre les deux types de surface de complexation.

En conditions réelles, la situation est très probablement intermédiaire entre les résultats fournis en considérant séparément les deux hydroxydes. Ainsi que cela a déjà été évoqué, ces deux polymorphes coexistent très fréquemment dans les sols.

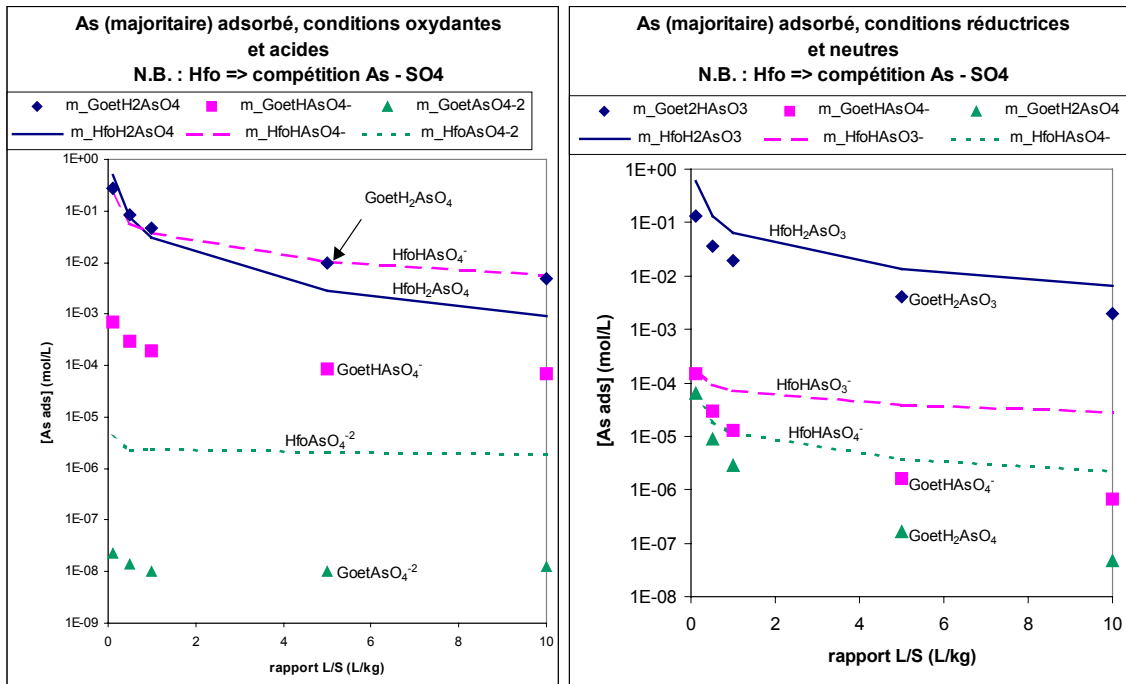


Fig. 23 - Evolution de la spéciation et de la concentration d'arsenic complexé sur les surfaces des hydroxydes en fonction du rapport L/S. Dans le cas de la complexation sur l'hydroxyde de fer amorphe (Hfo), l'arsenate est en compétition avec le sulfate.

4.3.3. Conclusions

Les simulations du devenir du déchet en conditions environnementales suggèrent deux types d'états finaux selon que le système est en contact avec l'atmosphère ou non. Les solutions correspondant au premier type sont très acides et oxydées (pH ~ 2, pe ~ 19 V). Les solutions correspondant au deuxième type sont légèrement acides et réduites (pH ~ 5, pe ~ 0).

Dans chacun de ces cas de figure, l'éventualité d'une maturation des hydroxydes de fer hydratés (Hfo) en goethite a été envisagée. Cette maturation, qui est accompagnée d'une augmentation de la cristallinité et donc d'une diminution de la surface spécifique de la phase minérale et d'une diminution de la densité de sites de complexation de surface, se traduit par une diminution de la fixation de l'arsenic. Cette diminution est limitée par la très forte compétitivité du sulfate en termes de complexation sur Hfo. Néanmoins, lorsque la goethite se substitue à Hfo, la concentration d'arsenic en solution augmente de 2 à 3 ordres de grandeur, et cela respectivement pour les conditions oxydantes et réductrices.

Toutefois, quelles que soient la maturité de la surface adsorbante et les conditions oxydo-réductrices étudiées, les concentrations en arsenic total dissous sont toujours au-dessus des limites de potabilité fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé, et cela malgré les grandes quantités d'adsorbants dans le système.

5. Essais écotoxicologiques

Les essais écotoxicologiques ont été réalisés grâce aux compétences et aux outils analytiques de POLDEN.

L'objectif des essais d'écotoxicologie est de caler les réponses physico-chimiques et les réponses écotoxiques, c'est à dire de définir la relation entre l'évolution des quantités de polluants émis et la toxicité pour la batterie d'essais retenue. Les premiers essais de macération ont montré des teneurs en arsenic de 500 à 600 µg/l qui sont inférieures aux ordres de grandeur de toxicités aiguës vis-à-vis des organismes aquatiques obtenues dans la littérature (les signes de toxicité aiguë apparaissent à partir de 1 mg/L). Les conditions retenues pour réaliser les essais d'écotoxicité ont été choisies, dans un premier temps en fonction des résultats des analyses physico-chimiques des essais d'influence du pH, puis dans un deuxième temps, elles ont été définies en fonction des résultats des essais d'influence du potentiel redox décrits ci-dessus en retenant les conditions d'extraction optimales pour l'arsenic.

5.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Suite à l'analyse des données physico-chimiques obtenues avec l'essai d'influence du pH et l'essai d'influence du potentiel redox, et particulièrement des concentrations en arsenic, une première série d'essais d'écotoxicologie a été réalisée sur des éluats correspondant à trois éluats de l'essai d'influence du pH :

- 1) pH et Eh naturels (pH 2,4 et Eh env. 700 mV) ;
- 2) pH proche de la neutralité (pH env. 7), pour les deux sources d'OH⁻ ;
- 3) pH alcalin (pH env.12), pour les deux sources d'OH⁻

| | Eh attendu | pH attendu | Réactif basique | Agent réducteur | Ratio L/S |
|---|------------|------------|---|---|------------------------------|
| 1 | 700 mV | 2,4 | Pas d'ajout | Pas d'ajout | L/S 5 filtration à 0,45µm |
| 2 | 400 mV | 7 | Ca(OH) ₂ env. 0,22 mmol OH ⁻ /g sec | Pas d'ajout | |
| | | | NaOH env. 0,45 mmol OH ⁻ /g sec | Pas d'ajout | |
| 3 | 130 mV | 12 | Ca(OH) ₂ env. 1,0 mmol OH ⁻ /g sec | Pas d'ajout | |
| | | | NaOH env. 1,33 mmol OH ⁻ /g sec | Pas d'ajout | |
| 4 | 300 mV | 3 | Pas d'ajout | NaHSO ₃ env. 1,5 mmol/g sec | |
| 5 | 400 mV | 5 | NaOH env. 0,45 mmol OH ⁻ /g sec | NaHSO ₃ env. 0,13 mmol/g sec | |

Tabl 14 – Conditions d'obtention des éluats pour les essais d'écotoxicologie

L'éluat obtenu au pH naturel a servi de référence, les éluats à pH alcalin contiennent les concentrations en arsenic les plus élevées, et ceux obtenus à pH neutre présentent des teneurs en arsenic moyennes mais ne présenteront pas d'effets toxiques liés uniquement au pH. Les deux sources d'ions OH⁻ ont été retenues car, elles influencent

significativement les quantités d'arsenic extraites. Les conditions d'obtention des éluats pour les essais d'écotoxicologie sont résumées dans le tableau 14.

Une deuxième série a été réalisée sur des éluats correspondant à deux éluats de l'essai d'influence du potentiel redox :

- 4) pH naturel avec ajout d'agent réducteur
- 5) pH proche de la neutralité par ajout de soude avec ajout d'agent réducteur

Pour chaque éluat, on a vérifié au minimum le pH, le Eh et la concentration en arsenic de façon à s'assurer de la reproductibilité des expérimentations.

La batterie d'essais retenue pour évaluer l'écotoxicité de ces éluats a été la suivante :

- *Daphnia magna* 24h (toxicité aiguë vis-à-vis d'un crustacé),
- Microtox[®] 15 et 30 min (toxicité aiguë vis-à-vis d'une bactérie),
- *Pseudokirchneriella subcapitata* (toxicité chronique vis-à-vis d'une algue verte unicellulaire).

Pour répondre aux objectifs initiaux de calage des résultats avec les données physico-chimiques, l'ensemble des essais d'écotoxicologie a été réalisé sans ajustement du pH initial des éluats. Les résultats obtenus ont permis de déterminer les conditions à partir desquelles on obtient un abattement significatif de la toxicité vis-à-vis de l'environnement. Ils sont accompagnés de fiches synthétiques de présentation des protocoles expérimentaux.

Dans le cadre de cette étude sur des déchets solides, les essais d'écotoxicité ont été réalisés en soumettant des populations homogènes d'organismes à une gamme de dilutions de l'éluat fraîchement réalisé, puis à l'observation d'un critère de toxicité pour chacune des dilutions, par rapport à un témoin ou par rapport à l'état initial selon les essais.

Le résultat de chaque essai est exprimé sous forme de CE50_t (concentration effective inhibitrice pour 50% de la population), en pourcentage de dilution de l'éluat, puis transformé en Unités Toxiques pour en faciliter l'interprétation (UT = 100/CE50_t) car le nombre d'unités toxiques augmente avec la toxicité de l'éluat, alors que la valeur des CE50 est inversement proportionnelle à la toxicité.

5.1.1. Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna*

La Norme de référence est la norme NF EN ISO 6341, mai 1996 (indice de classement NF T90-301).

Daphnia magna (dite "Daphnie") est un crustacé d'eau douce planctonique, représentatif du zooplancton des eaux continentales, simultanément consommateur primaire de phytoplancton, et proie des poissons et autres consommateurs secondaires. C'est donc un organisme représentatif de la chaîne alimentaire des écosystèmes d'eau douces. L'essai d'inhibition de la mobilité de la Daphnie est largement utilisé, non seulement pour les dossiers de mise sur le marché des substances, mais aussi depuis les origines de l'établissement des règles de calcul de la redevance pollution que les industriels versent aux Agences de l'Eau.

Le principe de l'essai consiste à déterminer la concentration initiale (présente en début d'essai) qui, en 24 heures immobilise 50% des daphnies mises en expérimentation. C'est un essai de toxicité aiguë, statique (sans renouvellement) qui se déroule à l'obscurité à une température de 20 +/-2°C. Les organismes ne sont pas nourris pendant la durée de l'essai. Le milieu de dilution est le milieu normalisé (sans EDTA). L'essai est réalisé avec des organismes issus de l'élevage continu du laboratoire et âgés de moins de 24 heures.

Un essai préliminaire est réalisé en 24 heures et permet de définir l'intervalle de dilution qui permet de passer de 0% d'effet à 100% d'effet. Pour l'essai définitif, une gamme de 5 à 10 dilutions de l'éluat dans le milieu de référence est réalisée parallèlement à un témoin sans éluat. L'essai se déroule en tubes à essais, avec quatre répétitions de 5 daphnies par dilution et un volume total de 10 ml par tube à essai.

A la fin de la période d'essai (24 heures), on dénombre dans chaque tube à essai le nombre de daphnies mobiles. Les critères de validation de l'essai sont :

- la teneur en O₂ dissous mesurée dans le lot témoin en fin d'essai est ≥ 2 mg/L
- le pourcentage d'immobilisation observé dans les récipients témoins est $\leq 10\%$
- la CE50_{24h} du bichromate de potassium est comprise entre 0,6 et 1,7 mg/L

Pour chaque dilution de l'éluat, on calcule le pourcentage d'immobilisation par rapport au nombre initial de daphnies mises en expérimentation (habituellement 20). La CE50_{24h} est déterminée par la méthode statistique de Litchfield-Wilcoxon (méthode des probits). Elle est exprimée en pourcentage de dilution de l'éluat, puis convertie en Unités Toxiques (UT = 100 / CE50). La sensibilité de la souche du laboratoire est contrôlée par des essais réguliers avec le bichromate de potassium.

5.1.2. Détermination de l'inhibition de la croissance de l'algue d'eau douce *Pseudokirchneriella subcapitata* (ex. *Selenastrum capricornutum*)

La norme de référence est la norme NF T90-375 de décembre 1998.

Pseudokirchneriella subcapitata est une algue verte unicellulaire, présente dans le phytoplancton, et représentative de la chaîne alimentaire des écosystèmes d'eau douce. Sa multiplication rapide permet de réaliser un essai de toxicité chronique en 3 jours (plus de 4 divisions en 72 heures). L'essai d'inhibition de la croissance algale est réalisé depuis de nombreuses années pour les dossiers de mise sur le marché des substances, mais aussi dans le cadre d'études d'évaluation de l'impact des rejets industriels en milieu naturel.

Le principe de l'essai consiste à évaluer l'impact de l'éluat sur la croissance de cultures d'algues vertes unicellulaires. L'essai est réalisé avec un inoculum d'algues *Pseudokirchneriella subcapitata* (anciennement connue sous le nom de *Selenastrum capricornutum*) issu des cultures continues du laboratoire alors qu'elles sont en phase exponentielle de croissance. L'éluat est filtré à 0,45 µm de façon à éliminer les particules en suspension susceptibles d'adsorber les algues et de provoquer leur décantation, ainsi que d'éventuels protozoaires ou microorganismes pouvant interférer avec la croissance des algues. Le milieu de dilution est le milieu normalisé (avec 0,1 mg d'EDTA par litre de solution d'essai).

Pour l'essai définitif, une gamme d'au moins 5 dilutions de l'éluat dans le milieu de référence sera réalisée parallèlement à un témoin sans éluat (et à des témoins négatifs sans inoculum algal). L'essai se déroule en flacons contenant chacun 25 ml de solution d'essai, avec trois répétitions par dilution (six répétitions pour les témoins). L'essai est statique, sous agitation magnétique et sous éclairage constant, à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Pour cette étude, les mesures de concentration algale sont réalisées en fin d'essai, par comptage à la cellule de Malassez, au microscope optique. Les critères de validation de l'essai sont :

- il ne doit pas y avoir de développement algal dans les essais témoins négatifs
- la concentration cellulaire moyenne du lot témoin doit avoir été multipliée par un facteur supérieur à 32 en 72 heures

Les dénombrements des algues dans chaque répétition des lots d'essai sont effectuées en fin d'essai. On calcule ensuite, pour chaque dilution, le pourcentage moyen d'inhibition du taux de croissance à 72 heures par rapport au taux de croissance obtenu avec le lot témoin. La droite des pourcentages d'inhibition en fonction des dilutions permet de déterminer la $\text{CE}_{50_{72\text{h}}}$. La sensibilité de la souche de laboratoire est contrôlée par des essais réguliers avec le bichromate de potassium.

5.1.3. Détermination de l'inhibition de la luminescence de *Vibrio fischeri* (dit "essai Microtox®")

La norme de référence est la norme NF EN ISO 11348-3, février 1999 (indice de classement NF T90-320-3).

Vibrio fischeri est une bactérie marine et donc non représentative des espèces d'eau douce. Cependant cet essai est fréquemment retenu car il est un bon indicateur des perturbations éventuelles du fonctionnement des stations d'épuration biologiques. C'est aussi un des très rares essais d'écotoxicologie automatisé et répandu dans les industries pour la surveillance en continu des rejets ou même dans la surveillance des eaux destinées à la consommation humaine. Il est aussi utilisé sur le terrain pour des 'screenings' de sols pollués (soit après lixiviation des sols, soit directement sur les eaux de nappe).

Le principe de l'essai consiste à évaluer l'inhibition de la luminescence produite par des suspensions de *Vibrio fischeri* au contact d'une gamme de dilutions de l'éluat. Le critère d'essai est la diminution de la luminescence mesurée après 5, 15 et 30 minutes d'incubation par rapport à un témoin sans éluat. C'est un essai de toxicité aiguë, statique, qui se déroule à l'obscurité, à une température de 15°C . Le milieu de dilution est de l'eau distillée salée à 20 g NaCl / l. L'essai est réalisé avec des organismes lyophilisés du commerce conservés à -20°C . L'éluat est filtré à $0,45 \mu\text{m}$ de façon à éliminer les particules en suspension susceptibles d'adsorber les bactéries ou d'engendrer une turbidité qui perturberait les mesures de luminescence bactérienne. Une gamme de 8 dilutions de l'éluat dans le milieu de référence est réalisée parallèlement à deux témoins sans éluat. L'essai se déroule en tubes à essais à raison de 1 ml par tube. Les éluats sont salés à environ 20 g / l par ajout de NaCl le cas échéant. Les critères de validation de l'essai sont :

- la valeur de f_{kt} pour une incubation de 30 minutes est comprise entre 0,6 et 1,8 ;

- l'écart observé entre les déterminations effectuées en double ne doit pas dépasser 3% de leur moyenne ;
- les trois substances de référence provoquent une inhibition comprise entre 20% et 80% après un temps de contact de 30 minutes aux concentrations suivantes : 3,4 mg/L de 3,5-dichlorophénol, 2,2 mg/L de Zn^{++} (sous forme de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), 18,7 mg/L de Cr^{VI+} (sous forme de $K_2Cr_2O_7$).

La luminescence émise par la suspension bactérienne est mesurée dans chaque tube en début d'essai, puis 5, 15 et 30 minutes après introduction de la dilution correspondante de l'éluat.

On calcule ensuite f_{kt} le facteur de correction traduisant l'évolution de la luminescence (mesurée en unités relatives) dans les suspensions bactériennes témoins :

$$f_{kt} = I_{kt} / I_0 \quad \text{avec} \quad I_{kt} : \text{luminescence des témoins au temps } t \text{ (5, 15 ou 30 min)}$$

et I_0 : luminescence des témoins au temps zéro

Pour chaque dilution de l'éluat, on calcule les I_{ct} à l'aide de l'équation :

$$I_{ct} = I_0 \times f_{kt} \quad \text{avec} \quad f_{kt} : \text{moyenne des } f_{kt} \text{ obtenus pour les témoins}$$

I_0 : luminescence des suspensions au temps zéro
 I_{ct} : valeur corrigée de I_0 pour les tubes à essais, immédiatement avant l'ajout de la dilution

On calcule ensuite l'effet inhibiteur (H_t) de chaque dilution :

$$H_t = \frac{I_{ct} - I_{Tt}}{I_{ct}} \times 100$$

I_0 : luminescence de la suspension au temps zéro
 I_{Tt} : luminescence après un temps de contact donné
 I_{ct} : valeur corrigée de I_0 pour les cuves de mesure, immédiatement avant l'ajout de la dilution d'éluat

On évalue enfin la relation concentration / effet (Δ_t) pour chaque dilution :

$$\Delta_t = \frac{H_t}{100 - H_t}$$

Seules les valeurs de Δ_t comprises entre 10% et 90% sont utilisées pour le calcul de l'effet inhibiteur

La $CE50_t$ (en pourcentage de dilution de l'échantillon) est déterminée par une méthode de régression appropriée. Le résultat est ensuite converti en Unités Toxiques ($UT = 100 / CE50_t$). La sensibilité des souches commerciales est contrôlée par des essais réguliers avec du 3,5-dichlorophénol, du sulfate de zinc et du dichromate de potassium. Pour présenter les résultats de cette étude, on a retenu uniquement la $CE50_{30min}$ car la $CE50_{5min}$ est en général instable et peu répétable, et la $CE50_{15min}$ sensiblement égale à la $CE50_{30min}$.

5.2. RESULTATS

5.2.1 Essais à différents pH

Plus le pH est faible (tabl. 15), plus l'éluat présente de toxicité pour les trois organismes retenus pour les essais. Ce constat pourrait être expliqué par les concentrations globalement élevées en métaux toxiques dans l'éluat, mais doit être relativisé par la faible valeur du pH, incompatible avec la survie des organismes. Cette zone de pH permet une solubilisation efficace des métaux dont la toxicité pour les organismes est masquée (ou amplifiée) par le pH.

Pour les éluats réalisés à pH alcalin, la toxicité est plus élevée en présence de soude. Ceci, à pH équivalent, s'explique par la plus grande solubilisation de métaux toxiques avec la soude qu'avec la chaux. Un essai daphnie témoin à pH 12 réalisé avec une eau minérale et les deux bases retenues (soude et chaux) a donné une toxicité de 1,9 UT pour la chaux et de 1,7 UT pour la soude. Ce témoin confirme que l'augmentation de toxicité (2,8 UT pour la soude) est dû à la présence de métaux toxiques en concentrations supérieures, et non pas simplement au pH élevé.

A pH 7, l'éluat à la chaux est globalement plus toxique que l'éluat à la soude, ce qui peut être rapproché des concentrations légèrement plus élevées en plomb et nickel dans l'éluat à la chaux. La zone de pH neutre (de 5,5 à 8,5) est considérée comme favorable à la vie des organismes. A pH 7, on constate que certaines toxicités sont plus élevées qu'à pH 12. En particulier, les réponses obtenues avec la daphnie dans les deux cas, et avec l'algue pour l'éluat à la chaux sont significativement plus toxiques pour les éluats à pH 7 que pour ceux obtenus à pH 12. Dans les données disponibles, seules, les teneurs en zinc et nickel des éluats à pH 7 chaux pourraient expliquer ce phénomène.

| pH naturel (2,73) | | | |
|-------------------|----------------|--------------------------------|---------------|
| Métaux mg/L | Daphnie UT 24h | Microtox [®] UT 30min | Algues UT 72h |
| As | 8 742 | 819 | 833 |
| Pb | | | |
| Zn | | | |
| Al | | | |
| Cu | | | |
| Ni | | | |

| pH 7 Ca(OH) ₂ | | | | pH 7 NaOH | | | |
|--------------------------|----------------|--------------------------------|---------------|-------------|----------------|--------------------------------|---------------|
| Métaux mg/L | Daphnie UT 24h | Microtox [®] UT 30min | Algues UT 72h | Métaux mg/L | Daphnie UT 24h | Microtox [®] UT 30min | Algues UT 72h |
| As | 5,5 | 1,5 | 11,9 | As | 5,5 | 2,6 | 1,4 |
| Pb | | | | Pb | | | |
| Zn | | | | Zn | | | |
| Al | | | | Al | | | |
| Cu | | | | Cu | | | |
| Ni | | | | Ni | | | |

| pH 12 Ca(OH) ₂ | | | | pH 12 NaOH | | | |
|---------------------------|----------------|--------------------------------|---------------|-------------|----------------|--------------------------------|---------------|
| Métaux mg/L | Daphnie UT 24h | Microtox [®] UT 30min | Algues UT 72h | Métaux mg/L | Daphnie UT 24h | Microtox [®] UT 30min | Algues UT 72h |
| As | 1,9 | 4,3 | 1,3 | As | 2,8 | 8,3 | 1,5 |
| Pb | | | | Pb | | | |
| Zn | | | | Zn | | | |
| Al | | | | Al | | | |
| Cu | | | | Cu | | | |
| Ni | | | | Ni | | | |

Tabl 15 – Toxicités des éluats obtenus à pH 'naturel', pH7 et pH12.

On notera aussi qu'à une exception près (pH 7 chaux), l'essai algues est le moins sensible des trois essais. Ceci est probablement dû au fait que le milieu de dilution utilisé pour les algues contient de l'EDTA, un chélateur qui diminue la biodisponibilité des métaux, et donc leur toxicité. L'essai algues étant un essai chronique, le milieu utilisé doit être suffisamment complexe pour permettre non seulement la survie, mais

aussi la multiplication des cellules algales, ce qui impose la présence d'EDTA. Les milieux de dilution utilisés pour les essais de toxicité aiguë sont beaucoup plus pauvres et n'interfèrent pas avec les toxiques.

5.2.2. Essais d'influence du potentiel redox dans deux contextes de pH

Un des deux pH retenus est proche du pH naturel, l'autre est voisin de la neutralité. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 16.

| Essai 1 | | | Essai 2 | | |
|-------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-----------------------|------------------|
| pH 2.4 | | | pH 7 | | |
| Eh 700 mV | | | Eh 400 mV | | |
| Daphnie UT 24h | Microtox® UT 30min | Algues UT 72h | Daphnie UT 24h | Microtox® UT 30min | Algues UT 72h |
| 8 742 | 819 | 833 | 5,5 | 2,6 | 1,4 |

| Essai 4 | | | Essai 5 | | |
|-------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-----------------------|------------------|
| pH 3 | | | pH 5 | | |
| Eh 300 mV | | | Eh 400 mV | | |
| Daphnie UT 24h | Microtox® UT 30min | Algues UT 72h | Daphnie UT 24h | Microtox® UT 30min | Algues UT 72h |
| 4 740 | 257 | 980 | 3 734 | 285 | 667 |

Tabl 16 – Toxicités des éluats obtenus à différents potentiels redox

La figure 24 présente graphiquement les résultats obtenus, les triangles correspondant aux valeurs de Eh, les losanges aux essais Daphnies, les carrés aux essais Microtox et les ronds aux essais Algues. Pour ces différents symboles, les pleins correspondent aux éluats de l'essai d'influence du pH (points de « départ ») et les vides correspondent aux éluats de l'essai d'influence du potentiel redox (« final »). La flèche symbolise donc la conséquence de l'ajout de l'agent réducteur (représentée pour plus de lisibilité uniquement pour la variation de potentiel redox).

Ces résultats montrent qu'on se situe aux mêmes niveaux de toxicité que ceux obtenus avec l'éluat à pH naturel. Il apparaît donc que cette toxicité n'est pas du tout corrélée avec la disponibilité de l'Arsenic qui rappelons le varie en sens inverse (plus disponible après réduction à pH naturel et identique après réduction à pH neutre – 3.4.4 d)) Il apparaît ici que la toxicité des éluats est essentiellement contrôlée par le pH et donc maximale à pH naturel où la solubilisation des métaux est maximale. Ceci confirme donc que, pour ce déchet, la principale source de pollution concerne les métaux lourds présents en grandes quantités et mobilisables à cause du pH acide.

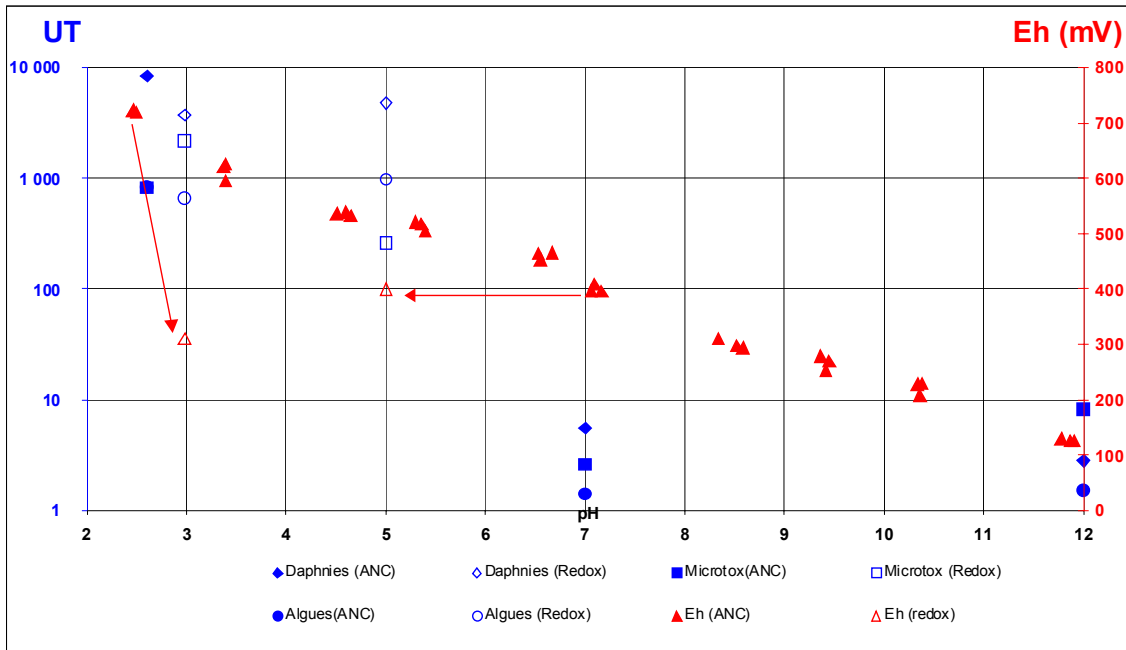


Fig. 24 – Toxicité des éluats pour une batterie de bio essais en fonction de leur pH et de leur potentiel redox

5.3. CONCLUSION

Les résultats obtenus à différents pH montrent que :

- plus le pH est faible, plus l'éluat présente de toxicité pour les trois organismes retenus pour les essais,
- pour les pH alcalins, la toxicité est plus élevée en présence de soude qu'en présence de chaux. Ceci, à pH équivalent et après vérification avec des témoins appropriés, s'explique par la plus grande solubilisation de métaux toxiques avec la soude qu'avec la chaux,
- à pH 7, l'éluat à la chaux est globalement plus toxique que l'éluat à la soude, ce qui est corrélé avec les concentrations légèrement plus élevées en plomb, et nickel dans l'éluat à la chaux,
- à pH 7, certaines toxicités sont plus élevées qu'à pH 12 (daphnie dans les deux cas, et algue pour l'éluat à la chaux). Avec les données disponibles, seules les teneurs en zinc et nickel des éluats à pH 7 chaux pourraient expliquer ce phénomène.

Les résultats des essais à différents potentiels redox montrent qu'on se situe aux mêmes niveaux de toxicité que ceux obtenus avec l'éluat à pH naturel. Pour les trois organismes d'essais, la toxicité n'est pas corrélée avec la disponibilité de l'Arsenic qui, rappelons-le, varie en sens inverse (plus disponible après réduction à pH naturel et identique après réduction à pH neutre – cf. 3.4.4 d). Il apparaît ici que la toxicité des éluats est essentiellement dépendante du pH, et donc maximale à pH naturel où la solubilisation des métaux est maximale, quelle que soit la concentration en métaux.

Il est important de rappeler que l'évaluation de la toxicité des mélanges est une problématique complexe. En effet, si les sensibilités des organismes aux différents

métaux toxiques pris individuellement sont relativement bien connues (et dépendent de la forme chimique des sels dissous), la toxicité des mélanges obéit à des lois telles que la synergie, l'antagonisme, l'additivité... Il est donc impossible de prévoir la toxicité d'un mélange de plusieurs substances, ou de définir l'éventuel rôle prépondérant d'une d'entre elle dans l'augmentation de la toxicité du mélange à partir d'un certain seuil. Des travaux existent pour certains métaux pris deux à deux, et des modèles sont en cours d'élaboration au sein d'équipes d'universitaires pour quelques molécules de synthèse en mélange, mais ces études sont loin d'être abouties.

6. Généralisation de l'approche

La généralisation de l'approche a été réalisée en concertation entre le BRGM, POLDEN et le LAEPSI/INSA de Lyon.

6. 1. DEMARCHE GLOBALE D'EVALUATION ENVIRONNEMENTALE

La démarche adoptée dans cette étude relève globalement de l'approche « écocompatibilité » développée par l'ADEME (2002) qui a défini une méthode globale d'évaluation pour déterminer, pour un scénario donné, d'usage ou de stockage d'un déchet, si les flux de polluants émis par ce déchet dans cette situation, sont compatibles avec les flux de polluants acceptables par les milieux récepteurs du site concerné. Cette méthode, décomposée en trois étapes, est schématisée sur la figure 25.

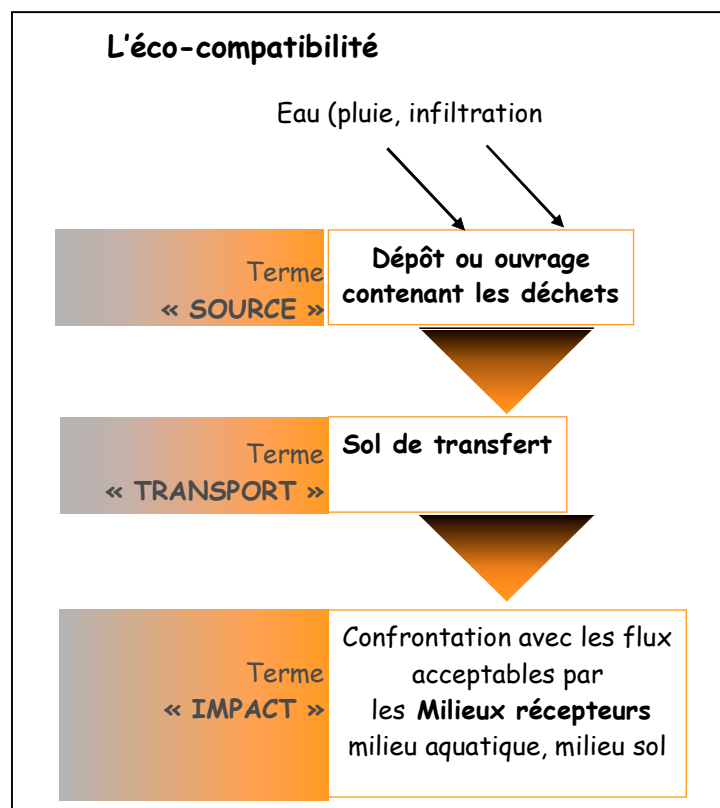


Fig. 25 - Schéma du principe d'écocompatibilité

Le terme source dépend du potentiel polluant intrinsèque du déchet et des conditions dans lequel il est placé. En ce qui concerne l'émission dans l'eau, le terme source est couvert par la caractérisation de base du comportement à la lixiviation qui fait l'objet de la norme européenne ENV 12920 (1997). Cette norme présente une méthodologie pour évaluer le comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées (scénarios de stockage ou d'utilisation).

Cette méthodologie itérative est décomposée en plusieurs étapes dont :

- 1) la description du déchet,

- 2) la description du scénario,
- 3) la détermination de l'influence des paramètres sur le comportement à la lixiviation,
- 4) la modélisation du comportement à la lixiviation,
- 5) la validation du modèle comportemental.

Pour le terme source, la présente étude s'est focalisée sur les étapes suivantes :

- la caractérisation intrinsèque du déchet : caractérisations chimique et minéralogique, essai de macération (étape 1),
- la détermination de l'influence de quelques facteurs de scénarios génériques : influences du pH, du cation associé et du potentiel redox à travers des essais spécifiques, influence de la force ionique et des facteurs biologiques à travers des études bibliographiques (étape 3),
- la modélisation du comportement via la modélisation géochimique (étape 4).

Les étapes de description de scénario, de validation du modèle comportemental, ainsi que l'étude des dynamiques de relargage n'ont pas été abordées dans le cadre de ce programme et correspondent donc à une suite logique de cette étude pour la caractérisation du terme source.

Cette étude est donc située très en amont de l'impact environnemental : elle se concentre essentiellement sur le terme source en conditions stationnaires et sur l'influence de facteurs sur la mobilité intrinsèque (et plus particulièrement la solubilisation de l'arsenic). Néanmoins, le terme impact a été abordé par l'appréciation de l'effet des facteurs influents sur l'impact biologique (espèces aquatiques – essais monospécifiques) à travers le programme écotoxicologique.

6.2. ANALYSE CRITIQUE ET GENERALISATION DES CARACTERISATIONS CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE

Le seul exemple des cendres de pyrites grillées, bien que traité de manière satisfaisante (résultats/temps passé) par l'approche minéralogique (adaptée⁴) développée pour cette étude, n'est pas suffisant pour aborder d'une manière généraliste l'approche d'un milieu contaminé par l'arsenic.

L'amélioration de la façon d'aborder le problème ainsi que l'approfondissement de la caractérisation du solide passent par des méthodes d'exploration minéralogiques fines ou encore des méthodes chimiques plus ou moins élaborées.

Concernant plus précisément l'arsenic, il est à noter également que la prise en compte des phénomènes biologiques passe par la détection des formes organiques de l'arsenic comme l'acide monométhylarsonique (MMAA) et l'acide diméthylarsinique (DMAA) qui sont les plus couramment rencontrées dans les sols et les sédiments. Ces phases sont primordiales par rapport au suivi de la mobilisation de l'arsenic par dissolution dans les conditions du milieu naturel.

⁴ Adaptation des méthodes mises en œuvre au budget et à la disponibilité des outils et leur coût.

Par la suite sont détaillées l'apport de la granulochimie, des méthodes d'extraction sélective, l'approche statistique ou encore l'apport d'outils de minéralogie sophistiqués.

6.2.1. Granulochimie et autres fractionnements

La granulochimie peut, par de simples corrélations interélémentaires, apporter des renseignements concernant la localisation des polluants recherchés. Il en est de même des tris basés sur la densité et la forme des minéraux (liqueurs denses, gig, élutriation..), leurs propriétés ferromagnétiques, paramagnétiques ou diamagnétiques qui auront pour objectif de concentrer les phases minérales porteuses d'anomalies. Toutes ces démarches de pré-concentration des anomalies permettent de préparer l'étude minéralogique qui se déroulera, sauf dans le cas de teneurs trop faibles (<500mg/kg) ou de faibles teneurs réparties de manière isotrope (<5%) de manière univoque, des outils les plus simples aux plus sophistiqués.

6.2.2. Extractions séquentielles

La méthode basée sur les extractions séquentielles a pour objectif, à partir de la destruction sélective et progressive des phases constituant un substrat solide, d'identifier les supports physiques contenant ou piégeant les éléments potentiellement polluants. Ces méthodes d'extraction séquentielles, essentiellement développées pour les sols, sont surtout utilisées pour les métaux lourds (Gupta et Chen, 1975; Tessier *et al.*, 1979, Young *et al.*, 1992), mais aussi en agriculture pour évaluer la biodisponibilité des nutriments tels que le phosphore.

Bien que dans le principe l'extraction sélective soit séduisante, les méthodes sont moyennement fiables, et une étape d'extraction peut ne pas être sans conséquence sur les autres phases non ciblées. Cependant, la méthode permet de fournir des appréciations qualitatives à semi-quantitatives sur les différents constituants des substrats pollués à contenir des polluants et de spéculer en fonction de la liaison existant avec le solide sur la probabilité d'une libération de la substance pénalisante en fonction des sollicitations physico-chimiques.

D'après les travaux précédemment cités, cinq types d'associations sont couramment évalués : les ions et/ou complexes échangeables; les ions et/ou complexes associés avec les carbonates; les ions et/ou complexes associés avec les oxydes métalliques; les ions et/ou complexes associés avec la matière organique; et enfin les ions et/ou complexes associés avec la fraction non soluble. Les tableaux 17 et 18 donnent respectivement une vue synthétique des différentes méthodes mise en œuvre pour les extractions sélectives versus les types de composés soumis à attaque, et une application pour étudier la comportement de As et P dans les zones humides du lac Yangepub en Australie (Linge, 2002).

A ces méthodes d'extraction sélectives doivent être associées des méthodes analytiques performantes comme la technique des hydrures par exemple (Montperrus *et al.*, 2002).

Comportement environnemental de cendres de pyrite grillées

| Water soluble | Exchangeable | Carbonates | Manganese oxides | Amorphous iron oxides | Crystalline iron oxides | Organic fraction | Residual fraction | Reference |
|---------------|--|--|---|--|--|--|--|-------------------------------------|
| | 1. MgCl ₂ (1M), pH 7, 1 hr | 2. NaOAc buffer (1M), pH 5, 5 hrs | <-----> | 3. NH ₂ OH.HCl (0.04M) in HOAc (25% v/v) 96°C, 6 hrs | -----> | 4. H ₂ O ₂ , HNO ₃ , NH ₄ OAc sequence, 85°C | 5. HF-HClO ₄ digestion | Tessier <i>et al.</i> , 1979 |
| | 1. NH ₄ OAc (1M), pH 7, 2 hrs | 2. NaOAc buffer (1M), pH 5, 5 hrs | <-----> | 3. NH ₂ OH.HCl (0.1M) with HNO ₃ (0.1M), 2, 12 hrs | 4. (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0.2M) H ₂ C ₂ O ₄ (0.2M), pH 3, 4 hrs | 5. H ₂ O ₂ , HNO ₃ , NH ₄ OAc sequence, 85°C | 6. HNO ₃ , 120°C | Recke and Forstner, 1986 |
| | 1. Mg(NO ₃) ₂ (1M), pH 7, 2 hrs | | 3. NH ₂ OH.HCl (0.1M) with HNO ₃ (0.1M), pH 2, 30 min | 4. (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0.2M) H ₂ C ₂ O ₄ (0.2M), pH 3, 4 hrs in dark | 5. #4 with ascorbic acid (0.1M), boiling water bath, 30 min | 2. NaOCl (0.7M), pH 8.5, boiling water bath, 30 min, repeat | 6. HF, HNO ₃ , HCl digestion | Shuman and Hargrove, 1985 |
| | 1. Mg(NO ₃) ₂ (1M), pH 7, 2 hrs | | 3. NH ₂ OH.HCl (0.1M) with HNO ₃ (0.1M), pH 2, 30 min | 4. (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0.2M) H ₂ C ₂ O ₄ (0.2M), pH 3, 4 hrs in dark | 5. #4 with ascorbic acid (0.1M), boiling water bath, 30 min | 2. NaOCl (0.7M), pH 8.5, boiling water bath, 30 min, repeat | | Shuman, 1985 |
| 1. DI wash | 1. KNO ₃ (1M), pH adjusted to that of soil solution, 1 hr | 2. NaOAc buffer (1M), pH 5, 5 hrs | <-----> | 3. NH ₂ OH.HCl (0.04M) in HOAc (25% v/v) 96°C, 6 hrs | -----> | 4. H ₂ O ₂ , HNO ₃ , NH ₄ OAc sequence, 85°C | 5. HF-HClO ₄ digestion | Yong <i>et al.</i> , 1993 |
| | 1. NH ₄ OAc (1M), pH 7, 1 hr | 2a. HNO ₃ (conc) (to remove only) | | 2b. NH ₂ OH.HCl (0.1M) in HNO ₃ (0.01M), 1 hr | 4. Na ₂ S ₂ O ₄ (0.2 g), Na-citrate (2.0 g), 1 hr, DI wash x2, (1M), pH 2.5 | 3. H ₂ O ₂ (30%), NH ₄ OAc (1M), pH 2.5 | | van Eck, 1982 |
| | 1. MgCl ₂ (1M), pH 7, 30 min | 2. NaOAc buffer (1M), pH 5, 5 hrs | 3. NH ₂ OH.HCl (0.1M) with HNO ₃ (0.1M), 30 min | <-----> | 4. NH ₂ OH.HCl (0.04M) in HOAc (25% v/v) 96°C, 6 hrs | 5. H ₂ O ₂ , HNO ₃ , NH ₄ OAc sequence, 85°C | | Belzile <i>et al.</i> , 1989b |
| | 1. Mg(NO ₃) ₂ (1M), pH 7, 1 hr | 2. NaOAc buffer (1M), pH 5, 5 hrs | 3. NH ₂ OH.HCl (0.1M) with HNO ₃ (0.01M), 30 min | <-----> | 5. NH ₂ OH.HCl (0.04M) in HOAc (25% v/v) 95°C, 6 hrs | 4. H ₂ O ₂ , HNO ₃ , NH ₄ OAc sequence, 85°C | | Allen and Unger, 1986 |
| | 1. NH ₄ NO ₃ (1M), pH 8 | 4. NaOAc buffer (1M), pH 5 | <-----> | 3. NH ₂ OH.HCl (1M) in HOAc (1M), pH 6 | 5. NH ₂ OH.HCl (1M), pH 3 (adjusted with HOAc) | | 6. 4:10 HF:aqua regia, in microwave oven | van der Mierwe <i>et al.</i> , 1994 |

Tabl. 17 -Exemple de schéma d'extraction pour les métaux en trace, d'après Linge (2002)

| Step | Target Phase | Extraction Conditions |
|-----------|-------------------------|---|
| I (Diss) | Dissolved | DI water, centrifuged within 5 minutes to minimise desorption |
| II (IE) | Exchangeable | MgCl ₂ (1M), pH 7, 2 hours, continually shaken |
| III (Org) | Organic fraction | NaOCl (~0.7M), pH 8.5, boiling water bath, 30 minutes |
| IV (Carb) | Carbonates | NaOAc buffer (1M), pH 5, 5 hours, continually shaken |
| V (AmFe) | Amorphous iron oxides | NH ₂ OH.HCl (0.25M), HCl (0.25M), shaken in a water bath at 50°C for 30 minutes (Ratek SWB20 shaking waterbath) |
| VI (XFe) | Crystalline iron oxides | (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0.2M), H ₂ C ₂ O ₄ (0.2M) and ascorbic acid (0.1M) boiling water bath, 30 minutes |
| VII (Ap) | Apatite fraction | HCl (1M), 16 hours, continually shaken |

Tabl. 18 – Exemple de protocole d'extraction sélective pour étudier la comportement de As et P dans les zones humides du lac Yangepub en Australie (Linge, 2002).

6.2.3. Approche statistique

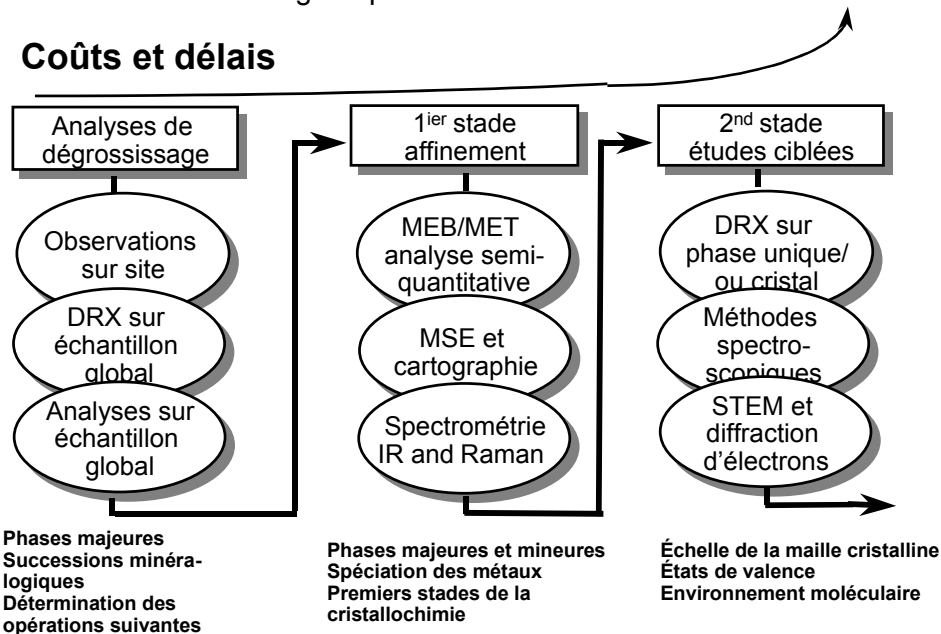
Une méthode, simple à mettre en œuvre, et riche d'enseignement a, pour nécessaire pré-requis, une bonne connaissance de la géochimie. Elle se base sur les contrastes chimiques existants dans les sols pollués comme dans les déchets : affinités entre éléments, associations réglées par la distribution des minéraux (i.e. le zircon concentre le zirconium mais aussi à une échelle moindre l'hafnium et le thorium). Ainsi, contrairement aux mesures que l'on souhaite "universelles" sur la prise d'un échantillon représentatif (problématique de l'échantillonnage unique pour un déchet), dans le cas de l'approche géostatistique c'est la variabilité (donc un mauvais échantillonnage relatif) qui sera nécessaire pour trouver des tendances, à base de corrélations pluridimensionnelles.

Cette recherche de corrélations ou d'anti-corrélations dans l'espace des analyses (n dimensions) qui peuvent être combinées (chimiques, minéralogiques, physiques), à condition d'être quantifiées (de manière absolue ou relative) et additives, permet de cerner le comportement chimique des éléments et de localiser indirectement leur support physique. Par exemple une association Al, Ti, Tl, Rb, B, Li dans un milieu minéral, signe la présence de micas porteurs d'anomalies en thallium; une anti-corrélation Ti, Sn dans une phase minérale une substitution intra-cristalline au niveau d'un oxyde [(Ti,Sn)O₂] TiO₂↔SnO₂].

Cette analyse dans un espace vectoriel à n dimensions peut être fait par des outils d'analyses statistiques telle l'Analyse en Composantes Principales (ACP) ou la Classification Ascendante Hiérarchisée (CAH) si la population est trop hétérogène. D'autres méthodes d'approche par statistique multivariée existent mais sont moins utilisées ou moins robustes.

6.2.4. Techniques minéralogiques fines

Les techniques minéralogiques utilisées lors des phases de dégrossissage des études et lors des phases d'affinement (fig. 26) auront pour objectif soit de résoudre les problèmes posés, soit de préparer la mise en place de techniques plus sophistiquées qui ne sont mises en œuvre que dans quelques laboratoires spécialisés. Plus performantes elles permettront de passer de l'échelle de quelques microns, à l'échelle d'un groupe d'atome, à l'échelle de l'atome et son environnement électronique. C'est le cas de la majorité des techniques spectroscopiques, techniques basées sur l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière.



Clés : DRX, diffraction des rayons X; MEB, microscope électronique à balayage; MET, microscope électronique à transmission; STEM, "scanning transmission electronic microscope".

Fig. 26 – Phasage théorique de la démarche minéralogique applicable à un déchet ou un sol pollué.

Ces dernières, pouvant être évoquées selon 56 acronymes (Calas *et al.*, 1998) en fonction de la gamme énergétique utilisée et des phénomènes physiques mis en jeu, seront brièvement présentées dans le tableau 19 résumant les sept les plus utilisées et les plus pertinentes pour le problème de l'arsenic. Chacune couvre une gamme énergétique du spectre des ondes électromagnétiques et fait intervenir des phénomènes d'absorption de rayonnements divers (radiation gamma, radiation X, UV-visible, infrarouge, micro-ondes et fréquences radio). Ces phénomènes d'absorption sont liés à des transitions nucléaires (spectroscopie Mössbauer) et électroniques (EXAFS, XANES et spectroscopie optique), des vibrations moléculaires (spectroscopies infrarouge et Raman), ainsi qu'à des résonances magnétiques électroniques (RPE) et nucléaires (RMN).

Ces techniques sont chimiquement sélectives et permettent d'accéder à l'environnement moléculaire de l'élément étudié (degré d'oxydation, nature du site, géométrie et symétrie de ce site), et ce, indépendamment du degré d'organisation (amorphe, cristallin) de la matrice dans laquelle il se trouve. Cependant, chacune a sa spécificité (Hawthorne, 1998) qu'il convient de prendre en considération en fonction de

l'information cristallochimique recherchée. Les outils spectroscopiques sont également bien adaptés à l'étude des systèmes dilués puisqu'elles présentent généralement des sensibilités supérieures aux techniques classiques de la minéralogie que sont la DRX, la MSE, le MEB et le MET. Cependant, il est généralement délicat d'utiliser les premières techniques seules, sans avoir au préalable caractérisé chimiquement le système étudié à l'aide des secondes.

| | |
|--|---|
| Mössbauer Spectrométrie | Fe*, Sn, Dy*, Tm, Eu*, Sb*, Au. Etats de Valences, Occupation des Sites, Ordre et Désordre Local, Structures Magnétiques. |
| EXAFS/XANES (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure/ X-ray Absorption Near Edge Structure</i>) | Pas les éléments légers. Structures Locales, <u>Etats d'Oxydation, Distances Interatomiques, Espèces Diluées, Informations sur les liaisons</u> |
| Spectroscopie optique (Visible et UV) | TiIII, VIII-IV, CrIII-VI, MnII-III, FeII-III, <u>AsIII-V</u> , Co, Ni, CuO-II, Al-OH, OH. |
| Spectroscopie Infrarouge et Raman. | <u>AsO₄⁽⁻³⁾</u> , PO ₄ ⁽⁻³⁾ , SO ₄ ⁽⁻²⁾ , OH ⁽⁻¹⁾ , H ₂ O, CO ₃ ⁽⁻²⁾ , Clays, Cristallinité, Polymorphes,.... |
| Résonance Paramagnétique Electronique | Occupation de sites, Distorsion, Etats d'Oxydation, Structure des Verres, Défauts du réseau dû à la radiation |
| Résonance Nucléaire Magnétique | Si*, Al, P, ¹ H, ² H, Pb, Hg*, Zn*, Cs, O*, Structure, Verres, Echanges d'Ions, Effets de l'Altération commençante. |

Tabl. 19 - Synthèse des domaines d'application des principales méthodes spectrométriques.

6.2.5. Conclusion

Ainsi, la meilleure approche méthodologique pour la caractérisation d'échantillons solides et plus particulièrement de déchets consiste à combiner les différents outils analytiques selon une chronologie plus ou moins rigoureuse en démarrant par les techniques classiques pour s'orienter, si les résultats obtenus sont insuffisants, vers des techniques de plus en plus spécifiques. Cette approche couplée a déjà été appliquée avec succès à l'étude des mécanismes de piégeage de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des résidus miniers et des sols contaminés (Foster *et al.*, 1998; Morin *et al.*, 1999) et est parfaitement transposable au domaine des déchets et de la stabilisation.

6.3. ANALYSE CRITIQUE ET GENERALISATION DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE D'EVALUATION ENVIRONNEMENTALE

Dans ce paragraphe, nous nous efforçons d'analyser la démarche expérimentale menée par l'INSA de Lyon, à savoir les essais de lixiviation. Cette étape d'analyse critique est nécessaire pour proposer une démarche optimisée d'évaluation du comportement environnemental applicable aux déchets arséniés.

6.3.1 Essais d'écotoxicologie

En ce qui concerne les essais écotoxicologiques, ils font l'objet de normes d'application (*Daphnia magna* NF EN ISO 6341, *Luminescence bactérienne* NF EN ISO 11 348-3, *croissance algale* ISO 86 92).

La question qui se pose ici est donc celle du domaine d'application. Les essais mis en œuvre dans cette étude concernent les eaux. Le principal obstacle à la généralisation, à savoir celui de la préparation de la matrice objet des essais, est donc ici simplifié puisqu'il s'agit d'une des étapes de lixiviation discutée ci-après. Le problème sera plus ardu quand on aura à évaluer l'impact de ces déchets (traités ou en l'état) sur des organismes terrestres avec les problèmes d'hétérogénéité du mélange.

Les problèmes restants concernant le domaine d'application des essais d'écotoxicologie sur des éluats de déchets sont généraux et récurrents. Il s'agit essentiellement du choix du niveau de filtration des éluats qui éliminent ou conservent les colloïdes dans le milieu testé et des pH des éluats qui, inférieurs à 5,5 ou supérieurs à 8,5 sont par nature toxiques pour les organismes vivants. Dans ces situations, l'ajustement du pH pour le rendre compatible avec la survie des organismes peut être envisagé, bien que cet ajustement par lui-même puisse modifier la nature des équilibres chimiques et la biodisponibilité des polluants. Contrairement aux cas auxquels on est confrontés avec les déchets stabilisés par liants hydrauliques, nous avons à faire ici à des éluats très acides. C'est pourquoi, lors des expérimentations, on a tenté, à l'aide de témoins positifs (eau déminéralisée au pH ajusté à l'aide des deux types de réactifs), de différencier la toxicité due au pH, de la toxicité explicable par la présence de contaminants chimiques dans les éluats.

La préparation des échantillons liquides (filtration, ajustement éventuel du pH, conservation,...) fait actuellement l'objet des travaux du GT7 du CENTC292 (groupe miroir français T95E). Ce projet de norme (prEN 14735 – Preparation of waste samples for ecotoxicity tests) est actuellement à l'état d'enquête CEN (clôture décembre 2003). Dans l'attente de la version définitive de cette norme, dans le cadre de ce programme, nous nous sommes référés aux consignes techniques de la version provisoire de juin 2003. Conformément à ce document, le pH n'est pas corrigé et une filtration à 0,45 µm est mise en œuvre sur les éluats testés.

6.3.2 Essais de lixiviation

La partie analytique étant abordée dans le chapitre précédent, nous nous focalisons ici sur la mise en œuvre expérimentale et sur l'interprétation des essais de lixiviation.

a) Mise en œuvre expérimentale

Un certain nombre de précautions ont été prises dans le cadre de ce programme dont notamment :

- les différents essais de lixiviation mis en œuvre au laboratoire POLDEN ont été effectués en triplicat de manière à étudier la répétabilité et la fiabilité des résultats obtenus, ce qui nous a notamment permis de vérifier l'applicabilité du projet de norme prCEN/TS 14429 sur ce type de déchet (pH naturel extrêmement bas et potentiel redox naturel élevé).

- tous les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte : toutes les opérations d'ouverture et de fermeture des flacons contenant le déchet en contact avec une solution ont été réalisées dans une enceinte fermée équipée de gants et maintenue sous azote sur la plate forme EEDEMS. Ces précautions ont été prises de façon à éviter le contact du déchet et des solutions en contact avec l'oxygène et le dioxyde de carbone présents dans l'air pour s'affranchir des phénomènes d'oxydation dû au contact de l'air et de carbonatation. Seule l'eau déminéralisée n'a pas été dégazée.

b) Ratio Liquide / Solide

Nous avons choisi de réaliser les essais au même ratio Liquide / Solide pour les raisons évoquées dans le paragraphe 3.2.1, dont notamment les conditions d'atteinte de l'équilibre et l'interprétation globale des essais (l'interprétation de l'essai d'influence du potentiel redox est indissociable de celle de l'essai d'influence du pH)

Concernant la valeur de ce ratio L/S, bien que ce paramètre ne soit pas théoriquement déterminant, il peut jouer un rôle indirect, et le compromis n'amène pas au même choix selon la nature des essais. La valeur typiquement utilisée pour l'essai de macération étant 1 ml/g et celle préconisée dans le projet de norme prCEN/TS 14429 étant 10 ml/g, nous avons donc arbitrairement choisi, dans le cadre de ce programme, une valeur intermédiaire : 5 ml/g.

c) Temps d'équilibre

Le temps nécessaire pour atteindre les conditions stationnaires à ce ratio L/S a été estimé lors de l'essai de macération par les mesures à différents temps de contact du pH et de la conductivité jusqu'à stabilisation de ces deux paramètres.

Pour confirmer cette évaluation, il aurait été intéressant d'analyser les différents éluats obtenus aux différents temps de contact en éléments considérés pour en vérifier la stabilisation de leurs concentrations également. Or devant l'impossibilité d'effectuer les analyses simultanément et les éléments considérés étant nombreux, nous avons considéré que le suivi de paramètres globaux tels que le pH et la conductivité était suffisant pour estimer le temps d'équilibre.

En outre, il faut noter que dans tout le programme, nous avons fait l'hypothèse que ce temps d'équilibre était le même quelques soient les réactifs ajoutés, tant que le ratio L/S était conservé. Pour vérifier cette hypothèse, le seul moyen aurait été d'effectuer des études cinétiques (via des essais de macération) avec chacun des réactifs aux différentes concentrations, ce qui aurait représenté un programme expérimental trop important pour cette étude.

d) Réactif de l'essai d'influence du potentiel redox

En ce qui concerne l'essai d'influence du potentiel redox, nous avons fait le choix d'utiliser un réactif chimique pour faire évoluer le potentiel. Les réactifs chimiques présentent le risque de générer des biais et jouer d'autres rôles que ceux pour quoi ils ont été choisis (pouvoir complexant par exemple), même si ces réactifs sont volontairement choisis pour leur non influence (*a priori*) sur la solubilisation des éléments suivis.

Une alternative consisterait à utiliser du H₂ comme agent réducteur, mais ces manipulations requièrent un dispositif expérimental sophistiqué et coûteux qui n'a pu être envisagé dans le cadre de cette étude. Nous avons préféré à ce stade utiliser un réactif déjà largement éprouvé dans le cadre des procédures sur la disponibilité des polluants dans les sols selon les phases qui les contiennent (procédure dite de Tessier *et al.*, 1979).

6.3.3 Limites du domaine de validité

Concernant le domaine de validité des essais effectués, on note que ces méthodes ont été conçues pour des composés minéraux inorganiques, et non pour des déchets contenant des composants organiques ce qui pourrait être le cas d'autres matrices contenant de l'arsenic (des sols notamment).

L'essai d'influence du potentiel redox, tel que mis en œuvre dans ce programme, n'est interprétable que s'il est associé à l'essai d'influence du pH effectué dans les mêmes conditions, et peut ainsi être appliqué *a priori* à tous types de déchets arséniés.

La conduite de l'essai d'influence du pH (et donc l'essai d'influence du potentiel redox) dépend donc fortement de la matrice (pour une matrice calcaire, l'attaque s'effectue avec de l'acide et l'arsenic est alors contrôlé par son association avec le calcium mis en solution suite à cette neutralisation et donc indirectement avec le pH).

6.3.4 Proposition d'un protocole complet d'évaluation du comportement environnemental

Compte tenu de l'analyse critique formulée ci-dessus, quelques suggestions permettant d'optimiser la démarche peuvent être émises.

Si on se place avec les mêmes objectifs fixés au départ de se focaliser sur le terme source en conditions stationnaires, une optimisation de la démarche peut être proposée à travers :

- la réalisation d'un essai visant à déterminer l'influence du ratio L/S pour compléter la caractérisation du matériau,
- la réalisation d'essais cinétiques (de macération) supplémentaires avec les quantités maximales des différents réactifs utilisés pour déterminer les cinétiques d'atteinte de l'équilibre de ces nouveaux systèmes et vérifier que l'action du réactif utilisé est totale pendant le temps de contact choisi
- la réalisation de l'essai d'influence du potentiel redox sur des grandes gammes de potentiel (oxydant et réducteur) et de pH (acide, neutre, basique),
- la réalisation de l'essai d'influence du potentiel redox à l'aide des agents gazeux O₂ et H₂ (selon les gammes nécessaires) pour éviter les « effets secondaires » des réactifs chimiques.

Si on se place maintenant dans un objectif d'évaluation du comportement environnemental dans un scénario donné (étude du terme source selon la méthodologie ENV 12 920), il apparaît nécessaire de rajouter au minimum :

- un essai au laboratoire visant à déterminer la dynamique de relargage des polluants, en intégrant l'étude de l'hydrodynamique du matériau en place et le cas

échéant des conditions spéciales d'exposition (en particulier alternance saturé/insaturé et contact avec l'atmosphère)

- un ou plusieurs essais visant à déterminer l'influence des paramètres du scénario jugés pertinents (en supplément du pH, du ratio L/S et du potentiel redox),
- un essai à l'échelle pilote pour valider le modèle comportemental proposé.

6.4. GENERALISATION ET ANALYSE CRITIQUE DE LA MODELISATION GEOCHIMIQUE

La modélisation géochimique est une étape de la caractérisation du terme source et a comme objectifs de :

- comprendre des mécanismes physico-chimiques régissant le comportement du solide au contact avec une solution aqueuse ;
- valider et/ou apporter des informations complémentaires à l'analyse minéralogique et de spéciation du solide ;
- constituer un outil de simulation et prévision du comportement du solide dans différentes conditions environnementales.

La méthodologie proposée dans le cadre de cette étude s'articule autour de trois étapes principales : 1) choix d'un outil de calcul et d'une base de données appropriés ; 2) modélisation du comportement en conditions de laboratoire (calage du modèle) ; 3) simulation du comportement en conditions environnementales.

6.4.1. Choix d'un outil de calcul et d'une base de données appropriés

Le choix de l'outil de calcul (logiciel) est imposé par la complexité du système réel étudié et par les modèles physico-chimiques utilisés. Le logiciel Phreeqc a été utilisé pour cette étude car il est basé sur un ensemble de modèles décrivant plusieurs phénomènes physico-chimiques parmi lesquels nous avons retenu pour le système étudié :

- des réactions en phase aqueuse (acido-basiques, complexation, redox)
- des réactions à l'interface solide/liquide (précipitation, adsorption par complexation de surface)
- équilibres gaz/solution
- réactions lentes (modèles cinétiques)
- modèle d'activité (Davies) pour des forces ioniques faibles en accord avec la salinité des lixiviats.

Le choix de la base de données est un problème fondamental récurrent dans la plupart des études géochimiques. En effet, disposer de la base de données adéquate suppose que celle-ci soit 1) complète, c'est-à-dire qu'elle contienne les informations (notamment en termes de constantes d'équilibre) concernant toutes les phases solides, les espèces aqueuses, les gaz et éventuellement les complexes de surface connus dans le système chimique considéré, 2) qu'elle soit cohérente et 3) compatible avec le code de calcul géochimique utilisé. Plusieurs bases de données existent et sont en libre accès, les principales sont utilisables par le code de calcul Phreeqc. Parmi celles-ci, la base de données LInl.dat est une retranscription de la base 'thermo.com.V8.R6.230',

préparée par J. Johnson au Lawrence Livermore National Laboratory, et très largement utilisée par la communauté des spécialistes de la géochimie. De plus, lorsque cela s'avère nécessaire, des travaux bibliographiques peuvent permettre d'introduire des données supplémentaires sélectionnées de façon critique.

Limites du logiciel et de la base de données

Parmi les limites du logiciel Phreeqc, nous citons ici celles ayant un impact sur cette étude. Le logiciel ne permet pas :

- la prise en compte des forces ioniques élevées, telles que l'ajout d'un réactif exogène (comme par exemple la soude) peut créer ;
- le découplage des couples redox afin de concevoir des modèles déséquilibrés du point de vue redox, ce qui est le plus souvent le cas des systèmes réels.

La base de donnée utilisée (LInl.dat) est déficitaire en :

- phases solides type hydroxydes des métaux lourds et leurs formes allotropiques (particulièrement les phases amorphes) ;
- modèles cinétiques de dissolution de phases solides.

6.4.2. Modélisation du comportement en conditions de laboratoire

Les essais de lixiviation fournissent des renseignements (en termes de pH, Eh, composition des lixiviats) qui sont corroborés par les résultats des investigations minéralogiques et de spéciation du solide. Des informations complémentaires sont obtenues quant à la réactivité du matériau, au moins à l'échelle du temps du laboratoire.

La modélisation en conditions de laboratoire comprend les étapes suivantes :

- la définition d'un assemblage minéralogique modèle basé sur les résultats des investigations minéralogiques en termes de nature et quantités de phases solides (reconstitution modale du solide) et le comportement dans de l'eau déminéralisée : pH, Eh, composition du lixiviat pour un L/S donné et un temps de contact fixé,
- la simulation des essais de lixiviation pour différents pH des lixiviats, la validation et/ou ajustement du modèle minéralogique pour la prise en compte de l'influence du pH sur la solubilisation du matériau,
- la simulation de l'influence du potentiel redox, la validation et/ou ajustement du modèle pour la prise en compte de l'influence du potentiel redox.

Par rapport aux résultats expérimentaux de caractérisation chimique, minéralogique et de comportement à la lixiviation, la modélisation du comportement en conditions de laboratoire permet de :

- proposer des phases néoformées au contact avec des lixiviants de diverses compositions;
- simuler les propriétés de tampon acido-basique du solide ;
- rendre compte de la stabilité du matériau face aux agents oxydants ou réducteurs
- mettre en évidence la dynamique des réactions chimiques, identifier les processus lents ;

Limites de la modélisation du comportement en conditions de laboratoire

L'objectif des travaux de modélisation n'est pas de reproduire exactement les données analytiques obtenues à partir des expériences menées au laboratoire. En revanche, le modèle est considéré valide lorsque les mécanismes majeurs qui ont été identifiés et les caractéristiques intrinsèques qui ont été déterminées permettent de retrouver les tendances comportementales du système soumis aux diverses contraintes expérimentales. De plus, le nombre de paramètres à ajuster au cours des simulations doit être minimisé.

La principale limitation concerne le domaine de validité des résultats des simulations. Ce n'est pas une limite intrinsèque au modèle mais aux connaissances acquises par voie expérimentale et utilisées pour la mise au point du modèle. Autrement dit, le modèle est valable pour une échelle de temps et pour des échantillons ayant des propriétés physiques et composition (granulométrie, homogénéité) comparables aux échantillons utilisés dans les expérimentations.

D'autres limites, dues aux manques de connaissances concernant la stabilité et la métastabilité thermodynamique des systèmes liquide/solide, se traduisent par un choix quelque peu arbitraire de certaines phases solides (nature et quantités) pouvant se dissoudre ou précipiter. Seules des données expérimentales (caractérisation des phases néo-formées, études cinétiques) peuvent lever ces incertitudes.

Dans le cas concret de cette étude, un seul modèle (avec des paramètres issus de la littérature) a été testé pour l'adsorption de l'As sur les hydroxydes de fer. Ce modèle mériterait d'être approfondi.

6.4.3. Simulation du comportement en conditions environnementales

L'objectif de cette partie est d'évaluer le devenir du déchet dans divers contextes environnementaux, sans pour autant préciser des scénarios concrets. Les principaux paramètres déterminant la réactivité du matériau sont pris en compte, tels que le pH, Eh, le contact avec des gaz réactifs.

Dans le cas de cette étude, le matériau est placé dans un contexte d'évolution à long, voire très long terme, ce qui signifie un état de maturation très avancé. Les états de maturation atteints sont fonction des contraintes imposées en termes de pH, Eh, O₂ et de régime hydrique (en terme de rapport L/S); ils déterminent le potentiel de mobilisation des polluants.

Limites de la simulation du comportement en conditions environnementales

Les résultats sont à considérer avec discernement car :

- les conditions environnementales spécifiées sont simplifiées, notamment en termes d'écoulement de la solution lixivante et de transport des éléments dissous ;
- les résultats des simulations, concernant le devenir des polluants, n'ont pu être validés par des données expérimentales ou d'observation sur le terrain.

Le premier point signifie que le système solide-liquide est considéré fermé aux échanges avec l'environnement. C'est-à-dire qu'il n'y a pas de renouvellement du

lixivié, mais qu'un stock d'eau reste en contact avec le déchet pendant toute la période envisagée. Cette simplification n'a pas d'application directe à un cas concret, mais elle permet de dégager les grandes tendances d'évolution du système. L'étape suivante serait d'introduire les notions d'écoulement et de transport, compte tenu du fait que de nouveaux modèles, paramètres et caractérisations sont nécessaires pour inclure de nouveaux mécanismes réactionnels. Il s'agit, *a priori*, de lois cinétiques de dissolution et/ou de précipitations supplémentaires, de paramètres de transport (diffusion et dispersion), de modèles de calcul de coefficients d'activité adaptés aux forces ioniques élevées, de compositions chimiques réelles dans les eaux naturelles pouvant entrer en contact avec le déchet, etc.

6.4.4. Généralisation

La méthodologie proposée peut être généralisée à d'autres types de déchets de *nature minérale et en absence de processus biologiques*.

La spécificité des matériaux étudiés est à prendre en compte à plusieurs niveaux :

- le choix de la base de données appropriée ;
- le choix des modèles physico-chimiques et du logiciel pour la prise en compte des processus physico-chimiques caractéristiques au matériau (types de réactions, force ionique, etc.) ;
- modélisation du comportement à la lixiviation en conditions spécifiques - prise en compte de facteurs d'influence ;
- contexte d'évolution environnementale spécifique.

Restant toujours au niveau du terme source, il faut souligner que la modélisation géochimique est indispensable mais pas suffisante pour la simulation du comportement en scénario d'un matériau. Elle doit être couplée avec un modèle de transfert de matière pour la prise en compte des flux échangés avec l'environnement.

6.5. REFLEXIONS SUR DES VOIES DE STABILISATION

6.5.1. Généralités

| Traitement procédé | As | Cr VI | Pb | Cs | Sr |
|--------------------|----|-------|----|----|----|
| CSA ciment | • | ● | ● | • | • |
| MP ciment | ● | ● | • | • | • |
| OPE résine | • | • | • | ● | ● |
| EVE résine | • | • | ● | ● | ● |

Clés : la taille du point est corrélée avec la bonne performance relative du procédé.

Tabl. 20 – Comparatif de performance de stabilisation (TCLP⁵) pour quatre méthodes de stabilisation, ciment calcium sulfo-aluminate, ciment magnésium phosphaté, résine polyester orthophathalique, résine époxy vinyle ester (Hoang, 2001).

Un des objectifs de ce programme est de proposer une réflexion quant aux voies de stabilisation applicables aux diverses matrices chargées en arsenic. Le premier stade correspond à une synthèse des procédés mis en œuvre aussi bien pour stabiliser que

⁵ Toxicity Characteristic Leaching Procedure

pour dépolluer, les procédés étant souvent très interdépendants. Beaucoup de recherches se sont développées concernant le traitement de la pollution par l'arsenic, car cet élément comme cela a été vu précédemment est assez universellement répandu aussi bien naturellement que par l'homme (utilisation passée), et il commence aussi à devenir une préoccupation majeure pour les exploitations minières.

Sans revenir sur les solutions les plus radicales comme l'excavation et l'enlèvement, qui sont le plus communément utilisés car elles sont les plus politiquement correctes pour les populations concernées, ou le confinement avec couverture ou la remise en galerie qui peuvent être les solutions les moins onéreuses dans le domaine minier, dans cette courte introduction différentes techniques seront abordées. Chacune fera l'objet de commentaires sur ses avantages et ses inconvénients.

La solidification/stabilisation est connue pour apporter stabilisation chimique et encapsulage des éléments polluants dont les métaux lourds et généralement une structure monolithique au déchet traité. Elle est très utilisée en France pour traiter les déchets dangereux. La technique la plus commune permet de préparer des matrices cimentaires en se servant des propriétés hydrauliques des ajouts ou par activation des propriétés pouzzolaniques de certains matériaux par ajouts de bases. Ce traitement est le plus souvent usité dans les centres d'enfouissement technique. D'autres liants organiques, comme les résines peuvent être utilisés, ils paraissent plus performants que les liants minéraux. Des indices de performances pour cinq polluants potentiels sont donnés dans le tableau 20.

L'électro-osmose commence à être une technique proposée sur le marché de la décontamination. Elle est basée sur l'application d'un champ électrique qui a pour effet de déplacer les cations depuis la cathode vers l'anode pour les reconcentrer. Elle peut même être utilisée pour apporter les nutriments nécessaires aux cultures bactériennes parfois utilisés en remédiation (molécules carbonées, réduction de métaux). Cette technique nouvelle et théoriquement prometteuse mérite de faire ces preuves aussi bien techniquement que par les coûts induits.

Le lavage de sol par la combinaison de pompage et de traitement (pump and treat) est une technique utilisée depuis plusieurs années. En général elle s'adresse dans les zones où les ressources en eau sont touchées par des pollutions anthropiques d'ampleur limitée. L'ajout de solvants ou de surfactants permet d'augmenter grandement la mobilisation des polluants. Ensuite l'eau est traitée par des techniques classiques détaillées plus bas. C'est une solution onéreuse. Elle ne doit être mise en œuvre seulement si une ressource stratégique en eau est menacée.

Dans le même ordre d'idée puisqu'on s'adresse aux eaux souterraines la mise en œuvre de barrières perméables réactives peut être une solution pour éviter une dispersion de la pollution depuis une source circonscrite. Ces barrières réactives sont généralement constituées de matériaux pièges pour l'élément considéré (oxydes de fer, charbon actif,...). Pour As(V) un oxyde de fer à grande surface spécifique peut faire l'affaire. Ce principe de barrière perméable réactive peut être combiné avec des barrières imperméables (palplanches, bentonite, coulis de ciments) pour assurer une canalisation du flux vers le piège chimique. Parfois même la technique de la barrière imperméable peut être utilisée pour confiner la source. Ces techniques, malgré tout onéreuses, peuvent être utilisées pour pallier aux inconvénients apportées par certaines friches industrielles, et diminuer leur impact dans le milieu naturel.

Pour le traitement de l'eau, en particulier, on utilise le plus souvent le principe de la coprécipitation ou de la précipitation. As(V) étant facilement adsorbable, on pourra utiliser des chlorures ferriques $[\text{FeCl}_3]$ ou des sulfates ferriques $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ très solubles qui floculeront et participeront au piégeage de l'arsenic. Le même principe est utilisé par l'usage des sulfates d'aluminium $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ ou $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$. De l'alumine réactive aura le même effet. La précipitation de As(V) est possible en milieu basique par des ions alcalins ou alcalinoterreux tel le calcium. Ainsi l'ajout de chaux vive ou éteinte provoquera la précipitation d'arséniates de calcium $[\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2]$ insolubles. Par ces méthodes il est possible de fixer les complexes aqueux arséniés et d'épurer l'eau pour des valeurs de l'ordre de 0,05 mg/L. Le charbon réactif peut être classé dans ce groupe d'élément bien que son seul effet soit d'adsorber l'arsenic sur sa surface.

Pour mémoire, d'autres techniques seront citées pour le traitement de l'eau telles que : les échanges d'ions (résines échangeuses s.l.) mais des compétitions existent entre les ions As(V), tous les oxyanions (P, Cr, S,...), et même fluorures et chlorures; l'osmose inverse, l'électrodialyse basées sur l'utilisation de membranes semi-perméables ("tamis moléculaires"). Ces techniques sont assez fréquemment utilisées pour apporter de l'eau potable aux populations dans des milieux contaminés (cas du Bangladesh); elles ont un autre avantage car elles peuvent, pour la plupart être, comme la solidification/stabilisation présentée plus haut, prises en compte dans les procédés de stabilisation.

La phytoremédiation par l'utilisation de plantes qui concentrent relativement les polluants (jacinthes d'eau, mousses, palmiers, fougères) sont des méthodes qui présentent un certain intérêt pour le public comme le montre aux Etats-Unis la création de "jardins aquatiques" autour de complexes miniers et même dans des complexes immobiliers pour épurer les eaux sales. Technique efficace pendant leur croissance, les plantes fixatrices doivent être récoltées à maturité et être éliminées. L'élimination des plantes fixatrices posent un problème.

La précipitation sous forme de complexes immobiles doit aussi être considérée dans cette synthèse telle la précipitation d'arséniates et ou de phosphates. Son objectif est d'immobiliser le polluant pour le rendre faiblement, voire non disponible pour une large gamme de conditions physico-chimiques. C'est une voie prometteuse déjà proposée par certains laboratoires et expérimentée par des sociétés minières (exemple CODELCO).

Pour mémoire rappelons que certains déchets comme le trioxyde d'arsenic (arsenolite As_2O_3) peuvent après purification à 97-98% faire l'objet de réintroduction dans les procédés industriels. C'est le cas des stocks d'arsenolite de Giant Mine à Yellowknife au Canada produit par calcination de mispickel contenant de l'or dans son réseau cristallin.

6.5.2. Considération sur la précipitation de l'arsenic

Globalement la recherche bibliographique a permis de mettre en lumière quatre voies majeures de précipitation et de stabilisation de l'arsenic :

- adsorption à la surface des hydroxydes ferriques ou alumineux

- précipitation sous forme d'arséniates de calcium
- précipitation sous forme d'arséniates de fer
- précipitation sous forme de phosphates.

a) Adsorption à la surface des hydroxydes

Ces techniques sont généralement utilisées pour l'épuration de l'eau qui ne nécessite qu'un piégeage temporaire. Dans le milieu naturel le contrôle des teneurs en As est assez généralement assuré par les hydroxydes ferriques hydratés (ferrihydrite) qui permettent par leur propriétés de surface de réguler le relargage du métalloïde. Mais cette régulation ne peut être assurée que par un renouvellement constant des colloïdes ferriques. Dans le cas d'un déchet où l'arsenic serait stabilisé par adsorption, il est à craindre, comme l'a démontré Schwertmann et Murad (1983), qu'une cristallisation en goëthite [FeO·OH] par maturation de l'hydroxyde ferrique induise une réduction de la surface de la matrice piégeant l'arséniate, d'où un potentiel de relargage aggravé pour un déchet vieilli (fig. 27).

Comme le démontrent aussi les courbes de l'effet du pH sur la cinétique de maturation de la ferrihydrite, l'utilisation de procédés alcalins pour solidifier un résidu ferrique peut avoir des conséquences rédhibitoires sur l'existence des colloïdes.

Ainsi, le piégeage des arséniates sur des ferrihydrites doit être considéré à long terme comme très temporaire. Ceci est parfaitement en accord avec l'étude de sensibilité faite dans le domaine de variations des paramètres physicochimiques pour un usage dans des conditions imposées par le milieu naturel.

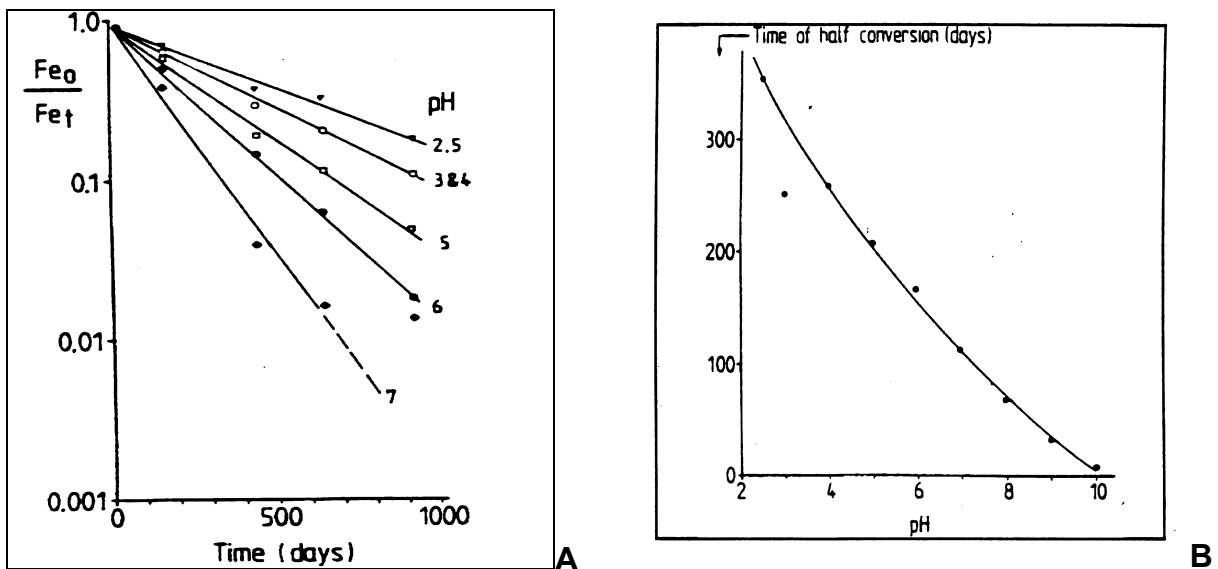


Fig. 27 – Conversion de la ferrihydrite en goëthite : (A) en fonction du temps et du pH, (B) demi période en fonction du pH (Schwertmann et Murad, 1983)

b) Précipitation sous forme d'arséniate de calcium

Aussi utilisée dans le traitement de l'eau cette technique a, d'une part, le désavantage de produire un résidu qui n'est stable qu'en milieu basique, ce qui est rarement le cas

dans le milieu naturel ; exposé à l'atmosphère il aura tendance à se carbonater. D'autre part, il a l'inconvénient de produire la base d'un insecticide puissant actuellement peu utilisé et très probablement à court terme banni de toute utilisation (déjà interdit en Finlande).

c) Précipitation sous forme d'arséniates de fer

La scorodite $[\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ est un minéral très fréquent dans les profils d'altération acides produits par l'hydrolyse des sulfures constituant les gîtes métalliques. Stable dans les environnements acides oxydants au même titre que les hydroxydes ferriques il constitue un minéral qui régule les concentrations en arsenic dans les eaux des Drainages Miniers Acides (DMA).

S'inspirant de la nature, des procédés de production de scorodite à 160°C en autoclave et à 25°C en milieu acide (Demopoulos *et al.* 1997; Dropper *et al.*, 1996) ont été expérimentés par les exploitants de mines d'or confrontés au problème récurrent de l'arsenic dans leurs eaux de traitement. Mais ce minéral, très sensible aux conditions de pH et de Eh, a un domaine de stabilité limité qui nécessite des conditions de stockage très spécifiques (fig. 28).

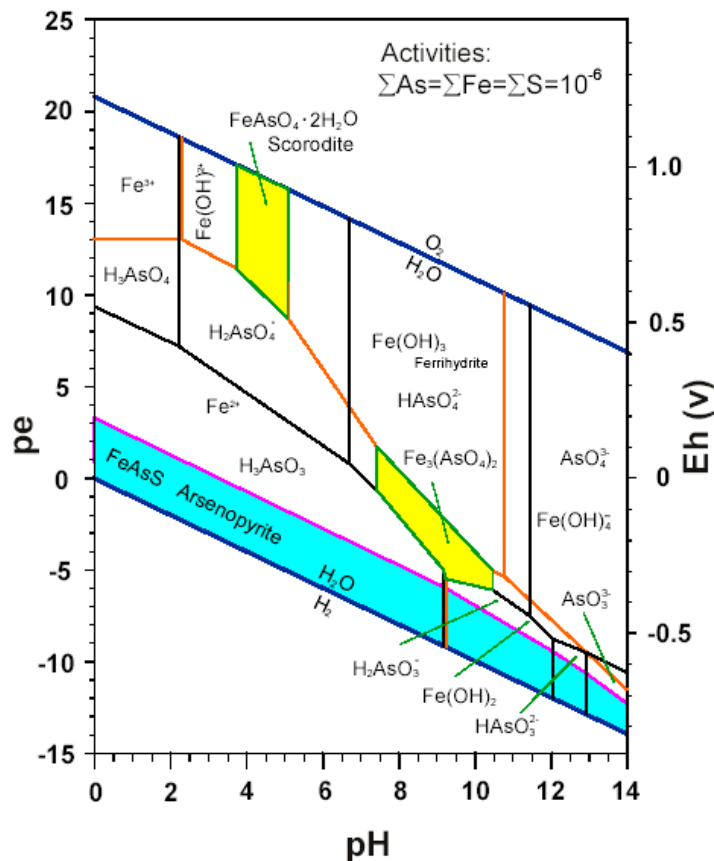
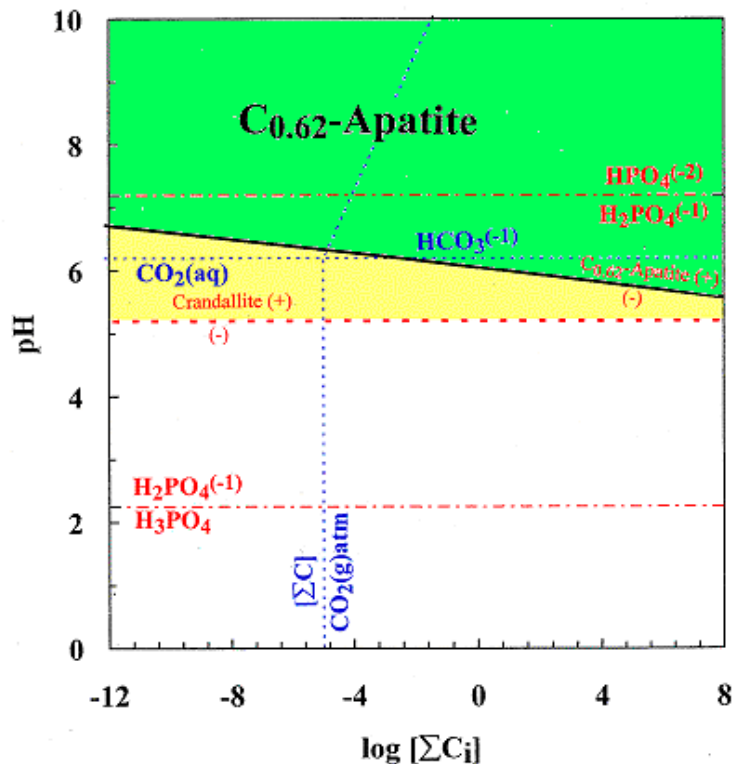


Fig. 28 - Diagramme Eh-pH pour le système As-Fe-S-H2O d'après Zhu & Merkel (2001).

d) Précipitation sous forme de phosphates

L'idée de stabiliser les arsénates (AsO_4^{3-}) par leur piégeage dans un minéral de type phosphate vient du fait qu'il est possible par le biais de solutions solides de produire une incorporation de As^{5+} dans le site de P^{5+} , ces deux ions ayant un diamètre assez proche, des environnements électroniques très similaires (Porubarev *et al.*, 1972; Twindell *et al.*, 1993; Clement et Faust, 1981; Comba *et al.*, 1988; Plessas, 1992). Ceci est cohérent avec le fait qu'il existe dans le milieu naturel des minéraux phosphatés riches en arsenic tels que la mimérite $[\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$ ou la pyrolusite $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ (famille des apatites) et les arsénocrandallites (famille des crandallites).



Le calcul est fait pour des conditions possibles pour le milieu naturel. L'apatite prise en compte est une carbonate apatite moyennement substituée en CO_3^{2-} . $\Sigma C_i = \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$,

Fig. 29 – Diagramme fugacité de CO_2 versus pH. Comparaison entre le domaine de stabilité de la crandallite(s.s.) et de l'apatite.

Le premier minéral possible pour ce type de piégeage est la structure de type apatite avec : $\text{A}_5(\text{XO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ et $\text{A} = \text{Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr, Y, Cd, \dots}$; $\text{X} = \text{P(V), As(V), Si(IV), V(V)}$ et CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} . Les nombreux travaux déjà menés à ce sujet démontrent parfaitement la faisabilité l'incorporation de As dans cette structure minérale. En outre, la possibilité de faire des colloïdes phosphatés au cours des procédés rend le processus de piégeage encore plus aisé. Pour des résidus acides un tel procédé ne pourrait être mis en œuvre que pour un milieu relativement basique (>7) tamponné à la chaux. Pour un tel type de milieu une réaction entre arséniate de calcium et acide phosphorique peut être écrite :



Le deuxième type de minéral possible est la structure de type crandallite (alunite s.s.) : $AB_3(XO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ou $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ avec $A = Ba, Bi, Ca, Nb, Pb, Sr, Th$; et $B = Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}$; $X = As, P, Si$; et aussi comme minéral naturel l'arsénocrandallite $(Ca, Sr)Al_3[As, P]O_4]_2(OH)_6$. Ce minéral plus stable que l'apatite comme le montre l'étude des profils d'altération en milieu très hydrolysant (climat équatorial) et les diagrammes topologiques basé sur l'analyse des équilibres thermodynamiques (fig. 29) peut être un candidat idéal pour la stabilisation de l'arsenic. A notre connaissance, contrairement à l'apatite aucun sujet de recherche n'est en cours de développement à ce sujet.

En conclusion, il apparaît que les minéraux phosphatés fournissent pour l'arsenic et le plomb de meilleurs pièges que les autres phases minérales envisagées. En outre, contrairement aux oxydes ils sont très peu sensibles aux conditions de fugacité en oxygène et beaucoup moins sensibles aux conditions de pH. En plus le passage d'une phase colloïdale à une phase minérale bien cristallisée aura pour effet d'augmenter la stabilité du piège fourni.

6.5.3. Application aux résidus de pyrites grillées Terre de Granville

Aucun essai de stabilisation n'a été prévu à ce niveau de l'étude. Seules des orientations sont proposées permettant de définir des voies de R&D.

Cette réflexion s'appuie sur deux types de données :

1/ les données acquises dans le cadre de ce programme quant aux facteurs contrôlant le comportement de l'arsenic associé aux cendres de pyrite grillé étudiées, (données bibliographiques ou expérimentales),

2/ l'expérience acquise par les équipes impliquées dans ce programme dans la limite de la propriété et de la confidentialité des résultats.

La caractérisation initiale des échantillons étudiés dans le cadre de ce programme impose un premier constat. La disponibilité de l'arsenic ne peut pas être considéré isolément des autres aspects environnementaux du déchet considéré en particulier :

- Son caractère très acide (pH naturel de 2,4), la capacité de neutralisation basique est ici d'environ 2 mmol OH^-/g . Les matériaux présentant une CNB sont relativement rares et on ne dispose donc pas de référence appropriée. A titre indicatif, si l'on se réfère aux matériaux alcalins, les capacités de neutralisation acide se situent en 0,1 mmol H^+/g pour les sols siliceux et 10 voire plus pour les matériaux calcaires ou cimentaires. On serait donc ici dans une gamme intermédiaire de ratio réactif/masse de matériau.
- La très grande disponibilité de plusieurs métaux lourds en particulier (entre 120 et 220 mg/L de Ni, Cu, Zn soit des taux de solubilisation à pH naturel en macération compris entre 34 et 61%)⁶.

⁶ Comme indiqué précédemment, à titre indicatif, ces valeurs sont supérieures aux seuils d'admissibilité en décharge pour déchets dangereux (concentration C_0 dans le premier percolat à l'équilibre pour $L/S = 0,1$ ml/g issu de l'essai de percolation TS 14405), notamment en ce qui concerne les concentrations en cuivre (seuil : 60 mg/L), en nickel (seuil : 12 mg/L), et en zinc (seuil : 60 mg/L) et les quantités cumulées à LS10 (respectivement 100, 40 et 200 mg/kg pour Cu, Ni et Zn contre 780, 618 et 1076 ici à un LS pourtant inférieur (5)).

- La teneur très importante en soufre et notamment en sulfates (concentrations de l'ordre de 5,5 g/l, soit 31% du contenu total solubilisé dans l'essai de macération).

Une voie de stabilisation d'un tel déchet devra forcément intégrer des réponses à ces différents problèmes soit conjointement soit dans le cadre de plusieurs étapes successives du traitement.

Par ailleurs les facteurs d'influence abordés dans le cadre de ce programme ont été les suivants :

- adsorption/désorption (bibliographie)
- sensibilité à l'activité bactérienne (bibliographie)
- influence du transport colloïdal (bibliographie)
- stabilité des phases porteuses (bibliographie et modélisation)
- influence de la force ionique (bibliographie)
- influence du pH et du cation associé (expérimental)
- influence du potentiel redox (expérimental)

De manière synthétique les tendances observées en matière de mobilisation des différents polluants peuvent être résumées comme suit :

- forte disponibilité des polluants à pH naturel,
- l'existence au sein du résidu de traces de pyrites ($\approx 1\%$) susceptibles d'assurer un tampon réducteur facilitant le passage de As(V) en As(III) et favorisant de ce fait sa disponibilité pour le milieu aqueux ;
- minimum de solubilité des métaux aux environs de pH 8,5 ;
- As(III) est majoritaire à pH naturel (acide) et la neutralisation inverse cet équilibre au profit d'As(V) (moins toxique) à partir de pH 7,5 ; ce résultat est cependant à prendre avec prudence au regard des difficultés analytiques rencontrées (cf 3.2.1.d.)
- à pH 8 les sulfates sont 5 fois moins disponibles après neutralisation à la chaux qu'en cas d'utilisation de la soude,

Compte tenu de tous ces éléments, outre la possibilité de valorisation (peu probable) comme aditif aux clinkers qu'il faudrait explorer, nous proposons plusieurs voies de stabilisation qu'il serait nécessaire de modéliser, *a priori*, pour optimisation. De plus des compléments d'études (chimie, identification et évaluation quantitative des minéraux réactifs, lixiviation et classement selon les critères d'admission des déchets dans les décharges conformément à l'annexe II de la directive européenne 1999/31/CE, et de l'arrêté français sur la classe I du 30 décembre 2002) sur un échantillonnage statistique représentant la totalité du stock apparaissent nécessaires comme préalable à la mise en œuvre de tout procédé.

Par ailleurs, avant tout traitement par neutralisation, il apparaît nécessaire d'éliminer le tampon réducteur et acidifiant représenté par l'oxydation des sulfures, soit par lixiviation modérée en milieu aéré, soit par oxydation accélérée par voie bactérienne

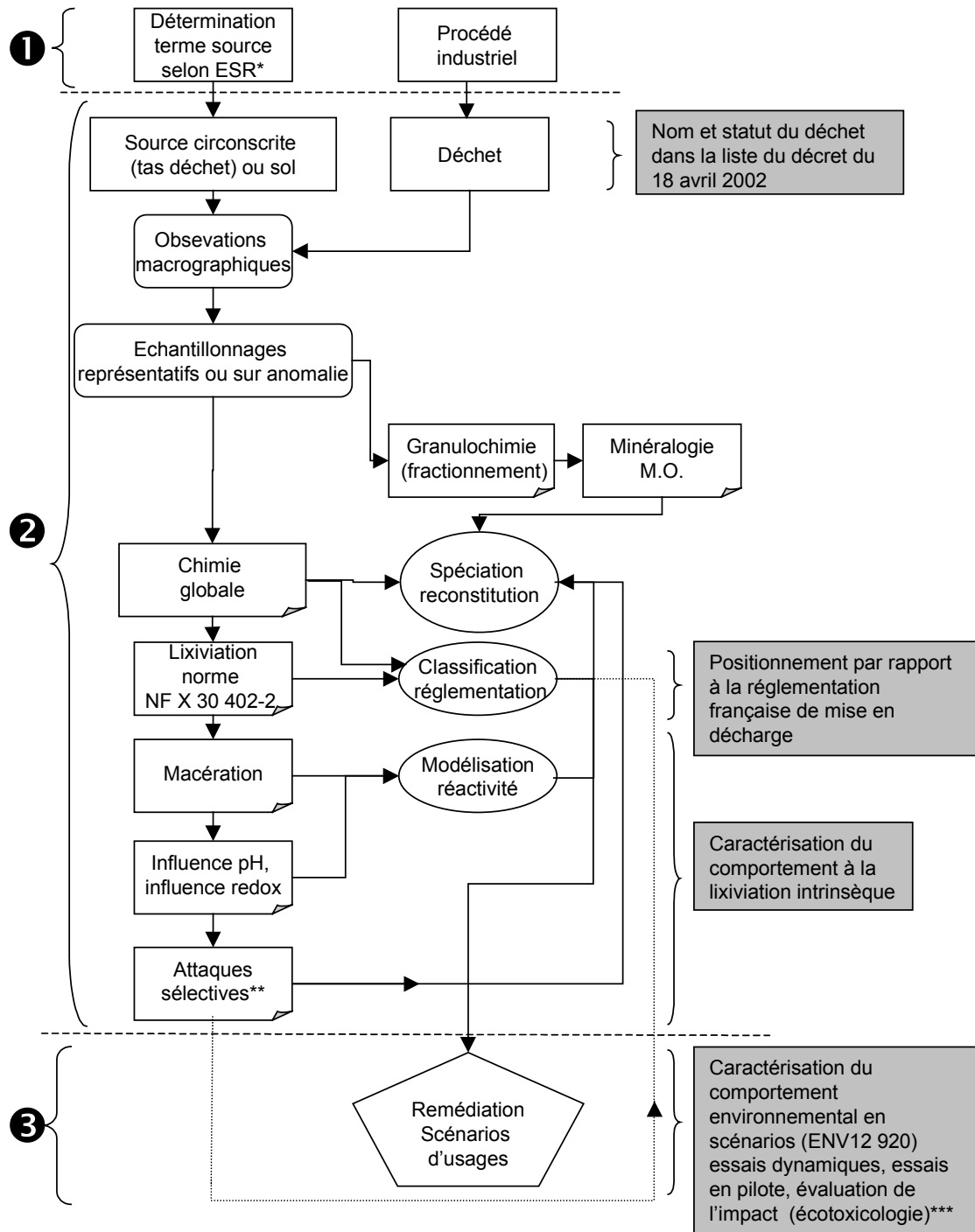
avec ajout de nutriments pour provoquer le développement des flores endémiques oxydantes.

Ensuite, suivant les contraintes environnementales imposées au matériau final, il est possible de proposer deux degrés de sûreté dans les techniques de stabilisation à mettre en œuvre.

Le premier degré sera assuré après oxydation des sulfures résiduels par la mise en œuvre d'une neutralisation du déchet à l'aide de chaux ou de calcaire aux environs de pH 8, suivie par une adjonction d'un mélange de chaux et de réactifs à caractère pouzzolanique (pour éviter les pH trop élevés que généreraient un liant de type ciment). La solidification ainsi obtenue devrait permettre de limiter la dispersion de colloïdes et le pH final (qu'on peut estimer entre 8 et 10) devrait permettre de limiter une activité bactérienne sulfato-réductrice dans le cas où des nutriments seraient encore présents. Un tel procédé par l'installation d'un milieu basique devrait avoir pour effet d'augmenter la cinétique de transformation des ferrihydrites en goëthite d'où un potentiel de relargage aggravé pour l'arsenic. Ainsi des aménagements spécifiques pour diminuer les percolations à travers le stockage et son isolation du milieu naturel apparaissent nécessaires.

Le deuxième degré (sûreté maximum en fonction des techniques de stabilisation disponibles) pourra être atteint en prévoyant, après la neutralisation du déchet à l'aide de chaux, une fixation de l'arsenic par phosphatation sous forme d'arséno-phosphate de Ca. Etant donné la présence marquée du plomb dans ce milieu on peut ainsi envisager le piégeage de Pb dans la structure apatite (pôle mimétite) qui peut accepter bien d'autres métaux. Mais la présence d'anglésite [PbSO₄] pourrait gêner le processus de fixation dans les phosphates. La nécessité de prévoir des essais pour optimiser le procédé de phosphatation est impérative. A l'issue d'une phosphatation réussie, le stockage de déchet non solidifié, dans des conditions moins contraignantes que précédemment, peut être envisagé. La très faible disponibilité de l'aluminium dans le déchet ne permet pas d'évoquer l'hypothèse d'un piégeage par les alumino-phosphates.

7. Conclusions



* ESR évaluation simplifiée des risques selon la méthodologie proposée par le MEDD

** Attaques sélectives détaillées en 6.2.2.

*** Démarche "écocompatibilité" développée par l'ADEME (2002)

Fig. 30 - Schéma récapitulatif d'une étude comportementale de déchet.

Ce rapport rassemble l'ensemble des résultats expérimentaux et de modélisation obtenus par le BRGM et l'INSA de Lyon (POLDEN et LAEPSI) concernant la caractérisation d'un échantillon de cendres de pyrites grillées fourni par un industriel. Les objectifs principaux de cette étude étaient d'étudier expérimentalement le comportement environnemental d'un échantillon moyen de cendres de pyrites grillées contenant de l'arsenic et de généraliser l'approche à des déchets ou des sols contenant de l'arsenic.

Le programme de recherche proposé a pu être suivi de façon satisfaisante dans ces grandes orientations. Quelles adaptations ont été nécessaires du fait de l'échantillon fourni, de granulométrie supérieure à celles de cendres classiques et plus riche en Pb qu'en As, polluant ciblé dans l'étude. D'autre part, le budget initialement prévu pour évaluer, sur quelques essais en laboratoire, l'effet de la force ionique et des colloïdes, a été utilisé pour optimiser l'analyse de l'arsenic. En effet, les difficultés entraînées par l'analyse de l'arsenic à des teneurs de l'ordre du µg/L dans des matrices très chargées nous ont obligés à mettre en œuvre de technique des hydrures plus complexe mais *a priori* bien adaptée au problème.

Les principaux résultats sont repris dans la synthèse page 3.

La figure 30 propose un logigramme global pour l'étude du comportement environnemental intrinsèque d'un déchet, découpé en trois grandes phases. L'étape 2 qui constitue la phase de caractérisation se situe nécessairement à l'issue d'un procédé industriel (cas d'un déchet) ou en aval de l'évaluation simplifiée des risques 'ESR' (cas d'un site industriel). Les résultats obtenus permettront de préparer les travaux de l'étape 3 : remédiation, stabilisation et définition des scénarios d'usage. Dans cette étape est également située l'analyse écotoxicologique, pré-requis de toute utilisation de déchet en scénarios.

Le logigramme prend en compte la réglementation (française) dont la classification du déchet et son positionnement vis à vis de l'arrêté classe 1 (daté du 30 décembre 2002, relatif au stockage de déchets dangereux, J.O n° 90 du 16 avril 2003).

Ce schéma est issu de la réflexion sur la pertinence des travaux mis en œuvre dans le cadre du projet Aspyren, qui n'aborde que partiellement l'étape 3.

8. Bibliographie

- ADEME (2002) Evaluation de l'écocompatibilité de scénarios de stockage et de valorisation des déchets » - Editions ADEME – Réf. 4445
- Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. EPA/600/3-91/021, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia
- Arrêté français du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux. (JO du 16/01/03).
- Bodéan F., Piantone P., Lassin A., Azaroual M., Gaskova O., Dictor M.C., Battaglia F. (BRGM), Brons-Laot G., Bazin C., Méhu J., Barna L., Moskowicz P. (INSA) (2002) - Projet Aspyren (Re.Co.R.D.). Évaluation du comportement environnemental des déchets ou des sols contenant de l'arsenic : développement méthodologique, application à des cendres de pyrites grillées riches en arsenic et en plomb. Synthèse bibliographique. BRGM/RP-51918-FR
- Brookins D.G. (1988) Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, Eds, Berlin Heidelberg, 176 p.
- Calas, G., Hawthorne, F., C. (1996) - Introduction to spectroscopic methods. In Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy, 18
- Clement W.H. et Faust S.D. (1981). The release of arsenic from contaminated sediments and muds. J. Env. Scie. Health, A16, pp 87-122.
- Comba et al. (1988). Removal of arsenic from process and wastewater solutions. Proceedings, Arsenic metallurgy fundamentals applications, ed. by Reddy L.L., Hendricks J.L. et Queaneau P.B., Warrendale, PA, TMS, pp 305-319.
- Cornell R.M., Schwertmann U. (2003) The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 664 p.
- Demopoulos G.P., Dropper D. et Van Weert G. (1997). The precipitation of from chloride solution crystalline scorodite. Hydrometallurgy, 38, pp 245-261.
- Dropper D., Demopoulos G.P. et Harris G.B. (1996). Ambient pressure production of crystalline scorodite from arsenic-rich metallurgical effluen solutions. In EPD Congress, edited by G.W. Warrant, TMS, Warrendale , pp 227-239.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, 393 p.
- ENV 12920 (1997) Caractérisation des déchets – Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées » - révision en cours pour passage en EN
- Foster, A. L., Brown, Jr. G. E., Parks, G. A. (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. Am. Miner: g, 553
- Freyssinet P., Piantone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel B., Baubron J.-C., Hau J.-M., Guyonnet D., Guillou-Frottier L., Pillard F., Jezequel P. (1998) Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation. Documents du BRGM, 280, 146 p.

- Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2271-2282
- Goldberg S. (1986) Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminium and iron oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1154-1157
- Goldberg S., Sposito G. (1984) A chemical model of phosphate adsorption by soils: II. Non calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 779-783
- Goldich S. (1938) A study in rock weathering. *J. Geol.*, 46, 17-58
- Gupta, S.K. et Chen, K.Y. (1975). Partitionning of trace metals in selective chemical fraction nearshore sediments, 10, pp 129-158.
- Hawthorne, F., C. (1998). *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy*, 1.
- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1971) Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 334-342
- Hoang T.T; (2001). Testing stabilization/stabilization processes for mixed waste. In: wM'01, conference, February 25 March 2001, Tucson, Arizona.
- Linge, K.L. (2002). Assessment of contaminant availability in a shallow wetland, PhD Thesis, University of Western Australia, 209 p.
- Madé B. (1994) Corrélations entre les constantes cinétiques de dissolution hydrolytique de minéraux silicatés et les paramètres cristallographiques et énergétiques. *C.R. Acad. Sci. Paris (série II)*, 319, 1049-1056
- Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. (1998) Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2383-2388
- Montperrus M., Bohardi Y., Bueno M., Astruc A. et Astruc M. (2002). Comparison of extraction procedure for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy, *Appli. Organometal. Chem.*, 16, pp 347-354.
- Morin, G., Ostergren, J. D., Juillot, F., Ildefonse, Ph., Calas, G. et Brown, Jr. G. E. (1999). XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *Am. Miner.*, 50, 223-232.
- NF EN ISO 6341, mai 1996 (indice de classement NF T90-301) : Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* Straus
- NF EN ISO 11348-3, février 1999 (indice de classement NF T90-320-3) : Détermination de l'effet inhibiteur de l'échantillons d'eau sur la luminescence de *Vibrio fischeri* – Partie 3 : Méthode utilisant des bactéries lyophilisées
- NF T90-375, décembre 1998 : Détermination de la toxicité chronique des eaux par inhibition de la croissance de l'algue d'eau douce *Pseudokirchneriella subcapitata* (*Selenastrum capricornutum*)
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations. Report 99-4259, 312 p.

- Piantone P., Bodéan F., Chatelet-Snidaro L. (2004) Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals acceptée dans *Applied Geochemistry*
- Plessas K (1992). Removal of arsenic from wastewaters. M.S. Thesis, Montana Tech., Butte, Massachusets, 188 p.
- Porubaev et al. (1972). Use of phosphates for purification of waste water to remove nonferrous metal ions and arsenic. *Rud Tvest Metal*, 10, pp 110-118.
- prCEN/TS 14429 Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition
- prCEN/TS 14405 Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Up-flow percolation test (under specified conditions)
- prEN 14735 Characterization of waste - Preparation of waste samples for ecotoxicity tests
- Schwartzmann U. et Murad M. (1983). Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clay and clay mineral*, 31, pp 277-284.
- Swedlund P.J., Webster J.G. (1999) Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Wat. Res.*, 33, 3414-3422
- Tessier A., Campbell P.C.G. and Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851
- Twindell et al. (1993). Removal of arsenic from wastewaters and stabilization of arsenic bearing waste solids : summary of experimentals résultats. *J. Haz. Mat.*, 36, pp 69-80.
- Vieillard P., Tardy Y. (1984) Thermochemical properties of phosphates. In: *Phosphate minerals*, J.O. Nriagu, P.B. Moore (Eds), Springer-Verlag, 171-198
- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2251-2269
- Williamson M.A., Rimstidt J.D. (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5443-5454
- Yong R.N., Mohamed, A.M.O. et Warkentin B.P. (1992). *Principles of contaminant transport in soil*, Elsevier Amsterdam New York.
- Zhu Y. et Merkel B. J. (2001) The dissolution and solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: evaluation and simulation with PHREEQC2. *GK-Kolloquium für Geomweltforschung - Freiberg Dez. 2001*, pp 71-72.

ANNEXE 1

**ETUDE MINERALOGIQUE D'UN ECHANTILLON DE DECHETS
ARSENIÉS**

**Août 2002
ANA/CMI/NT/02/058**

Orléans, le 28 août 2002

Demandeur : Patrice PIANTONE
EPI/DEM

SERVICE ANALYSE et CARACTERISATION MINERALE

Unité : *Caractérisation minérale*

N° note : ANA/CMI/NT/02/058/PJ/vp

Date de réception des échantillons : 26/07/2002

Date des résultats : 28/08/2002

Nombre d'échantillons étudiés : 1

Vos références : v/commande du 26/07/2002 – P. Piantone

Etude minéralogique d'un échantillon de déchets arséniés

Auteurs : P. Jézéquel – V. Pédroletti

12 pages

1 tableau

8 spectres – 4
images

1 figure – 1 annexe

Documents associés :

Résumé : Recherche de soufre

Mots clés : Caractérisation – Diagnose – Minéraux en grains – Expertise minéralogique

Intérêt documentaire

oui

non

Diffusion :

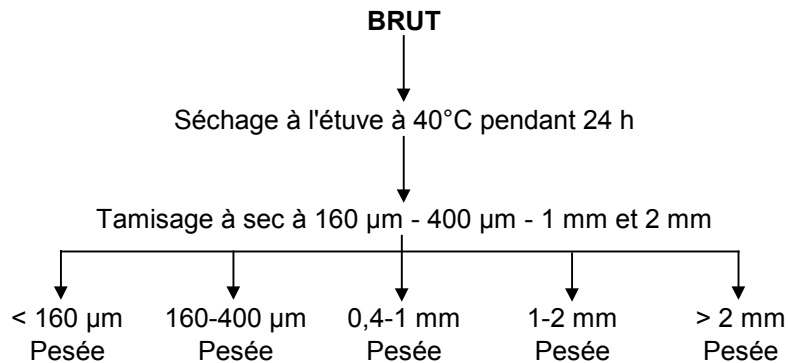
Libre
BRGM

Restreinte

Confidentielle

VISAS : Auteurs : P,Jézéquel V,Pédroletti

OBSERVATIONS : Sauf accord préalable, le présent rapport ne peut être reproduit que dans son intégralité. Les résultats exprimés ne concernent que les échantillons soumis à essais. Sauf demande expresse du donneur d'ordre, les échantillons sont conservés après l'envoi du rapport pendant une durée de 5 ans. Ils sont détruits passé ce délai.

I – PROTOCOLE DE TRAITEMENT**II – TABLEAU DES POIDS**

| n° échantillon | pds total | > 2 mm | 1-2 mm | 0,4-1 mm | 160-400 µm | < 160 µm |
|-------------------------|-----------|--------|--------|----------|------------|----------|
| Terres Granville | g | 24,00 | 13,45 | 3,01 | 2,77 | 2,23 |
| | % | 100,00 | 56,04 | 12,54 | 11,54 | 9,29 |

III – OBSERVATION PAR OPTIQUE**3.1. Fraction > 2 mm**

Dans cette fraction, la plupart des grains correspondent à des agrégats grenus à coloration rouille foncée en surface. On y trouve des grains noirs vitreux à soufre et fer dominants, quelques grains jaunes résineux, arrondis qui correspondent à du soufre et des grains gris laiteux assez friables avec gypse abondant, fer et soufre ainsi que quartz en inclusions.

3.2. Fraction 1-2 mm

- grains de soufre : F*
- grains rouille foncée à gypse ou anhydrite présent et fer abondant : R
- grains gris vitreux à soufre et fer dominant (avec inclusions Fe seul) : P
- quartz roulé : T
- grains friables blanc-laiteux : P (fer dominant, calcium, soufre (gypse))
- hydroxyde de fer : P
- agrégats ocre-rouille très friables : R

3.3. Fraction 0,4-1 mm

- grain ocre-crème, arrondi (gypse + Si, Fe) : R
- grains noirs très friables, microporeux : R (soufre)
- quartz : F
- feldspaths : R
- sphère et grains arrondis jaunes : soufre : R
- agrégats rouille sombre, magnétiques : P
- agrégats rouille, plus ou moins friables : A

* par ordre décroissant : TA = Très Abondant, A = Abondant, M = Moyen, P = Présent, F = Faible, R = Rare, T = Traces

3.4. Fraction 160-400 µm

- quartz roulé : F à P*
- soufre : F (grains jaunes arrondis)
- pyrite : T
- débris végétaux : T
- agrégats friables, rouille foncée : A
- grains noirs microporeux, friables : P
- grains laiteux, très friables : P

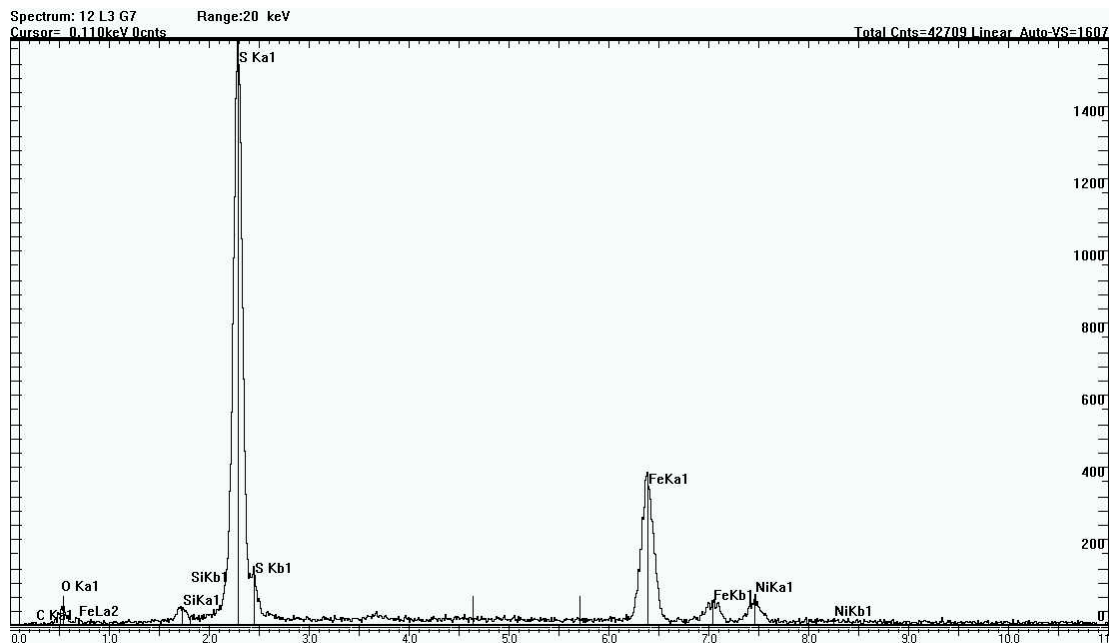
3.5. Fraction < 160µm

- soufre jaune : F
- débris végétaux : R
- grains noirs vitreux, friables : P
- gypse : P
- grains rouille sombre, très friables : A
- grains rouille sombre magnétiques : F
- grains laiteux, très friables : F
- quartz roulé : R

IV – CONTROLE MEB + EDS (lames 2002/12 et 2002/13)

Lame 2002/12

L3G7 : grain noir vitreux : S > Fe >> Ni, Si



Spectre EDS n°1 : grain noir vitreux friable, à soufre dominant,

* par ordre décroissant : TA = Très Abondant, A = Abondant, M = Moyen, P = Présent, F = Faible, R = Rare, T = Traces

L3G8 : grain arrondi jaune résineux : soufre seul

L3G9 : grain gris laiteux, friable à couleur externe rouille foncée (abondant) Ca = S > Si > Fe, O avec présence de grains à CaSO₄ (gypse) avec Fe, S >> Si, O et inclusions à Fe seul + SiO₂ (quartz),

L4G1 : grain friable, microporeux rouille sombre, presque noir sur une face, Fe dominant ε S et inclusions microniques (1 à 2 μm) de Pb en traces, Présence de cristaux CaSO₄ (gypse) (image MEB n°1)

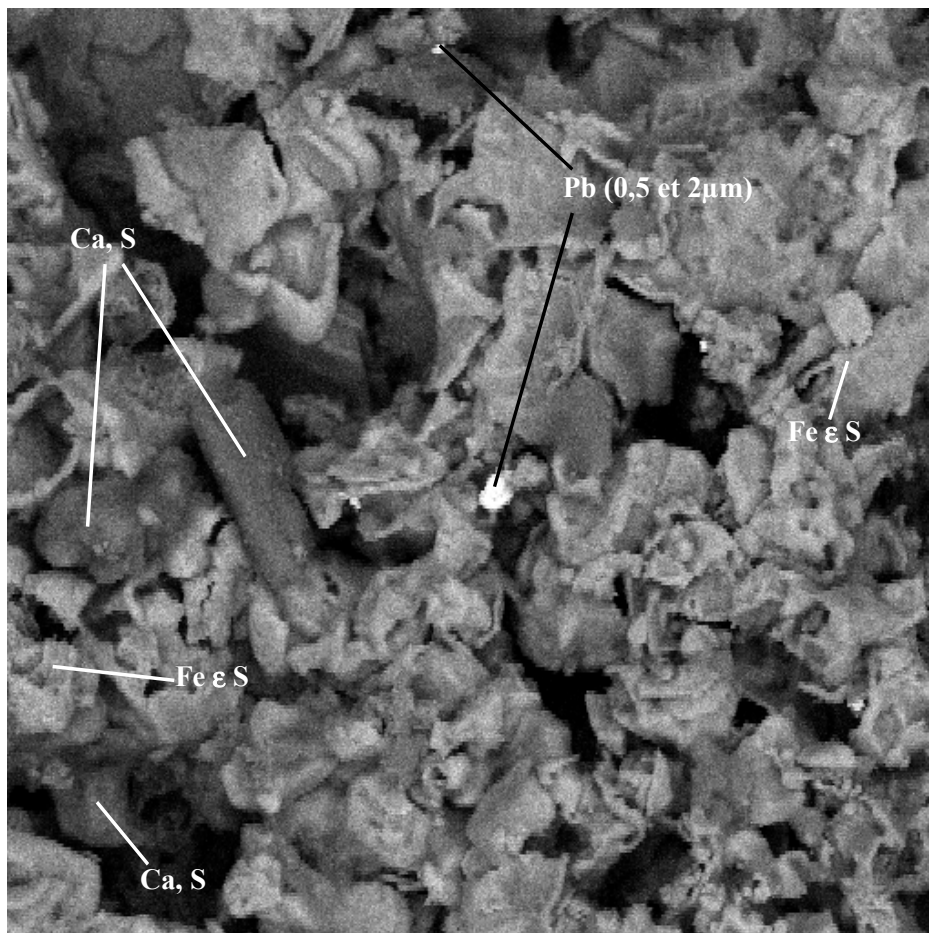


Image MEB n°1, électrons rétrodiffusés, Grandissement X800, Agrégat à CaSO₄ et fer contenant de rares ponctuations Pb,

L4G2 : grain gris vitreux, très friable S = Fe > Si, Ca > K, Al > O, P, Pb, Les plages à Fe dominant sont nombreuses dans ce grain ainsi que les micro inclusions à Pb,

L4G3 : grain blanc laiteux très friable Fe >> Ca > S > Si, O, inclusions à SiO₂ (quartz) et à Fe seul (présence de CaSO₄ abondant)

L4G4 : agrégat ocre-rouille très friable S = Ca > Fe > Si, O avec inclusions à Fe seul

L4G5 : grain ocre-crème, poli, arrondi : Si >> Fe, Ca, S > O, K, Al ε Pb, Cu (image MEB n°2 et spectre EDS n°2)

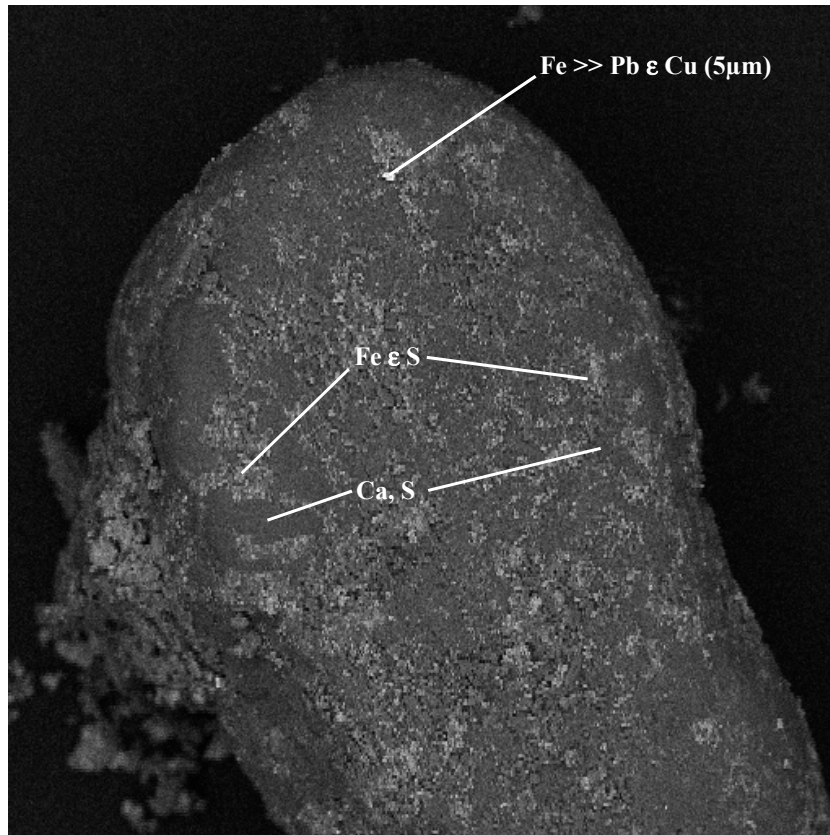
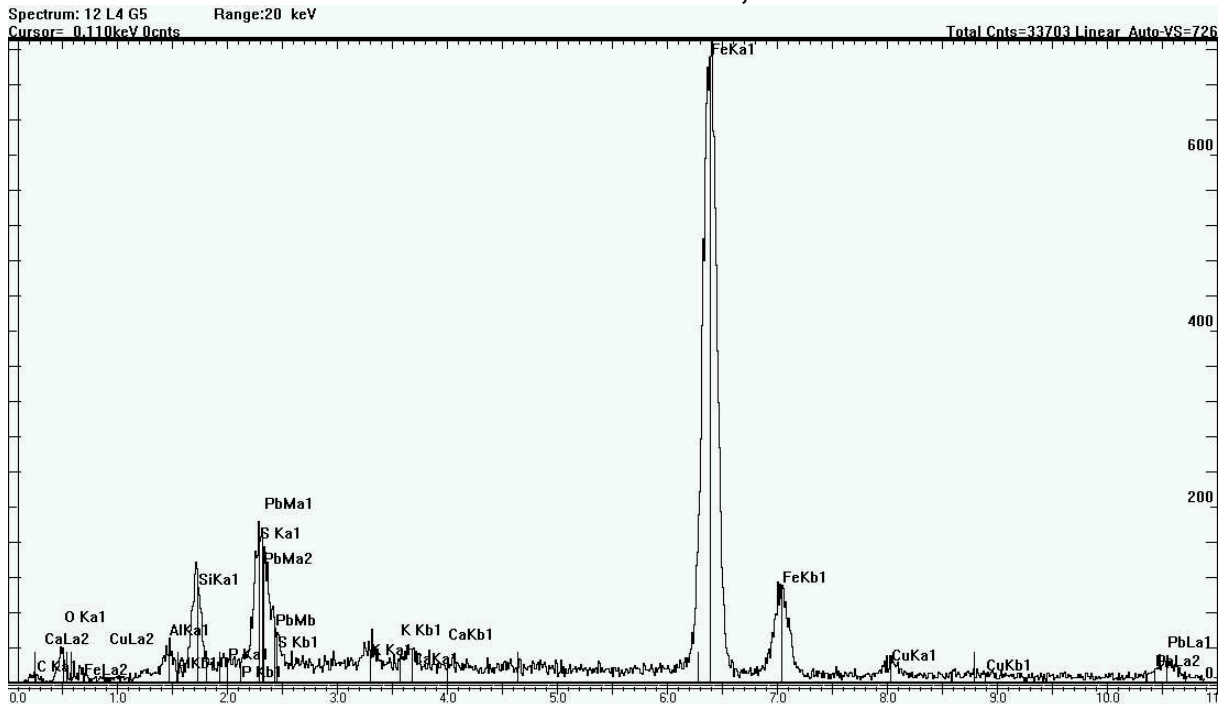


Image MEB n°2, électrons rétrodiffusés, Grandissement X100,
 Si >> Al, K, Fe, Ca, Na avec inclusions abondantes de CaSO₄ + inclusions rares à
 Fe >> Pb ε Cu et Pb seul,



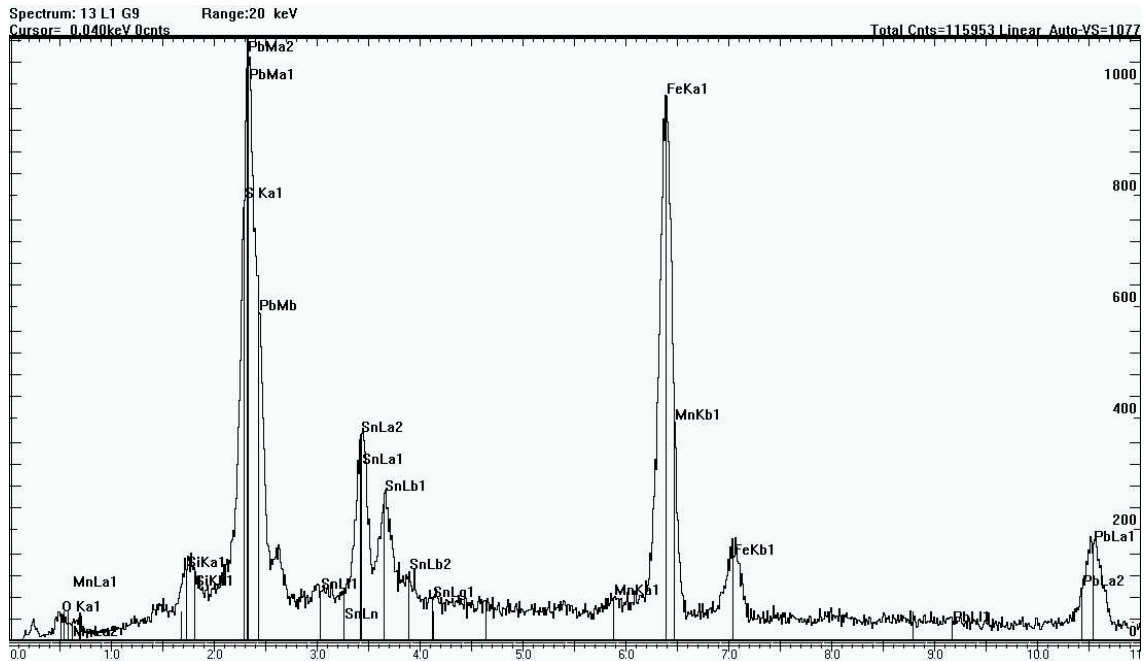
Spectre EDS n°2 : inclusion à Fe >> Pb et Cu (+ Si, Al, K, Na, Ca) dans un grain à
 Si dominant,

L4G6 : grain noir mat microporeux très friable : S seul (soufre)

Lame 2002/13

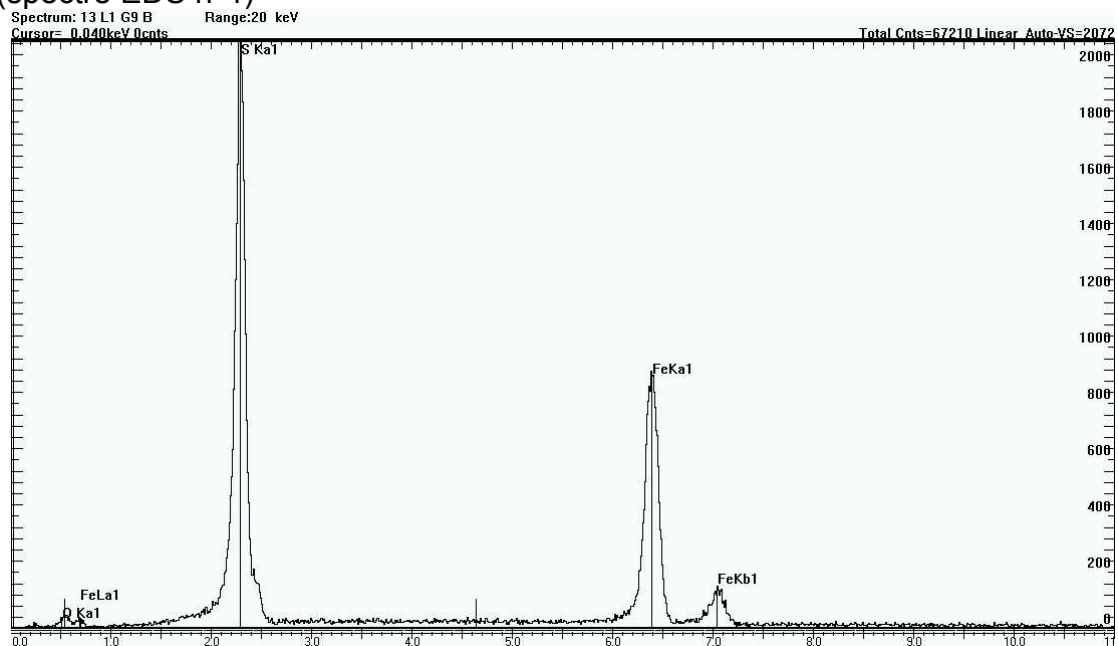
Contrôle de la fraction fine < 160 µm

L1G9 : poudre de pyrite, parties sombres : Si > Al > Ca, Fe, S ε O présence de lourds (spectre EDS n°3)



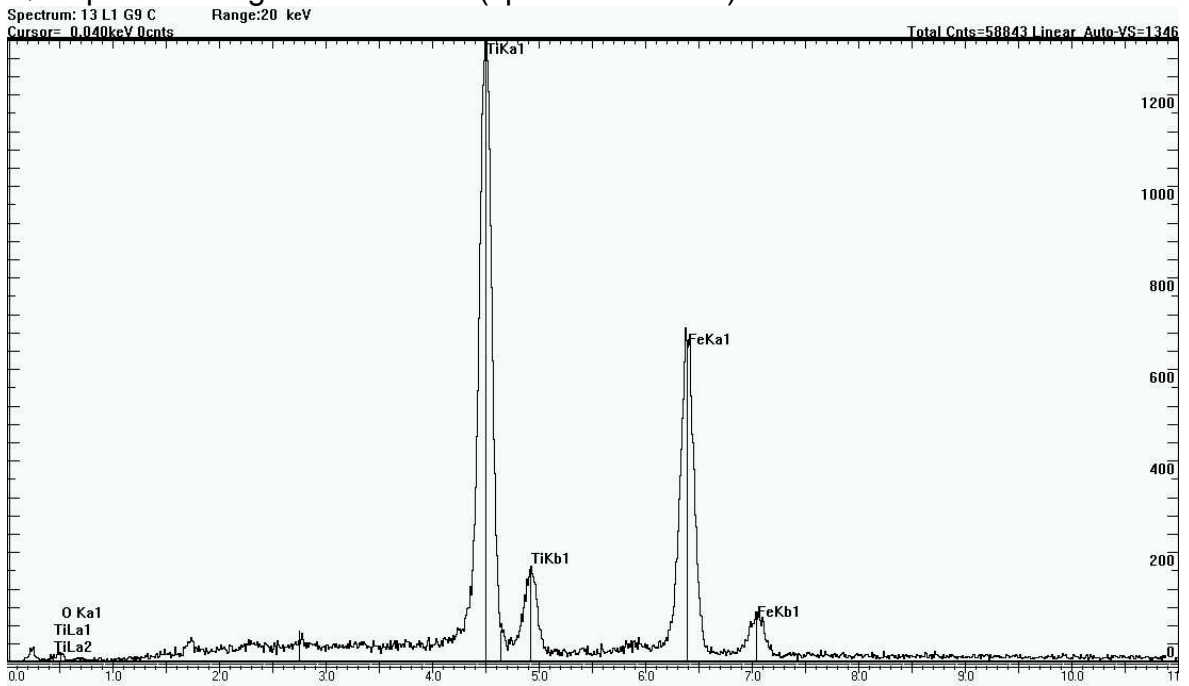
Spectre EDS n°3, analyse des lourds dans une poudre de pyrite,

Plages grises (en électrons rétrodiffusés) : Fe, S : fraction la plus abondante (spectre EDS n°4)



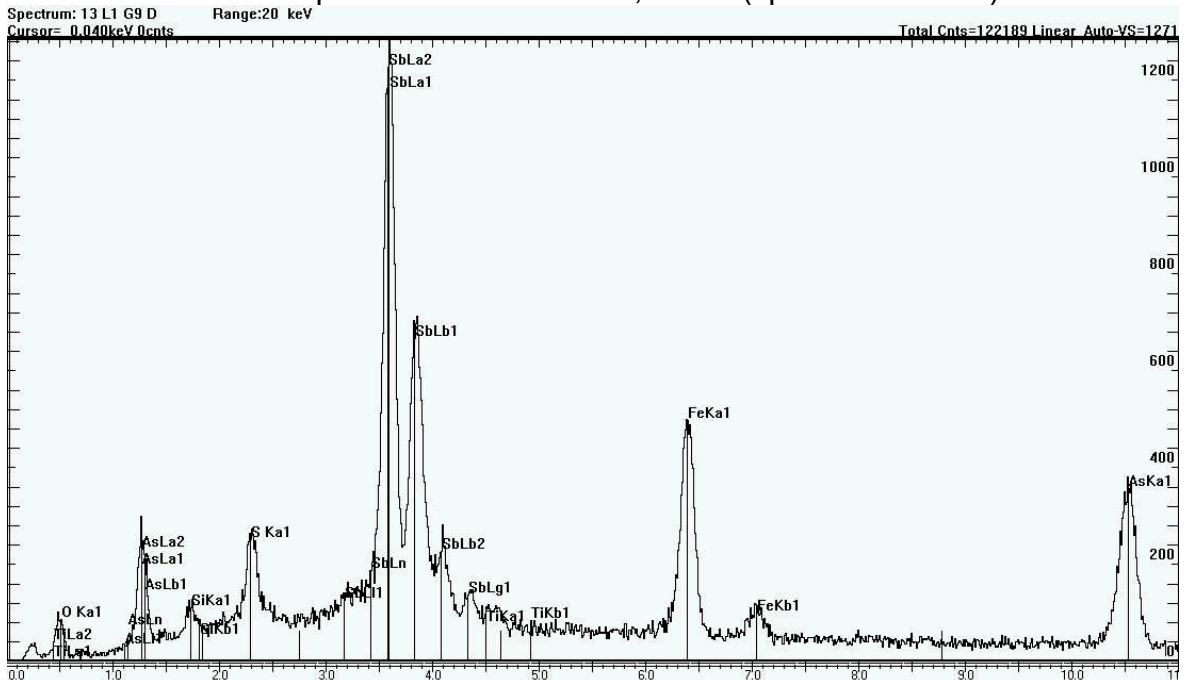
Spectre EDS n°4, poudre de pyrite

Quelques zones grises à Ti > Fe (spectre EDS n°5)



Spectre EDS n°5, plages grises à Ti > Fe,

Ponctuations microniques de Sb >> Fe > As, S ε Si (spectre EDS n°6)



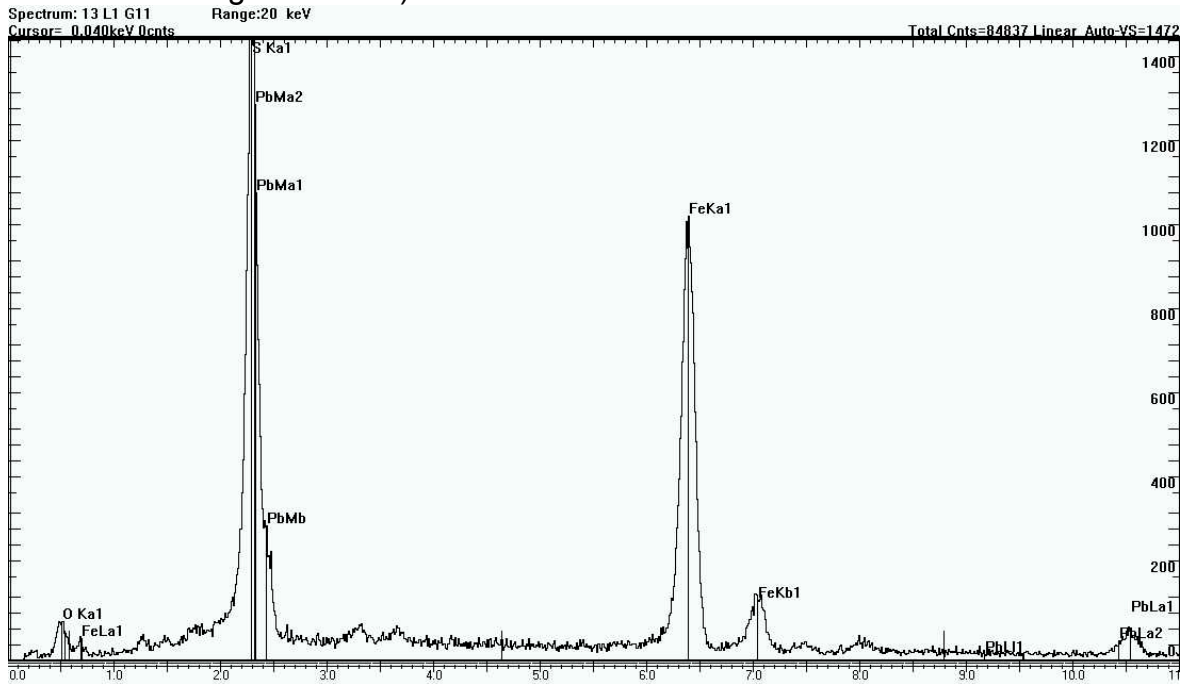
Spectre EDS n°6, ponctuations microniques à Sb dominant,

L1G10 : plage hétérogène comportant des prismes allongés : grand prisme à Si >> Al > Ca, Na, O, S ou Pb : verre probable
 Petit prisme à SiO₂

Poudre : Fe >>> S, Si, O parties sombres de la poudre à S = Ca = Fe >> O ε Si
présence de lourds en points de 1 à 5 μm : Pb ε Fe

Contrôle de la fraction 160-400 μm

L1G11 : grain vitreux noir très fragile : Si avec présence de Fe, S ε Pb (spectre EDS n°7 et image MEB n°3)



Spectre EDS n°7, grain vitreux noir avec présence de Fe, S ε Pb

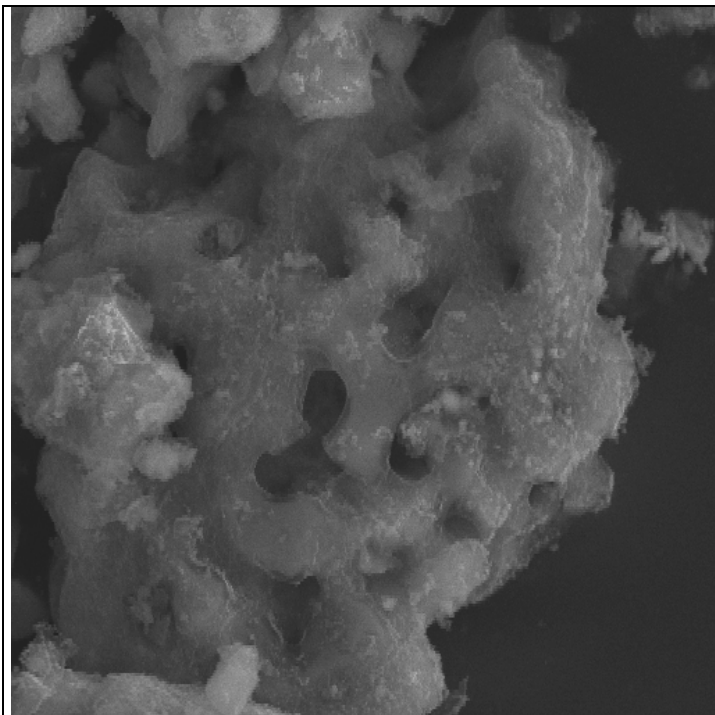


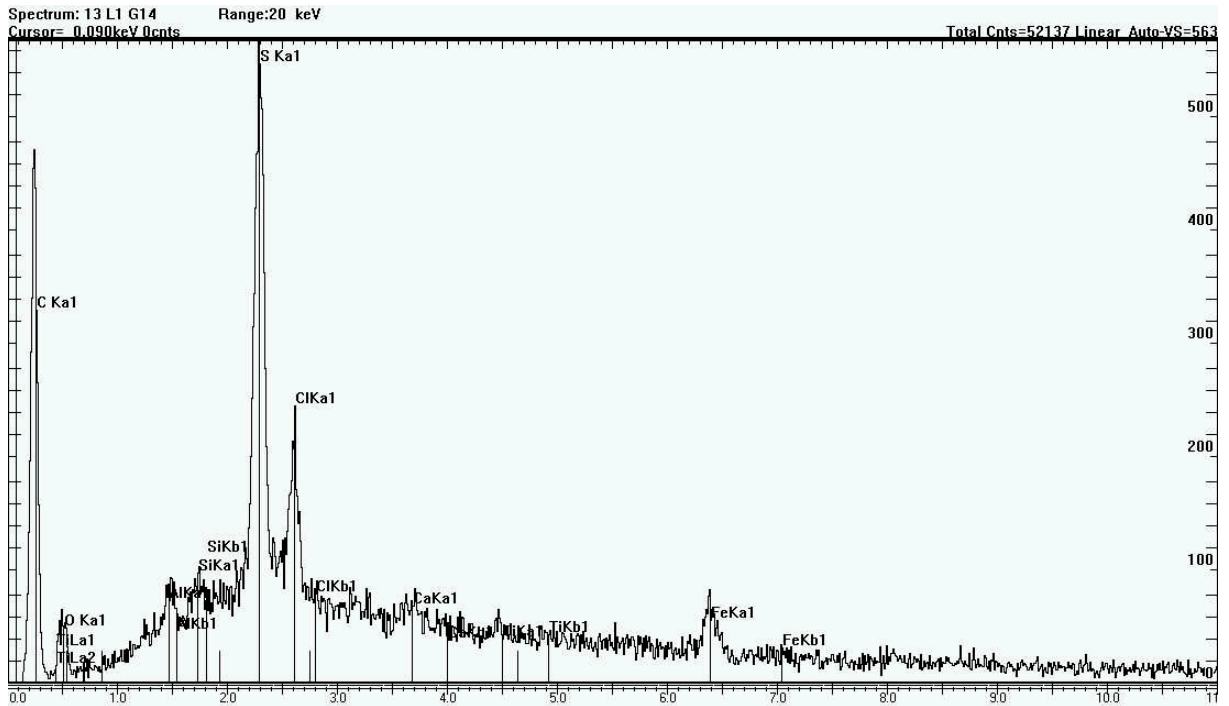
Image MEB n°3, électrons secondaires, Grandissement X1800

Grain noir vitreux très fragiles à inclusions de Fe, S ε Pb : texture alvéolaire

L1G12 : grain vitreux brun très friable : Si ε Fe, O avec présence de cristaux de gypse en surface, Plages à Fe, S ε Pb, Ca, Si, Al, O, C

L1G13 : grain brun-noir vitreux très friable : S seul avec ponctuations Pb disséminées partout, de 1 à 2 μm

L1G14 : grain noir mat friable : S, C > Cl : matière organique avec présence de cristaux de gypse en surface, sphère poreuse à Fe seul et inclusions microniques à Pb ε Fe (spectre EDS n°8)



Spectre EDS n°8, grain noir mat friable à S, C > Cl,

L1G15 : grain noir vitreux mat : Fe > S, Pb > K, Si, Al, O, C, Ca avec inclusions à Fe seul,

L1G16 : grain vitreux noir friable : S très majoritaire ε Fe,

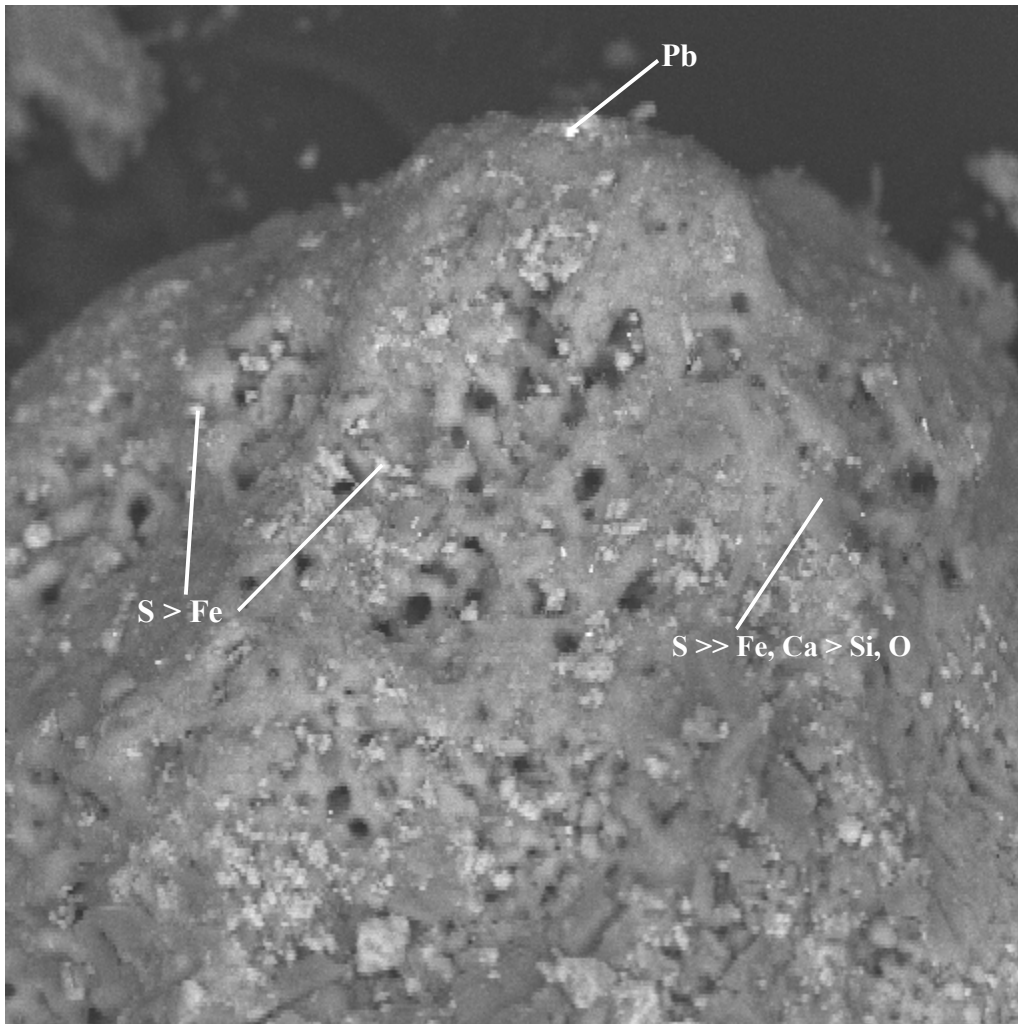
L2G1 : grain noir mat : matière organique C, S, Si, Al > Cl, K, Fe avec inclusions lourdes à Pb ε Fe et cristaux CaSO_4 en surface

L2G2 : grain brun mat Fe \gg Pb ou S, Ca, Si, O, Présence de lourds à Fe, S, Pb, de légers à CaSO_4 ε Fe et inclusions à Pb seul,

L2G3 : grain brun clair friable : Fe $\gg\gg$ Ca, S ou Pb, Si, Al, K ε O, présence de gypse en abondance et inclusions microniques à Pb seul,

L2G4 : grain noir d'aspect métallique bulleux compact : S avec inclusions Fe ε S, O

L2G5 : grain gris poreux : S \gg Fe, Ca > Si, O inclusions claires à S > Fe ε O (image MEB n°4)



**Image MEB n°4, électrons rétrodiffusés, Grandissement X500,
Grain gris poreux à inclusions Pb seul ou S > Fe,**

L2G6 : grain mixte : partie blanc poudreux et partie rouille,

Partie blanche : Ca, S ϵ Si avec lourds Fe ϵ Pb, Ca, Si

Partie rouille : Fe, Ca, S ϵ O

L2G7 : grain gris mat : S seul

L2G8 : grain noir vitreux prismatique : gypse ϵ Fe avec plages à Fe seul

L2G9 : pyrite corrodée : Fe, S + dépôt de Pb en surface en grains de 1 à 2 μm ,

L2G10 : grain de quartz roulé agrégé par un liant jaune : SiO₂ dans une gangue à Fe ϵ S ou Pb

Avec présence de CaSO₄ + Si > Al, K > Fe, S, O

L2G11 : grain gris friable : S ϵ Fe inclusions à Pb seul (1 μm)

L2G12 : grain gris noir friable : S seul inclusions microniques à Pb,

V – DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Les phases cristallisées présentes dans cet échantillon sont les suivantes :

- quartz en traces à faible
- hématite en traces à faible
- gypse en traces
- jarosite en traces
- plagioclase en traces
- microcline en traces
- soufre en infra traces
- illite/micas en infra traces

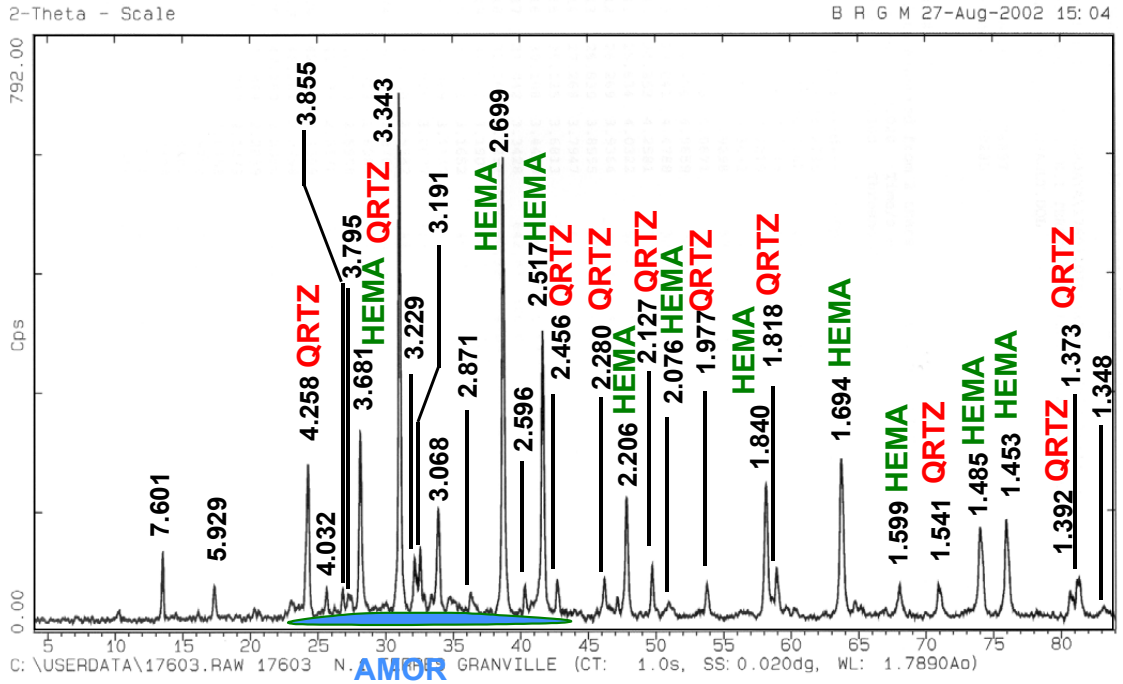
Phase amorphe aux rayons X assez abondante

VI – CONCLUSION

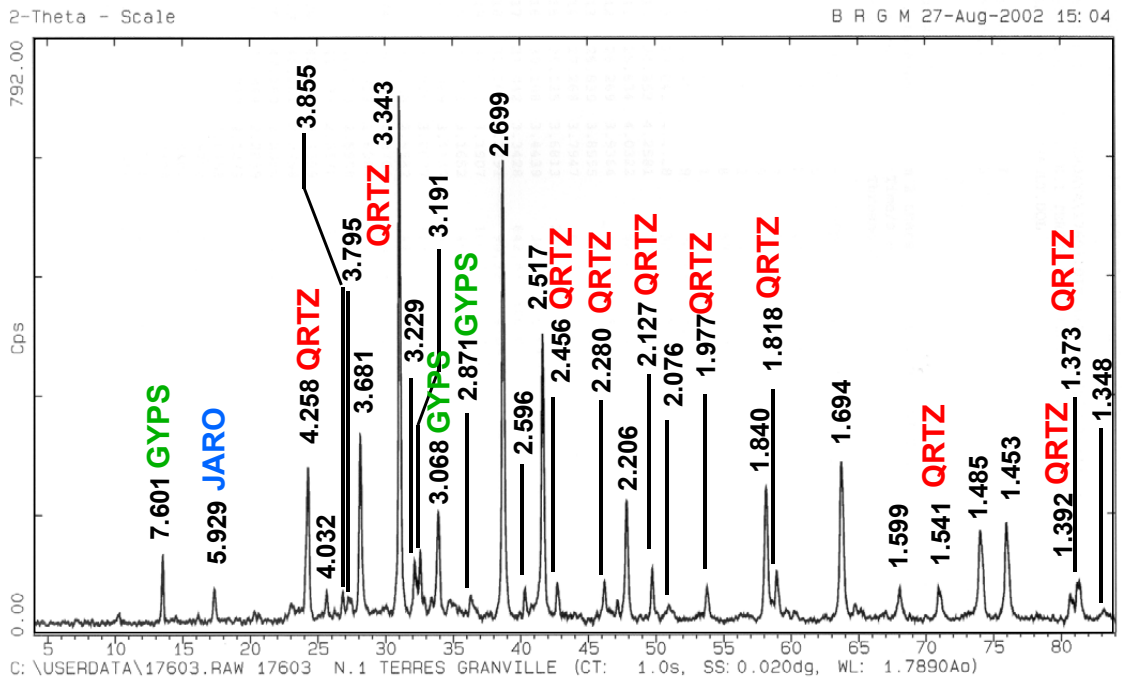
L'échantillon étudié présente une fraction amorphe relativement importante, constituée par une phase vitreuse à soufre dominant avec présence des éléments Fe, Si, Ca, K, Al, Na, Pb. On observe de la pyrite résiduelle très corrodée et relativement rare, des billes ou grains arrondis de soufre, du gypse en cristaux automorphes plaqués sur les grains, des minéraux naturels tels que feldspath et quartz et un certain nombre d'inclusions très souvent inférieures à quelques microns, de Pb, Pb ε Fe, Fe \gg Pb ε Cu, PbS $>$ Fe \gg Sn, Sb \gg Fe $>$ As ainsi que Ti $>$ Fe et S, Fe, Ni. La diffractométrie des rayons X a en outre mis en évidence la présence de jarosite, hématite et illite/micas.

ANNEXE 2

Diffractogrammes RX de la "Terre de Granville",

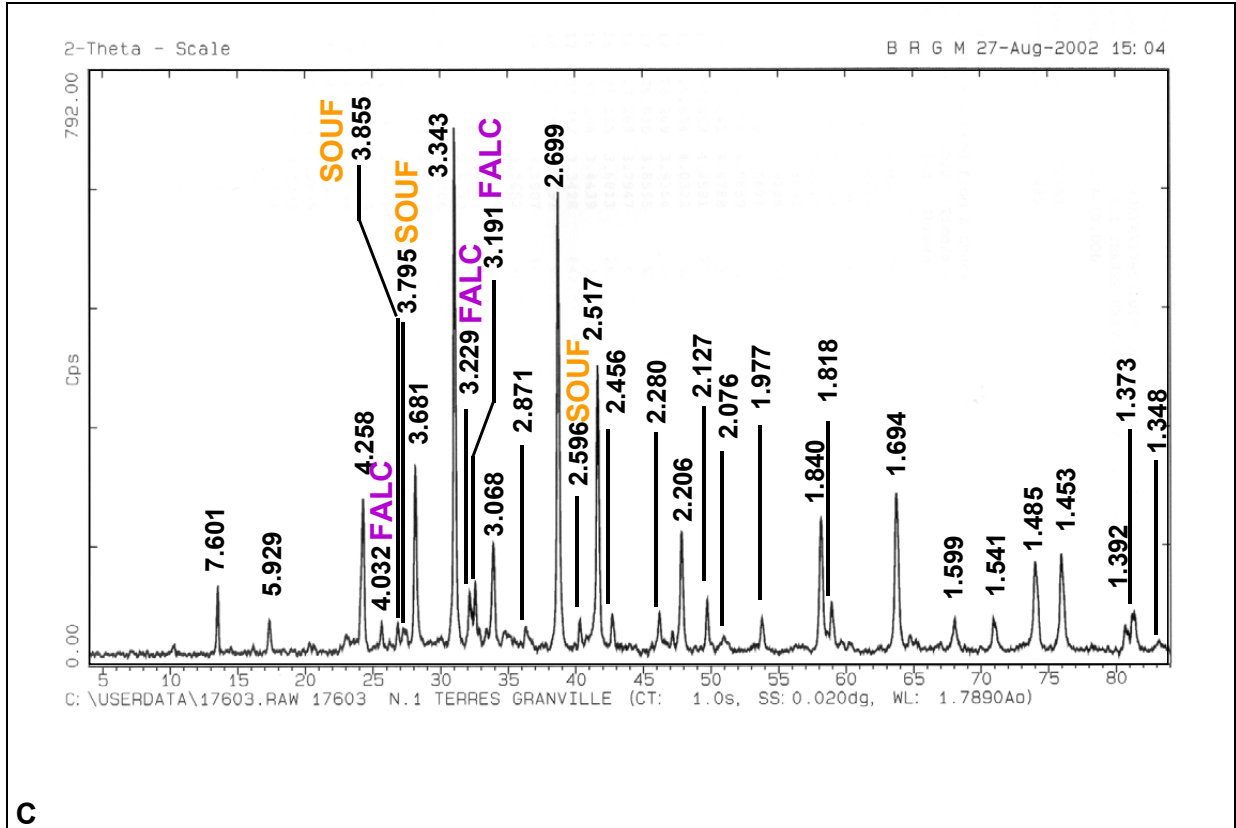


A



B

Clés : QRTZ, quartz [SiO₂]; HEMA, hématite [Fe₂O₃]; GYPS, gypse [CaSO₄•2H₂O]; JARO, jarosite [Fe₃⁺³(SO₄)₂(OH)₆]; SOUF, soufre natif [S]; FALC, feldspath alcalin [(Na,K)AlSi₃O₈]; AMOR, phases minérales amorphes.

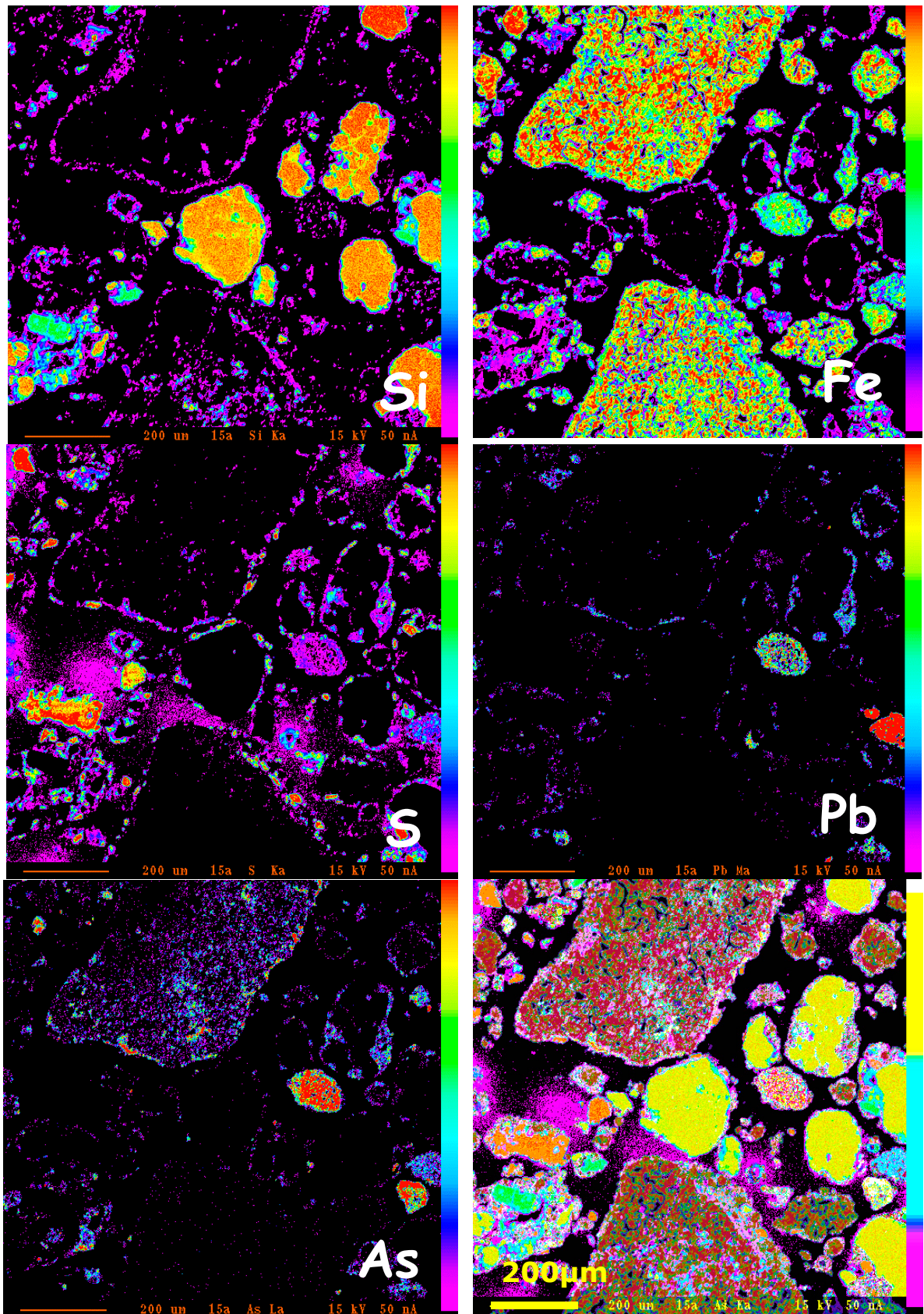


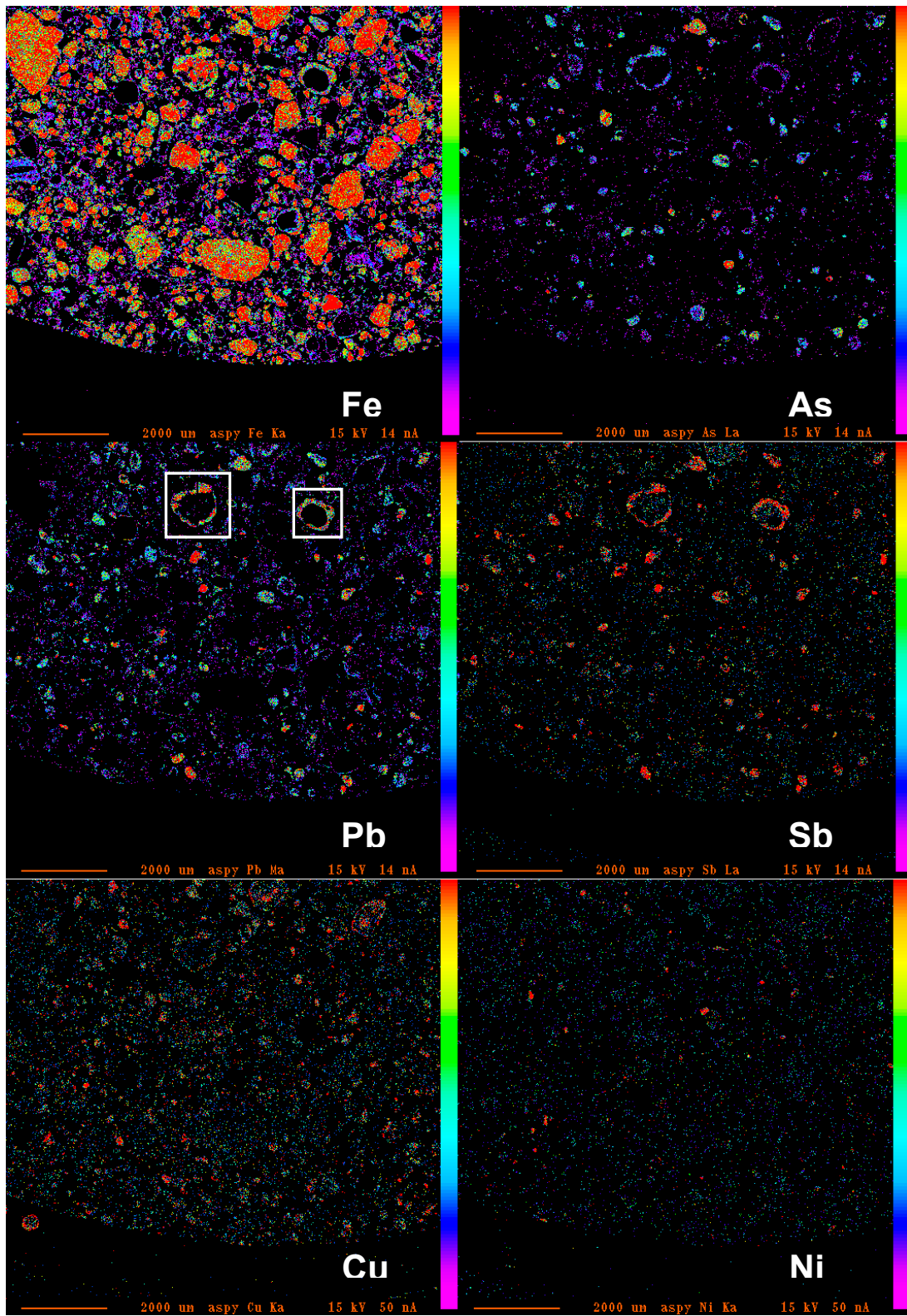
Clés : QRTZ, quartz [SiO₂]; HEMA, hématite [Fe₂O₃]; GYPS, gypse [CaSO₄•2H₂O]; JARO, jarosite [Fe₃⁺³(SO₄)₂(OH)₆]; SOUF, soufre natif [S]; FALC, feldspath alcalin [(Na,K)AlSi₃O₈]; AMOR, phases minérales amorphes.

ANNEXE 3

Micro-cartographies chimiques (MSE) de Si, Fe, S, Pb et As avec en bas à droite image résultante du traitement en fausses couleurs suite à l'addition des cinq autres images (pas 4 μm)

Micro-cartographies chimiques (MSE) de Fe, As, Pb, Sb, Cu, Ni





Les grains entourés de blancs sont ceux dont l'image MEB est présentée dans le rapport.

ANNEXE 4

Analyses ponctuelles à la microsonde électronique

Résultats des analyses MSE non ciblées distribuées de manière "aléatoire", paramètres statistiques élémentaires,

| | | K2O | Na2O | Fe2O3 | FeO | SO3 | As2O5 | Sb2O5 | SiO2 | ZnO | PbO | MgO | TiO2 | Al2O3 | MnO | CaO | Total |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|--------|
| Feldspaths | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 7,85 | 4,63 | | 1,43 | 0,83 | 0,03 | 0,08 | 60,63 | 0,06 | 0,09 | 0,05 | 0,02 | 17,30 | 0,01 | 0,39 | 93,39 |
| 16 | Max | 16,19 | 11,65 | | 8,43 | 4,91 | 0,18 | 0,29 | 67,25 | 0,26 | 0,58 | 0,20 | 0,11 | 21,36 | 0,06 | 2,48 | 101,57 |
| | Min | 0,06 | 0,25 | | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 37,07 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 11,91 | 0,00 | 0,00 | 66,96 |
| | Ecart Ty | 7,07 | 4,20 | | 2,41 | 1,59 | 0,05 | 0,08 | 8,82 | 0,10 | 0,20 | 0,07 | 0,03 | 2,85 | 0,02 | 0,69 | 10,48 |
| | Varia | 0,90 | 0,91 | | 1,69 | 1,91 | 1,97 | 1,05 | 0,15 | 1,74 | 2,20 | 1,41 | 1,33 | 0,16 | 1,66 | 1,77 | 0,11 |
| Mélanges FeOxyde dominant | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 0,74 | 0,26 | 42,27 | | 9,30 | 1,80 | 0,74 | 7,70 | 0,26 | 3,75 | 0,14 | 0,11 | 1,85 | 0,02 | 1,22 | 66,84 |
| 54 | Max | 16,19 | 11,08 | 60,52 | | 14,28 | 3,87 | 14,96 | 66,98 | 1,14 | 6,04 | 0,27 | 0,16 | 19,05 | 0,08 | 6,07 | 100,21 |
| | Min | 0,06 | 0,10 | 43,78 | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,74 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,46 | 0,00 | 0,00 | 64,90 |
| | Ecart Ty | 6,63 | 2,83 | 6,66 | | 4,17 | 1,30 | 3,69 | 29,22 | 0,32 | 2,05 | 0,07 | 0,05 | 8,14 | 0,03 | 1,51 | 13,80 |
| | Varia | 8,92 | 10,81 | 0,16 | | 0,45 | 0,73 | 4,98 | 3,80 | 1,20 | 0,55 | 0,53 | 0,48 | 4,39 | 1,45 | 1,23 | 0,21 |
| Oxydes de Fer | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 0,15 | 0,10 | 74,32 | | 2,18 | 0,44 | 0,15 | 1,13 | 0,18 | 0,92 | 0,08 | 0,04 | 0,53 | 0,02 | 0,12 | 80,36 |
| 187 | Max | 1,09 | 0,52 | 97,32 | | 11,12 | 7,31 | 4,78 | 9,90 | 1,31 | 6,25 | 2,28 | 0,78 | 3,51 | 0,10 | 3,51 | 98,10 |
| | Min | 0,00 | 0,00 | 38,79 | | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 49,23 |
| | Ecart Ty | 0,20 | 0,10 | 13,82 | | 2,14 | 0,76 | 0,44 | 1,62 | 0,23 | 1,12 | 0,19 | 0,07 | 0,61 | 0,02 | 0,31 | 11,90 |
| | Varia | 1,34 | 1,04 | 0,19 | | 0,98 | 1,72 | 3,00 | 1,43 | 1,29 | 1,21 | 2,26 | 1,86 | 1,13 | 1,50 | 2,58 | 0,15 |
| Mélanges s.l. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 1,51 | 0,38 | 20,56 | | 12,19 | 1,67 | 0,22 | 14,10 | 0,76 | 4,92 | 0,31 | 0,12 | 6,86 | 0,02 | 1,75 | 65,39 |
| 20 | Max | 3,35 | 1,11 | 29,76 | | 20,18 | 9,47 | 1,08 | 27,31 | 11,11 | 21,56 | 0,78 | 0,32 | 30,93 | 0,10 | 8,12 | 77,36 |
| | Min | 0,11 | 0,07 | 10,18 | | 2,53 | 0,00 | 0,00 | 0,38 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,46 | 0,00 | 0,00 | 49,30 |
| | Ecart Ty | 0,87 | 0,28 | 5,16 | | 5,63 | 2,56 | 0,24 | 7,58 | 2,48 | 4,89 | 0,20 | 0,09 | 6,87 | 0,03 | 2,96 | 7,48 |
| | Varia | 0,58 | 0,75 | 0,25 | | 0,46 | 1,53 | 1,05 | 0,54 | 3,25 | 0,99 | 0,62 | 0,74 | 1,00 | 1,46 | 1,69 | 0,11 |
| Pylosilicates | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 8,37 | 0,67 | | 2,06 | 0,48 | 0,02 | 0,05 | 53,34 | 0,09 | 0,17 | 1,20 | 0,11 | 24,94 | 0,03 | 0,09 | 91,61 |
| 10 | Max | 12,45 | 2,83 | | 3,45 | 0,80 | 0,11 | 0,19 | 68,97 | 0,31 | 0,65 | 1,72 | 0,27 | 34,36 | 0,06 | 0,21 | 99,89 |
| | Min | 6,11 | 0,08 | | 0,94 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 45,22 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 0,00 | 11,59 | 0,00 | 0,00 | 85,35 |
| | Ecart Ty | 1,68 | 0,88 | | 0,74 | 0,27 | 0,04 | 0,07 | 7,75 | 0,14 | 0,22 | 0,66 | 0,08 | 6,89 | 0,02 | 0,07 | 5,41 |
| | Varia | 0,20 | 1,31 | | 0,36 | 0,56 | 2,20 | 1,36 | 0,15 | 1,46 | 1,29 | 0,55 | 0,75 | 0,28 | 0,79 | 0,84 | 0,06 |
| Quartz | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 0,14 | 0,07 | | 0,88 | 0,34 | 0,03 | 0,03 | 92,54 | 0,08 | 0,13 | 0,06 | 0,03 | 0,63 | 0,02 | 0,08 | 95,06 |
| 78 | Max | 2,05 | 2,14 | | 8,89 | 3,78 | 0,73 | 0,22 | 101,37 | 0,44 | 1,08 | 1,03 | 0,19 | 7,17 | 0,13 | 1,17 | 102,12 |
| | Min | 0,00 | 0,00 | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 39,32 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 47,50 |
| | Ecart Ty | 0,36 | 0,24 | | 1,34 | 0,74 | 0,09 | 0,06 | 12,81 | 0,11 | 0,20 | 0,17 | 0,04 | 1,43 | 0,03 | 0,18 | 10,29 |
| | Varia | 2,58 | 3,58 | | 1,52 | 2,19 | 2,63 | 1,64 | 0,14 | 1,47 | 1,57 | 2,64 | 1,57 | 2,26 | 1,32 | 2,25 | 0,11 |
| Mélanges à silicates dominants | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 2,30 | 1,23 | 7,59 | | 2,51 | 0,27 | 0,12 | 53,02 | 0,08 | 0,35 | 0,54 | 0,28 | 11,51 | 0,02 | 0,65 | 80,45 |
| 20 | Max | 13,03 | 7,64 | 34,47 | | 10,31 | 2,78 | 0,37 | 71,16 | 0,35 | 2,61 | 1,73 | 1,94 | 32,00 | 0,07 | 5,55 | 95,44 |
| | Min | 0,00 | 0,00 | 0,66 | | 0,19 | 0,00 | 0,00 | 33,66 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 45,43 |
| | Ecart Ty | 3,17 | 2,18 | 8,23 | | 2,83 | 0,65 | 0,13 | 9,73 | 0,10 | 0,70 | 0,52 | 0,46 | 8,51 | 0,02 | 1,32 | 13,05 |
| | Varia | 1,38 | 1,77 | 1,08 | | 1,13 | 2,46 | 1,10 | 0,18 | 1,14 | 2,00 | 0,96 | 1,64 | 0,74 | 1,49 | 2,02 | 0,16 |
| Sulfates de calcium | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 0,09 | 0,06 | | 2,67 | 49,08 | 0,13 | 0,08 | 1,40 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,25 | 0,02 | 35,12 | 89,01 |
| 39 | Max | 0,47 | 0,22 | | 13,14 | 61,61 | 1,33 | 0,43 | 13,73 | 0,29 | 0,68 | 0,31 | 0,11 | 0,90 | 0,09 | 42,60 | 104,65 |
| | Min | 0,00 | 0,00 | | 0,15 | 28,37 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 23,93 | 62,60 |
| | Ecart Ty | 0,11 | 0,06 | | 3,37 | 9,08 | 0,27 | 0,10 | 2,40 | 0,08 | 0,11 | 0,05 | 0,03 | 0,29 | 0,03 | 6,33 | 11,87 |
| | Varia | 1,18 | 1,13 | | 1,26 | 0,19 | 2,13 | 1,23 | 1,71 | 1,81 | 6,24 | 1,42 | 1,39 | 1,16 | 1,61 | 0,18 | 0,13 |
| Mélanges sulfatés | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nombre de valeurs | Moy | 0,42 | 0,34 | 15,61 | | 31,13 | 0,27 | 0,17 | 5,40 | 0,14 | 1,52 | 0,06 | 0,08 | 0,92 | 0,03 | 17,46 | 73,46 |
| 14 | Max | 1,47 | 1,61 | 28,24 | | 41,13 | 0,88 | 0,42 | 25,13 | 0,56 | 13,72 | 0,22 | 0,32 | 2,15 | 0,09 | 28,91 | 95,46 |
| | Min | 0,03 | 0,07 | 1,62 | | 19,11 | 0,00 | 0,00 | 1,41 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,42 | 0,00 | 8,47 | 50,07 |
| | Ecart Ty | 0,39 | 0,44 | 7,98 | | 6,58 | 0,30 | 0,13 | 6,35 | 0,17 | 3,67 | 0,05 | 0,09 | 0,47 | 0,04 | 6,50 | 10,71 |
| | Varia | 0,94 | 1,30 | 0,51 | | 0,21 | 1,10 | 0,79 | 1,18 | 1,26 | 2,41 | 0,86 | 1,05 | 0,51 | 1,49 | 0,37 | 0,15 |

Clés, Moy, moyennes; Max, maximum; Min, minimum, Ecart Ty, écart type; Varia, coefficient de variation, $V = \text{Ecart Type} / \text{Moyenne}$, Les mélanges correspondent aux "mélanges mécaniques", se conférer à la note infrapaginale, 702 points traités, conservés 438 ayant un total supérieur à 45%

Analyses MSE représentatives des sulfates de plomb, anglésite [PbSO₄]

| Points | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | FeO | SO ₃ | As ₂ O ₅ | Sb ₂ O ₅ | SiO ₂ | ZnO | PbO | MgO | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MnO | CaO | Total |
|--|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|------|------------------|--------------------------------|------|------|--------|
| 20 | 0,06 | 0,02 | 2,28 | 2,06 | 25,94 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 0,16 | 74,34 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 102,94 |
| 19 | 0,00 | 0,07 | 2,64 | 2,38 | 26,83 | 0,00 | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 72,55 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 102,15 |
| 22 | 0,02 | 0,00 | 3,01 | 2,71 | 27,26 | 0,03 | 0,00 | 0,17 | 0,00 | 72,47 | 0,00 | 0,11 | 0,05 | 0,00 | 0,07 | 103,19 |
| 21 | 0,00 | 0,00 | 2,71 | 2,44 | 27,06 | 0,10 | 0,14 | 0,08 | 0,00 | 71,68 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,01 | 101,86 |
| 26 | 0,03 | 0,00 | 3,47 | 3,13 | 24,80 | 0,00 | 0,34 | 0,07 | 0,25 | 70,20 | 0,07 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 99,28 |
| 28 | 0,01 | 0,00 | 3,20 | 2,88 | 24,86 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 0,17 | 70,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 0,01 | 98,47 |
| Formule structurale calculée sur la base de 8 oxygènes | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Points | K | Na | Fe ₃₊ | Fe ₂₊ | S | As | Sb | Si | Zn | Pb | Mg | Ti | Al | Mn | Ca | S/Pb |
| 20 | 0,01 | 0,00 | 0,17 | 0,00 | 1,91 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 1,97 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,97 |
| 19 | 0,00 | 0,01 | 0,19 | 0,00 | 1,94 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,88 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,03 |
| 22 | 0,00 | 0,00 | 0,21 | 0,00 | 1,93 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 1,84 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 1,05 |
| 21 | 0,00 | 0,00 | 0,19 | 0,00 | 1,94 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 1,84 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,05 |
| 26 | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 0,00 | 1,87 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 1,90 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,98 |
| 28 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 0,00 | 1,89 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 1,91 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,99 |

Nombre de points traités 53

Analyses MSE des oxydes de fer porteurs d'arsenic, paramètres statistiques élémentaires et analyses représentatives et analyse d'un chlorure de potassium,

| Arseniate | | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | FeO | SO ₃ | As ₂ O ₅ | Sb ₂ O ₅ | SiO ₂ | ZnO | PbO | MgO | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MnO | CaO | Total | As ₂ O ₅ / Fe ₂ O ₃ | As/Fe |
|-------------------------|----------|------------------|-------------------|--------------------------------|------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|--|-------|
| Nombre de valeurs 48 | Moy | 0,39 | 0,20 | 37,31 | | 8,60 | 20,94 | 1,24 | 1,67 | 0,37 | 9,07 | 0,06 | 0,06 | 0,89 | 0,01 | 0,06 | 80,90 | 0,61 | 0,42 |
| | Max | 1,19 | 0,37 | 69,65 | | 15,46 | 33,04 | 7,15 | 12,32 | 1,07 | 25,64 | 0,29 | 0,37 | 3,57 | 0,08 | 0,28 | 93,37 | 1,01 | 0,70 |
| | Min | 0,04 | 0,07 | 23,22 | | 0,87 | 8,16 | 0,05 | 0,13 | 0,00 | 0,33 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 62,57 | 0,20 | 0,14 |
| | Ecart Ty | 0,29 | 0,07 | 10,94 | | 3,58 | 6,37 | 1,34 | 2,65 | 0,29 | 5,70 | 0,05 | 0,08 | 0,65 | 0,02 | 0,07 | 7,67 | 0,24 | 0,17 |
| | Varia | 0,74 | 0,36 | 0,29 | | 0,42 | 0,30 | 1,08 | 1,59 | 0,79 | 0,63 | 0,87 | 1,33 | 0,74 | 1,64 | 1,03 | 0,09 | 0,40 | 0,40 |
| | Point | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 64 | 0,19 | 0,14 | 32,71 | | 7,77 | 33,04 | 0,81 | 0,34 | 0,87 | 10,97 | 0,01 | 0,05 | 0,48 | 0,00 | 0,00 | 87,36 | 1,01 | 0,70 |
| | 70 | 0,17 | 0,11 | 36,44 | | 8,15 | 32,74 | 0,74 | 0,71 | 1,07 | 9,90 | 0,07 | 0,00 | 0,51 | 0,02 | 0,03 | 90,65 | 0,90 | 0,62 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 88,74 | 0,94 | 0,65 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 84,97 | 1,00 | 0,70 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 91,19 | 0,78 | 0,54 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 86,24 | 0,91 | 0,63 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 87,51 | 0,80 | 0,56 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 85,46 | 0,91 | 0,63 |
| | 75 | 0,28 | 0,20 | 31,71 | | 9,41 | 28,25 | 0,68 | 0,23 | 0,92 | 13,84 | 0,07 | 0,08 | 0,34 | 0,00 | 0,00 | 86,03 | 0,89 | 0,62 |
| | 66 | 0,22 | 0,21 | 28,03 | | 11,07 | 27,29 | 0,81 | 0,49 | 0,42 | 19,50 | 0,04 | 0,00 | 0,49 | 0,01 | 0,09 | 88,67 | 0,97 | 0,68 |
| Chlorure | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 7 | 33,44 | 3,75 | | 2,18 | 1,37 | 0,00 | 0,68 | 1,67 | 0,43 | 0,70 | 0,13 | 0,12 | 0,77 | 0,00 | 0,29 | 45,53 | | |

ANNEXE 5

Résultats expérimentaux des essais de macération

Résultats Expérimentaux d'essai de macération

| | | | | | |
|-----------------|-----------------------------|------|--------|------|----------|
| Matériau/déchet | Cendres de pyrites grillées | | | | |
| Granulométrie | < 1 mm | Labo | POLDEN | Date | 4-nov-02 |

| Référence de lixiviation | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------|-------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Matériau humide | g | 32,52 | 32,52 | 32,52 | 32,52 | 32,52 |
| Humidité | % | 7,76 | 7,76 | 7,76 | 7,76 | 7,76 |
| Matériau sec | g | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 |
| H2O | ml | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| L/S | ml/g | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Date de démarrage | | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 |
| Date de fin | | 6/11/02 15:00 | 8/11/02 15:00 | 12/11/02 15:00 | 15/11/02 15:00 | 19/11/02 15:00 |
| Temps de contact | jours | 2 | 4 | 8 | 11 | 15 |
| pH | | 2,64 | 2,57 | 2,54 | 2,47 | 2,44 |
| Différence de pH | | | -0,07 | -0,03 | -0,07 | -0,03 |
| conductivité | µS/cm | 5320 | 5320 | 5290 | 5530 | 5490 |

| Référence de lixiviation | | | 5 |
|------------------------------|------------|--------|------|
| Elément | CT (mg/kg) | LD | mg/l |
| Al | 17470 | 0,002 | 515 |
| Ca | 17857 | 0,0002 | 496 |
| Cu | 2326 | 0,002 | 156 |
| Fe | 329436 | 0,0003 | 26 |
| K | 7471 | 0,08 | 2,1 |
| Mg | 3600 | 0,0007 | 289 |
| Ni | 1012 | 0,002 | 127 |
| Pb | 14759 | 0,004 | 1,1 |
| Si | 108733 | 0,005 | 47 |
| Zn | 3083 | 0,0004 | 221 |
| Anions | | | mg/l |
| Cl ⁻ | | 0,1 | 40,3 |
| SO ₄ ⁻ | 30000 | 0,1 | 5520 |
| Arsenic | | | mg/l |
| As tot | 3961 | | 0,55 |
| As III | | | 0,49 |
| As V | | | 0,06 |
| Potentiel redox | | | mV |
| Eh | | | 722 |

Résultats Expérimentaux d'essai de macération

| | | | | | |
|-----------------|-----------------------------|------|--------|------|----------|
| Matériau/déchet | Cendres de pyrites grillées | | | | |
| Granulométrie | < 1 mm | Labo | POLDEN | Date | 4-nov-02 |

| Référence de lixiviation | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------|-------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Matériau humide | g | 32,52 | 32,52 | 32,52 | 32,52 | 32,52 |
| Humidité | % | 7,76 | 7,76 | 7,76 | 7,76 | 7,76 |
| Matériau sec | g | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 |
| H2O | ml | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| L/S | ml/g | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Date de démarrage | | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 |
| Date de fin | | 6/11/02 15:00 | 8/11/02 15:00 | 12/11/02 15:00 | 15/11/02 15:00 | 19/11/02 15:00 |
| Temps de contact | jours | 2 | 4 | 8 | 11 | 15 |
| pH | | 2,61 | 2,58 | 2,53 | 2,46 | 2,43 |
| Différence de pH | | | -0,03 | -0,05 | -0,07 | -0,03 |
| conductivité | µS/cm | 5300 | 5340 | 5180 | 5500 | 5530 |

| Référence de lixiviation | | | | 10 |
|------------------------------|------------|--------|------|------|
| Elément | CT (mg/kg) | LD | | |
| Al | 17470 | 0,002 | mg/l | |
| Ca | 17857 | 0,0002 | 476 | |
| Cu | 2326 | 0,002 | 462 | |
| Fe | 329436 | 0,0003 | 158 | |
| K | 7471 | 0,08 | 27 | |
| Mg | 3600 | 0,0007 | 1,8 | |
| Ni | 1012 | 0,002 | 280 | |
| Pb | 14759 | 0,004 | 121 | |
| Si | 108733 | 0,005 | 1,2 | |
| Zn | 3083 | 0,0004 | 48 | |
| Anions | | | | mg/l |
| Cl ⁻ | | 0,1 | 39,9 | |
| SO ₄ ⁻ | 30000 | 0,1 | 5634 | |
| Arsenic | | | | mg/l |
| As tot | 3961 | | 0,61 | |
| As III | | | 0,46 | |
| As V | | | 0,17 | |
| Potentiel redox | | | | mV |
| Eh | | | 721 | |

Résultats Expérimentaux d'essai de macération

| | | | | | |
|-----------------|-----------------------------|------|--------|------|----------|
| Matériau/déchet | Cendres de pyrites grillées | | | | |
| Granulométrie | < 1 mm | Labo | POLDEN | Date | 4-nov-02 |

| Référence de lixiviation | | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|--------------------------|-------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| Matériau humide | g | 32,52 | 32,52 | 32,52 | 32,52 | 32,52 |
| Humidité | % | 7,76 | 7,76 | 7,76 | 7,76 | 7,76 |
| Matériau sec | g | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 |
| H2O | ml | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| L/S | ml/g | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Date de démarrage | | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 | 4/11/02 15:00 |
| Date de fin | | 6/11/02 15:00 | 8/11/02 15:00 | 12/11/02 15:00 | 15/11/02 15:00 | 19/11/02 15:00 |
| Temps de contact | jours | 2 | 4 | 8 | 11 | 15 |
| pH | | 2,60 | 2,56 | 2,55 | 2,46 | 2,45 |
| Différence de pH | | | -0,04 | -0,01 | -0,09 | -0,01 |
| conductivité | µS/cm | 5390 | 5400 | 5360 | 5500 | 5410 |

| Référence de lixiviation | | | | 15 |
|------------------------------|------------|--------|--|------|
| Elément | CT (mg/kg) | LD | | mg/l |
| Al | 17470 | 0,002 | | 472 |
| Ca | 17857 | 0,0002 | | 486 |
| Cu | 2326 | 0,002 | | 153 |
| Fe | 329436 | 0,0003 | | 25 |
| K | 7471 | 0,08 | | 2,8 |
| Mg | 3600 | 0,0007 | | 282 |
| Ni | 1012 | 0,002 | | 123 |
| Pb | 14759 | 0,004 | | 1,0 |
| Si | 108733 | 0,005 | | 44 |
| Zn | 3083 | 0,0004 | | 217 |
| Anions | | | | mg/l |
| Cl ⁻ | | 0,1 | | 41,0 |
| SO ₄ ⁻ | 30000 | 0,1 | | 5430 |
| Arsenic | | | | mg/l |
| As tot | 3961 | | | 0,68 |
| As III | | | | 0,51 |
| As V | | | | 0,17 |
| Potentiel redox | | | | mV |
| Eh | | | | 722 |

ANNEXE 6

Résultats expérimentaux des essais d'influence du pH

Résultats Expérimentaux d'essai ANC à la soude (NaOH)

| | | |
|------------------|-----------------------------|-------------|
| Matériau/déchet | Cendres de pyrites grillées | |
| Granulométrie | < 1 mm | Labo POLDEN |
| Durée de l'essai | 14 jours | |
| Date | | |

| Référence de lixiviation | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 4.1 | 4.2 | 4.3 | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 5.1 | 5.2 | 5.3 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Matériau sec | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 |
| H ₂ O | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 147,60 | 147,60 | 147,60 | 141,60 | 141,60 | 141,60 | 139,80 | 139,80 | 139,80 | 138,00 | 138,00 | 138,00 |
| base | | | | 2,40 | 2,40 | 2,40 | 8,40 | 8,40 | 8,40 | 10,20 | 10,20 | 10,20 | 12,00 | 12,00 | 12,00 |
| conc. base | | | | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| OH- ajouté | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,28 | 0,28 | 0,28 | 0,34 | 0,34 | 0,34 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| L/S | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| pH après 13 jours | 2,35 | 2,31 | 2,33 | 3,25 | 3,26 | 3,25 | 4,56 | 4,60 | 4,64 | 5,34 | 5,30 | 5,29 | 6,41 | 6,40 | 6,43 |
| pH après 14 jours et filtration | 2,50 | 2,46 | 2,46 | 3,39 | 3,39 | 3,37 | 4,51 | 4,60 | 4,65 | 5,30 | 5,36 | 5,39 | 6,67 | 6,53 | 6,55 |
| ΔpH entre 13 et 14 jours | 0,15 | 0,15 | 0,13 | 0,14 | 0,13 | 0,12 | -0,05 | 0,00 | 0,01 | -0,04 | 0,06 | 0,10 | 0,26 | 0,13 | 0,12 |
| conductivité | 5090 | 5210 | 5240 | 4970 | 5080 | 5070 | 6250 | 6400 | 6280 | 6750 | 6750 | 6690 | 7230 | 7370 | 7270 |
| Potentiel redox | 719 | 723 | 722 | 595 | 626 | 622 | 537 | 539 | 531 | 522 | 516 | 505 | 467 | 464 | 453 |

| Référence de lixiviation | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 4.1 | 4.2 | 4.3 | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 5.1 | 5.2 | 5.3 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Elément | LD | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 17470 | 458,4 | 438,3 | 453,4 | 416,0 | 389,0 | 25,1 | 28,1 | 19,5 | 1,0 | 1,6 | 1,4 | <LD | <LD | <LD |
| Ca | 17857 | 475,2 | 487,8 | 453,7 | 517,2 | 546,2 | 368,6 | 451,1 | 474,8 | 421,1 | 473,2 | 367,8 | 415,6 | 332,3 | 382,1 |
| Cu | 2326 | 0,002 | 145,61 | 149,60 | 79,65 | 82,94 | 29,81 | 30,74 | 28,73 | 4,61 | 5,60 | 5,58 | 0,30 | 0,37 | 0,30 |
| Fe | 329436 | 19,24 | 25,43 | 23,23 | 8,94 | 3,82 | 0,60 | 0,63 | 0,59 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,02 | 0,05 | 0,08 |
| K | 7471 | 0,08 | 2,2 | 2,1 | 2,9 | 2,9 | 3,6 | 3,4 | 3,7 | 4,2 | 3,2 | 3,9 | 3,3 | 2,7 | 3,1 |
| Mg | 3600 | 0,0007 | 306,33 | 298,08 | 277,42 | 259,93 | 225,82 | 275,82 | 266,96 | 245,40 | 248,14 | 230,24 | 247,74 | 205,10 | 229,14 |
| Ni | 1012 | 0,002 | 136,30 | 134,44 | 125,08 | 126,68 | 105,72 | 110,45 | 105,04 | 57,03 | 62,54 | 63,95 | 9,60 | 10,90 | 9,11 |
| Pb | 14759 | 0,004 | 1,48 | 1,55 | 1,14 | 1,34 | 0,74 | 1,13 | 1,22 | 1,09 | 1,22 | 1,13 | 0,43 | 0,52 | 0,42 |
| Si | 108733 | 0,005 | 39,11 | 43,55 | 27,71 | 27,30 | 9,51 | 9,53 | 9,99 | 13,71 | 12,41 | 12,31 | 8,84 | 8,70 | 9,34 |
| Zn | 3083 | 0,0004 | 217,38 | 217,19 | 224,94 | 187,03 | 182,59 | 190,52 | 180,91 | 114,21 | 118,08 | 128,23 | 26,55 | 32,38 | 26,60 |

Anions mg/l

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cl ⁻ | n.d. | 32,8 | 33,2 | 34,0 | 31,2 | 30,8 | 33,7 | 34,6 | 34,1 | 32,6 | 32,1 | 32,6 | 32,9 | 35,6 | 34,2 |
| SO ₄ ²⁻ | 30000 | 4808 | 5316 | 5504 | 4968 | 5198 | 5327 | 5580 | 5615 | 5372 | 5547 | 5666 | 6077 | 6449 | 6262 |

Spéciation de l'arsenic µg/l

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| As III | n.d. | 382,3 | 535,5 | n.d. | 373,4 | 394,8 | 100,0 | 89,4 | n.d. | n.d. | n.d. | 84,5 | 33,9 | n.d. | n.d. |
| As V | n.d. | 147,7 | 14,4 | n.d. | 19,8 | 18,3 | 12,5 | 9,2 | n.d. | n.d. | n.d. | 11,2 | 7,3 | n.d. | n.d. |
| As tot | 3961 | 468,0 | 506,0 | 544,0 | 388,0 | 394,0 | 104,8 | 47,2 | 50,4 | 101,2 | 86,4 | 90,4 | 36,2 | 34,2 | 41,9 |

* LD=Limite de Détection

Résultats Expérimentaux d'essai ANC à la soude (NaOH) - SUITE

| | | | |
|------------------|----------|-----------------------------|----------|
| Matériau/déchet | | Cendres de pyrites grillées | |
| Granulométrie | < 1 mm | Labo | POLDEN |
| Durée de l'essai | 14 jours | Date | 14 jours |

| Référence de lixiviation | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 9.1 | 9.2 | 9.3 | 10.1 | 10.2 | 10.3 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Matériau sec | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 |
| H ₂ O | 136,40 | 136,40 | 136,40 | 132,00 | 132,00 | 132,00 | 128,00 | 128,00 | 128,00 | 122,00 | 122,00 | 122,00 | 110,00 | 110,00 | 110,00 |
| base | 13,60 | 13,60 | 13,60 | 18,00 | 18,00 | 18,00 | 22,00 | 22,00 | 22,00 | 28,00 | 28,00 | 28,00 | 40,00 | 40,00 | 40,00 |
| conc. base | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| OH- ajouté | 0,45 | 0,45 | 0,45 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 1,33 | 1,33 | 1,33 |
| L/S | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| pH après 13 jours | 7,25 | 7,34 | 7,10 | 9,23 | 9,30 | 9,29 | 9,72 | 9,84 | 9,83 | 10,65 | 10,69 | 10,68 | 12,02 | 12,07 | 11,96 |
| pH après 14 jours et filtration | 7,09 | 7,17 | 7,06 | 8,34 | 8,53 | 8,58 | 9,36 | 9,45 | 9,41 | 10,33 | 10,38 | 10,36 | 11,87 | 11,91 | 11,78 |
| ΔpH entre 13 et 14 jours | -0,16 | -0,17 | -0,04 | -0,89 | -0,77 | -0,71 | -0,36 | -0,39 | -0,42 | -0,32 | -0,31 | -0,32 | -0,15 | -0,16 | -0,18 |
| conductivité | 7590 | 7830 | 7780 | 8570 | 8770 | 8800 | 10020 | 9940 | 9990 | 11960 | 12130 | 12180 | 16010 | 16220 | 16110 |
| Potentiel redox | 409 | 396 | 397 | 310 | 298 | 294 | 279 | 271 | 253 | 228 | 229 | 209 | 126 | 125 | 129 |

| Référence de lixiviation | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 9.1 | 9.2 | 9.3 | 10.1 | 10.2 | 10.3 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Elément | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD | LD |
| Al | 17470 | 0,002 | <LD | 0,3 | 0,6 | 0,6 | 3,7 | 6,1 | 5,4 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 1,0 | 1,0 | 0,6 |
| Ca | 17857 | 0,0002 | 461,7 | 435,3 | 472,7 | 481,8 | 533,1 | 473,9 | 497,9 | 574,3 | 636,2 | 496,9 | 46,6 | 41,9 | 56,5 |
| Cu | 2326 | 0,002 | 0,07 | 0,08 | 0,13 | 0,14 | 0,203 | 0,198 | 0,209 | 0,599 | 0,608 | 0,587 | 0,726 | 0,818 | 1,025 |
| Fe | 329436 | 0,0003 | 0,03 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,023 | 0,033 | 0,024 | 0,018 | 0,037 | 0,09 | 0,072 | 0,068 | 0,063 |
| K | 7471 | 0,08 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 3,5 | 5,1 | 4,7 | 4,4 | 6,0 | 6,4 | 6,4 | 19,6 | 18,4 | 19,4 |
| Mg | 3600 | 0,0007 | 200,63 | 207,39 | 195,89 | 24,01 | 3,005 | 3,007 | 3,18 | 1,722 | 1,579 | 1,779 | 0,023 | 0,013 | 0,031 |
| Ni | 1012 | 0,002 | 1,49 | 1,23 | 2,88 | 0,01 | 0,03 | 0,015 | 0,014 | 0,015 | 0,017 | 0,017 | 0,029 | 0,032 | 0,036 |
| Pb | 14759 | 0,004 | 0,10 | 0,09 | 0,16 | 0,03 | 0,016 | 0,015 | 0,014 | 0,014 | 0,018 | 0,043 | 0,053 | 0,056 | 0,036 |
| Si | 108733 | 0,005 | 7,40 | 7,23 | 9,76 | 0,60 | 0,231 | 0,324 | 0,307 | 4,353 | 4,659 | 4,648 | 42,681 | 51,393 | 49,762 |
| Zn | 3083 | 0,0004 | 2,15 | 1,83 | 3,42 | 0,22 | 0,09 | 0,13 | 0,13 | 0,11 | 0,12 | 0,09 | 0,20 | 0,27 | 0,19 |

| Anions | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 9.1 | 9.2 | 9.3 | 10.1 | 10.2 | 10.3 |
|-------------------------------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Cl ⁻ | n.d. | 0,1 | 33,6 | 33,3 | 33,5 | 33,4 | 34,9 | 33,7 | 34,9 | 36,9 | 36,3 | 38 | 35,8 | 37,6 | 35,8 |
| SO ₄ ²⁻ | 30000 | 0,1 | 6200 | 6769 | 7191 | 7597 | 8292 | 8107 | 8673 | 10019 | 10415 | 10635 | 11783 | 12571 | 12817 |

| Spéciation de l'arsenic | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 9.1 | 9.2 | 9.3 | 10.1 | 10.2 | 10.3 |
|-------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| As III | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 247,6 | n.d. | 82,8 | n.d. | n.d. | 718,3 | n.d. | 14328,3 | 11855,3 |
| As V | n.d. | n.d. | n.d. | 251,1 | n.d. | n.d. | 517,8 | n.d. | 621,2 | n.d. | n.d. | 1504,0 | n.d. | 12882,2 | 8820,9 |
| As tot | 3961 | 39,3 | 31,1 | 293,0 | 276,0 | 301,0 | 842,0 | 782,0 | 754,0 | 2510,0 | 2000,0 | 2270,0 | 29600,0 | 27600,0 | 23400,0 |

* LD=Limite de Détection

Résultats Expérimentaux d'essai ANC à la chaux (Ca(OH)₂)

| | | | | | |
|------------------|--------|-----------------------------|--------|--|------|
| Matériau/déchet | | Cendres de pyrites grillées | | | |
| Granulométrie | < 1 mm | Labo | POLDEN | | Date |
| Durée de l'essai | | 14 jours | | | |

| Référence de lixiviation | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 7 | 10 | 9 |
|---------------------------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Matériau sec | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 | 30,00 |
| H ₂ O | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 |
| masse Ca(OH) ₂ | g | 0,10 | 0,34 | 0,40 | 0,51 | 0,61 | 0,77 | 1,10 | 2,21 |
| OH- ajouté | mmol/g | 0,00 | 0,09 | 0,31 | 0,36 | 0,46 | 0,69 | 0,99 | 1,72 |
| L/S | ml/g | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| pH après 13 jours | | 2,36 | 3,18 | 4,66 | 5,68 | 6,82 | 9,27 | 10,34 | 11,84 |
| pH après filtration | | 2,62 | 3,48 | 4,79 | 6,02 | 6,99 | 7,75 | 8,48 | 11,64 |
| ΔpH entre 13 et 14 jours | | 0,26 | 0,30 | 0,13 | 0,34 | 0,17 | -0,45 | -0,31 | -0,20 |
| conductivité | μS/cm | 5300 | 4090 | 3060 | 2850 | 2490 | 1982 | 2060 | 2500 |
| Potentiel redox | mV | 727 | 661 | 553 | 504 | 420 | 370 | 273 | 154 |

| Référence de lixiviation | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 8 | 4 | 7 | 10 | 9 |
|-------------------------------|---------|------------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | Élément | CT (mg/kg) | LD | mg/l | | | | | | |
| Al | 17470 | 0,002 | 1103,43 | 705,49 | 6,01 | 0,13 | 0,00 | 0,88 | 0,15 | 0,00 |
| Ca | 17857 | 0,0002 | 500,4 | 474,1 | 527,2 | 573,5 | 859,8 | 688,1 | 769,6 | 744,1 |
| Cu | 2326 | 0,002 | 167,80 | 88,01 | 16,93 | 2,22 | 0,08 | 0,18 | 0,24 | 0,52 |
| Fe | 329436 | 0,0003 | 9,82 | 0,94 | 0,20 | 0,03 | 0,16 | 0,04 | 0,05 | 0,02 |
| K | 7471 | 0,08 | 2,0 | 1,5 | 1,3 | 1,7 | 1,3 | 1,0 | 0,8 | 32,8 |
| Mg | 3600 | 0,0007 | 362,23 | 335,70 | 385,33 | 263,91 | 223,82 | 103,55 | 5,77 | 4,13 |
| Ni | 1012 | 0,002 | 218,65 | 206,84 | 167,87 | 36,23 | 3,35 | 0,05 | 0,07 | 0,02 |
| Pb | 14759 | 0,004 | 1,28 | 1,19 | 1,17 | 0,72 | 0,18 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |
| Si | 108733 | 0,005 | 35,84 | 27,09 | 9,13 | 9,22 | 9,97 | 1,56 | 0,12 | 4,16 |
| Zn | 3083 | 0,0004 | 317,246 | 321,818 | 249,060 | 71,720 | 2,737 | 0,239 | 0,175 | 0,067 |
| Anions | | | | | | | | | | |
| Cl ⁻ | n.d. | 0,1 | 32,4 | 32,5 | 33,9 | 36,0 | 35,0 | 34,7 | 33,9 | 36,9 |
| SO ₄ ²⁻ | 30000 | 0,1 | 4992 | 4197 | 2576 | 2353 | 1900 | 1646 | 1447 | 1495 |
| Spéciation de l'arsenic | | | | | | | | | | |
| As III | n.d. | | 578,34 | 368,45 | 112,62 | 73,12 | 44,56 | 7,72 | 3,14 | 6,43 |
| As V | n.d. | | 63,97 | 35,57 | 13,66 | 10,39 | 9,48 | 20,51 | 84,55 | 229,90 |
| As tot | 3961 | | 558,0 | 398,0 | 114,4 | 78,8 | 46,9 | 28,4 | 120,0 | 496,0 |

* LD=Limite de Détection

ANNEXE 7

Résultats expérimentaux des essais d'influence du potentiel redox

Résultats Expérimentaux d'essai Redox

| | | | |
|------------------|----------|-----------------------------|----------|
| Matériau/déchet | | Cendres de pyrites grillées | |
| Granulométrie | < 1 mm | Labo | POLDEN |
| Durée de l'essai | 20 jours | Date | 3-Sep-03 |

| | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 4.1 | 4.2 | 4.3 |
|-------------------------------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|----------|--------|--------|
| Référence de lixiviation | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 | 30.00 |
| Matériau sec | g | g | g | g | g | g | g | g | g | g | g | g |
| H2O | ml | 139.00 | 139.00 | 128.00 | 128.00 | 128.00 | 132.00 | 132.00 | 132.00 | 132.00 | 132.00 | 132.00 |
| volume NaOH 0.98N | ml | | | | | | 13.60 | 13.60 | 13.60 | 13.60 | 13.60 | 13.60 |
| volume bisulfite | ml | 11.25 | 11.25 | 22.50 | 22.50 | 22.50 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| Concentration bisulfite | mol/l | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| mmol bisulfite / g MS | mmol/g | 0.75 | 0.75 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| L/S | ml/g | 5.01 | 5.01 | 5.01 | 5.02 | 5.02 | 4.99 | 4.99 | 4.99 | 4.99 | 4.99 | 4.99 |
| pH après 14 jours | mV | 2.48 | 2.45 | 2.46 | 2.44 | 2.45 | 6.65 | 6.71 | 6.66 | 6.71 | 6.7 | 6.7 |
| Redox après 14 jours | mV | 724.00 | 726.00 | 727.00 | 725.00 | 729.00 | 415.00 | 397.00 | 389.00 | 386.00 | 379 | 374 |
| pH à 20 j avant filtration | mV | 2.69 | 2.70 | 2.70 | 2.97 | 2.98 | 6.18 | 6.23 | 6.18 | 5.04 | 5.02 | 4.99 |
| redox à 20 j avant filtration | mV | 363.00 | 365.00 | 363.00 | 313.00 | 315.00 | 393.00 | 396.00 | 384.00 | 405.00 | 402 | 401 |
| cond après filtration | µS/cm | 14100.00 | 14570.00 | 14390.00 | 22600.00 | 22800.00 | 8710.00 | 8790.00 | 8770.00 | 11800.00 | 12060 | 12200 |

| Elément | CT (mg/kg) | mg/l | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 2.1 | 2.2 | 2.3 | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 4.1 | 4.2 | 4.3 |
| LD | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 17470 | 412.58 | 437.72 | 423.34 | 395.11 | 394.84 | 378.11 | <LD | <LD | <LD | 4.25 | 4.312 | 5.068 |
| As | 3961 | 32.09 | 32.23 | 31.76 | 32.75 | 35.88 | 35.35 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.10 | 0.098 | 0.108 |
| Ca | 17857 | 32085.00 | 32230.00 | 31759.00 | 32747.00 | 35883.00 | 35350.00 | 82.00 | 76.00 | 80.00 | 100.00 | 98.00 | 108.00 |
| Cu | 2326 | 498.620 | 507.468 | 501.651 | 609.053 | 632.401 | 627.805 | 356.791 | 415.397 | 403.460 | 400.689 | 428.715 | 422.688 |
| Fe | 329436 | 11.55 | 11.57 | 16.11 | 27.15 | 32.48 | 32.48 | 0.51 | 0.42 | 0.43 | 2.53 | 3.974 | 4.293 |
| K | 7471 | 840.45 | 874.07 | 904.77 | 1130.77 | 1120.12 | 1092.52 | <LD | <LD | <LD | 1.49 | 1.347 | 1.575 |
| Mg | 3600 | 105040 | 97940 | 98600 | 108440 | 116800 | 116560 | 7.6100 | 5.7780 | 5.9310 | 7.5040 | 7.563 | 6.314 |
| Ni | 1012 | 246.84 | 255.90 | 251.31 | 237.78 | 242.08 | 235.59 | 211.41 | 248.57 | 242.00 | 279.57 | 312.502 | 301.499 |
| Pb | 14759 | 116.35 | 122.51 | 116.99 | 115.89 | 113.97 | 109.61 | 20.16 | 20.81 | 18.21 | 68.92 | 79.466 | 79.407 |
| Si | 108733 | 0.98 | 1.36 | 1.80 | 1.09 | 1.10 | 1.31 | 0.54 | 0.73 | 0.73 | 2.14 | 2.137 | 3.524 |
| S | 3083 | 46.38 | 54.47 | 45.96 | 46.55 | 51.69 | 43.48 | 14.12 | 13.59 | 11.82 | 29.03 | 29.906 | 32.362 |
| Zn | 3083 | 227.868 | 246.399 | 235.184 | 235.076 | 233.422 | 217.011 | 32.979 | 32.887 | 28.940 | 141.622 | 163.212 | 164.522 |
| Anions | | mg/l | | | | | | | | | | | |
| Cl ⁻ | | 44.6 | 46.4 | 47.9 | 43.9 | 45.8 | 55.5 | 42.8 | 47.6 | 47.5 | 45.7 | 48.6199 | 47.2923 |
| SO ₄ ⁻ | 30000 | 17034.7 | 18645.8 | 19278.8 | 29270.9 | 31568.9 | 32678.5 | 6874.67 | 7111.73 | 7255.32 | 8759 | 8956 | 8980 |
| Spéciation de l'arsenic | | µg/l | | | | | | | | | | | |
| As III | | | | | | | | | | | | 46.20 | 58.6 |
| As V | | | | | | | | | | | | 17.40 | 15.6 |
| As tot | 3961 | | | | | | | | | | | 43.40 | 64 |

Centre scientifique et technique
Service environnement et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemain
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34