

# Caractérisation de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans les sols pollués



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



ETUDE N° 00-0505/2A

**CARACTERISATION DE LA MOBILISATION DE POLLUANTS  
INORGANQUES PRESENTS DANS LES SOLS POLLUES**

**RAPPORT FINAL**

**mars 2002**

**P. MOSZKOWICZ - 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 collégialement 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**, Caractérisation de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans les sols pollués, 2002, 64 p, n°00-0505/2A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2002

# SOMMAIRE ET PLAN DE L'ETUDE

<b>RESUME .....</b>	<b>3</b>
<b>LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX.....</b>	<b>4</b>
<b>CARACTERISATION DE LA MOBILITE POTENTIELLE DE POLLUANTS INORGANQUES PRESENTS DANS LES SOLS POLLUES.....</b>	<b>6</b>
<b>PARTIE A- GENERALITES SUR LES POLLUANTS METALLIQUES DANS LES SOLS.....</b>	<b>7</b>
A.1- NOTIONS DE METAUX ET METALLOÏDES.....	7
A.2- ORIGINE ET ETAT CHIMIQUE DES POLLUANTS METALLIQUES DANS LE SOL.....	7
A.3- FIXATION DES POLLUANTS DANS LES SOLS .....	7
A.3.1- <i>Le sol</i> .....	8
A.3.2- <i>Principaux constituants du sol responsables de la fixation</i> .....	8
A.3.2.1- <i>La matière organique</i>	
A.3.2.2- <i>Les argiles</i>	
A.3.2.3- <i>Les carbonates</i>	
A.3.2.4- <i>La silice</i>	
A.3.2.5- <i>Les oxydes métalliques</i>	
A.3.3- <i>Les mécanismes de rétention</i> .....	9
A.3.3.1- <i>Adsorption</i>	
A.3.3.2- <i>Complexation</i>	
A.3.3.3- <i>Précipitation et co-précipitation</i>	
A.3.4- <i>Facteurs influençant la rétention</i> .....	10
A.3.4.1- <i>Influence du pH</i>	
A.3.4.2- <i>Influence des conditions d'oxydo-réduction</i>	
A.3.4.3- <i>Influence de la force ionique</i>	
<b>PARTIE B- PRINCIPAUX RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ARSENIC.....</b>	<b>12</b>
B.1- GENERALITES.....	12
B.2- TOXICITE DE L'ARSENIC .....	13
B.3- L'ARSENIC EN CONTEXTE MINIER.....	14
B.3.1- <i>Principales phases porteuses d'arsenic</i> .....	15
B.3.1.1- <i>Formes primaires</i>	
B.3.1.2- <i>Formes secondaires</i>	
B.3.2- <i>Spéciation de l'arsenic dans les sols</i> .....	15
<b>PARTIE C- METHODOLOGIE D'EVALUATION DE LA MOBILITE POTENTIELLE DE POLLUANTS INORGANQUES PRESENTS DANS LES SOLS POLLUES.....</b>	<b>17</b>
C.1- DETERMINATION DU CONTENU TOTAL .....	17
C.2- CARACTERISATION QUALITATIVE DES DIFFERENTES FORMES DE FIXATION DES ELEMENTS METALLIQUES DANS UN SOL SELON UN PROTOCOLE D'EXTRACTIONS SEQUENTIELLES.....	17
C.3- DETERMINATION QUANTITATIVE DES FRACTIONS SOLUBLES, MOBILES ET MOBILISABLES POUR CHAQUE METAL CONSIDERE .....	19
C.4- DETERMINATION DE LA CAPACITE DE NEUTRALISATION ACIDO-BASIQUE DU SOL ET DE L'INFLUENCE DU PH SUR LA SOLUBILISATION DES METAUX .....	19
C.5- ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE RELARGAGE .....	20
C.5.1- <i>Comparaison de trois protocoles de mise en œuvre du « compact granular leach test »</i> .....	20
C.5.2- <i>Caractéristiques et dimensionnement du réacteur</i> .....	21
C.5.2.1- <i>Calculs préliminaires de dimensionnement</i>	
C.5.2.2- <i>Présentation de deux conceptions de dimensionnement du réacteur</i>	
C.5.3- <i>Dispositif expérimental retenu pour la mise au point du test de lixiviation</i> .....	23
<b>PARTIE D- SELECTION DES SOLS .....</b>	<b>25</b>
D.1- PRESENTATION DES SOLS SELECTIONNES .....	25
D.2- ETUDE PRELIMINAIRE REALISEE SUR LA FRACTION FINE DE 0 A 2 MM DES 4 SOLS SELECTIONNES .....	25
D.2.1- <i>Taux d'humidité résiduel d'échantillons de sol</i> .....	25
D.2.2- <i>Détermination du contenu total</i> .....	25
D.2.3- <i>Extractions simples</i> .....	26

D.2.3.1- Extraction à l'eau déminéralisée : détermination du pH naturel, de la conductivité et du relargage de certains éléments métalliques	
D.2.3.2- Extraction à l'EDTA	
D.3- CONCLUSION SUR LE CHOIX DU SOL D'ETUDE .....	28
<b>PARTIE E- CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE DU SOL SELECTIONNE.....</b>	<b>29</b>
E.1- ANALYSES CHIMIQUES .....	29
E.1.1- Analyses chimiques sur solide.....	29
E.1.2- Essai de spéciation de l'arsenic en solution.....	30
E.2- FRACTIONNEMENT PHYSIQUE DU SOL .....	30
E.2.1- Objectif.....	30
E.2.2- Protocole expérimental .....	31
E.2.3- Résultats obtenus.....	32
E.3- ELEMENTS PRELIMINAIRES D'ANALYSE MINERALOGIQUE .....	32
E.3.1- Principe de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à balayage.....	33
E.3.2- Résultats obtenus sur le sol S6 .....	33
E.4- CONCLUSION SUR L'ESSAI DE SPECIATION DE L'ARSENIC .....	35
<b>PARTIE F- APPLICATION DE LA METHODOLOGIE AU SOL SELECTIONNE .....</b>	<b>36</b>
F.1- CARACTERISATION DE LA POLLUTION .....	37
F.1.1- Extractions séquentielles .....	37
F.1.2- Extractions batch.....	38
F.2- INFLUENCE DU CONTEXTE CHIMIQUE : SENSIBILITE AU PH.....	40
F.2.1- Capacité de neutralisation acido-basique .....	41
F.2.2- Relargage et solubilité en fonction du pH.....	41
F.3- CARACTERISATION DE LA DYNAMIQUE DE RELARGAGE .....	43
F.3.1- Mise en œuvre expérimentale .....	43
F.3.2- Paramètres utilisés.....	44
F.3.3- Principe .....	44
F.3.4- Résultats obtenus.....	46
F.3.4.1- Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats	
F.3.4.2- Quantités de polluants relargués et cinétique de relargage	
F.3.4.3- Représentation des émissions et des flux de polluants	
F.3.5- Conclusion.....	50
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>51</b>
I- CONCLUSIONS SUR L'EVALUATION DE LA MOBILITE POTENTIELLE DE L'ARSENIC CONTENU DANS LE SOL S6 .....	51
II- CONCLUSIONS CRITIQUES SUR LA METHODOLOGIE UTILISEE.....	51
III- CONCLUSION GLOBALE SUR LA METHODOLOGIE A METTRE EN ŒUVRE POUR LA CARACTERISATION DE LA MOBILITE POTENTIELLE DES POLLUANTS INORGANIQUES PRESENTS DANS UN SOL POLLUE .....	53
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>54</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>57</b>

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans la thématique de l'évaluation du risque environnemental lié aux sites pollués. Une étape essentielle de l'évaluation du risque réside dans la caractérisation de la mobilité potentielle des polluants présents dans le sol ou le matériau pollué. Ce travail fait suite à une précédente étude RE.CO.R.D n° 98-0505/1A qui s'est déroulée pendant un an (rapport final en octobre 1999), et qui a permis de proposer les bases d'une méthodologie d'évaluation expérimentale du risque de mobilisation des polluants minéraux. Les résultats de ces travaux ont été poursuivis pour définir plus précisément la méthodologie et la valider. La méthodologie est basée principalement sur l'utilisation de tests de lixiviation. Elle a été complétée par des essais de caractérisation des spéciations de l'arsenic et des principales phases minéralogiques. Elle permet ainsi une :

- caractérisation qualitative de la solubilisation des éléments métalliques selon un protocole d'extractions séquentielles;
- détermination quantitative des fractions solubles, mobiles et mobilisables pour chaque métal considéré par des tests « batch »;
- détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol et de l'influence du pH sur la solubilisation des métaux;
- étude de la dynamique de la mobilisation en absence de convection (test de lixiviation du matériau « compacté »).

Un sol pollué a été choisi, en tant qu'objet de l'évaluation. Ce sol provenant d'un ancien site minier est majoritairement pollué par l'arsenic. Les résultats obtenus permettent de répondre qualitativement à la question du risque de mobilisation de l'arsenic présent dans le étudié : ce risque de relargage lors d'un contact avec de l'eau est limité par la très faible solubilité de l'arsenic dans la solution interstitielle et/ou par la stabilité de son immobilisation sur le solide (principalement sur les hydroxydes de fer). Un risque de mobilisation à plus ou moins long terme existe cependant dans des conditions de lixiviation particulières qui peuvent survenir dans le cadre du scénario prévu pour la gestion du site pollué :

- Ce sol possède un pouvoir tampon relativement faible et la solubilité de l'arsenic augmente très fortement dans des **conditions acides ou basiques**.
- Les essais de lixiviation par une solution aqueuse **complexante** (EDTA) révèlent la possibilité de mobilisation de l'arsenic dans certaines conditions du milieu.
- Des effets induits par un milieu **oxydant ou réducteur** ont aussi été mis en évidence. Le risque de mobilisation de l'arsenic peut donc devenir important dans le cas de changements induits par les conditions du milieu (en particulier dans le cas d'action microbienne de bio-réduction ou bio-oxydation).

### **Conclusions critiques sur la méthodologie :**

Une analyse critique des différents éléments expérimentaux de la méthodologie permet de proposer des aménagements qui portent essentiellement sur les interprétations des résultats expérimentaux. En particulier les résultats obtenus par les tests d'extractions séquentielles et par le « Compact Granular Leaching Test » ne peuvent être interprétés qu'avec prudence en terme de mécanismes limitant la mobilité des polluants. Une méthodologie d'évaluation du risque de mobilisation des polluants doit intégrer comme étape préalable, la collecte des renseignements disponibles les plus pertinents pour connaître, dans toute la mesure du possible, la nature et le statut des polluants (historique du site, analyses chimiques, type de pollution, ...). Les caractérisations physico-chimiques (contenu total, observation microscopique, ...) doivent aussi être réalisées et interprétées en terme de solubilité et de mécanismes de solubilisation des polluants. Les résultats obtenus lors de ces deux étapes préalables peuvent alors permettre d'orienter utilement les tests adaptés au cas étudié. Des avis d'experts sont souvent indispensables dans cette perspective. Les problématiques posées par les sites pollués, souvent très spécifiques d'un cas à un autre peuvent cependant présenter des caractères génériques, suivant les natures des polluants et les origines de la pollution.

**Mots-clés:** sol pollué – éléments-traces – lixiviation – arsenic – mobilité – méthodologie – évaluation – risque environnemental

**Key-words:** contaminated soil – trace elements – leaching – arsenic – mobility – assessment – environmental risk

## Liste des figures et tableaux

### FIGURES

- Figure 1: Diagramme Eh-pH de l'arsenic.....	12
- Figure 2: Conception n°1 du réacteur .....	22
- Figure 3: Conception n°2 du réacteur .....	22
- Figure 4: Réacteur utilisé pour la réalisation du test CGLT .....	23
- Figure 5: Cartographie élémentaire : Ca, As, Fe, Si et S réalisée au MEB sur un échantillon de la fraction de 0 à 2 mm .....	34
- Figure 6: Analyse chimique ponctuelle réalisée par détection EDS au MEB sur un échantillon de la fraction de 0 à 2 mm .....	35
- Figure 7: Principales étapes de la méthodologie appliquée sur le sol sélectionné.....	36
- Figure 8: Localisation des espèces inorganiques étudiées dans le sol S6 selon la procédure du BCR.....	38
- Figure 9: Extractions batch : teneurs extraites en mg/kg de sol sec – Sol S6 .....	39
- Figure 10: Extractions batch : teneurs extraites en % du contenu total – sol S6 .....	40
- Figure 11: Capacité de Neutralisation Acido-basique du sol S6.....	41
- Figure 12: Solubilisation des espèces en fonction du pH (en % du contenu total) - Sol S6 .....	42
- Figure 13: Zinc solubilisé.....	42
- Figure 14: Cuivre solubilisé .....	42
- Figure 15: Arsenic solubilisé.....	43
- Figure 16: Fer solubilisé.....	43
- Figure 17: pH des lixiviats du CGLT.....	47
- Figure 18: Conductivité des lixiviats du CGLT .....	47
- Figure 19: Potentiel rédox des lixiviats du CGLT .....	47
- Figure 20: Quantités cumulées lixiviées (% du contenu total).....	47
- Figure 21: Quantités cumulées lixiviées (mg/kg du sol sec).....	47
- Figure 22: Arsenic relargué.....	48
- Figure 23: Zinc relargué.....	48
- Figure 24: Cuivre relargué .....	48
- Figure 25: Fer relargué .....	48
- Figure 26: Emissions cumulées (mg/m <sup>2</sup> ) .....	49
- Figure 27: Flux de polluants (mg/m <sup>2</sup> s).....	49
- Figure 28: Emissions cumulées d'arsenic .....	49
- Figure 29: Flux d'arsenic .....	49

### TABLEAUX

- Tableau 1: Principales formes de l'arsenic (+III) et (+V).....	13
- Tableau 2: Comparaison des protocoles américain, hollandais et français pour la mise en oeuvre du «Compact Granular Leach Test».....	20
- Tableau 3: Taux d'humidité moyen de la fraction fine de 0 à 2mm pour les sols SiB, SMN, S4 et S6.....	25
- Tableau 4: Mise en solution d'éléments métalliques par attaques acides – Sols SiB, SMN, S4 et S6.....	26
- Tableau 5: pH naturel, conductivité et relargage des principaux éléments métalliques - Sols SiB, SMN, S4 et S6 .....	27
- Tableau 6: Extraction simple à l'EDTA – Sols SiB, SMN, S4 et S6.....	28
- Tableau 7: Résultats de l'analyse multi-élémentaire du sol S6.....	30

- Tableau 8: Distribution granulométrique obtenue par un protocole de fractionnement physique sur le sol S6.....	32
- Tableau 9: Estimation qualitative des phases cristallisées observées par diffractométrie des rayons X .....	33
- Tableau 10: Analyse des espèces inorganiques de la fraction 0 à 2 mm du sol S6, selon le protocole d'extractions séquentielles du BCR. ....	37
- Tableau 11: Extractions batch : quantités extraites en mg/L – Sol S6.....	39
- Tableau 12: Paramètres du Compact Granular Leach Test - Sol S6.....	44
- Tableau 13: Quantités extraites à l'eau déminéralisée et au CaCl <sub>2</sub> 0,01 M en % du contenu total – sol S6.....	48



## CARACTERISATION DE LA MOBILITE POTENTIELLE DE POLLUANTS INORGANIQUES PRESENTS DANS LES SOLS POLLUES

L'étude n°98/0505/1A qui s'est déroulée pendant un an (rapport final en octobre 1999) [29], a permis de poser les bases d'une méthodologie d'évaluation permettant de caractériser au laboratoire par des tests de lixiviation, le "potentiel" de mobilisation de polluants inorganiques contenus dans un sol pollué.

A l'issue de cette étude, les tuteurs industriels ont demandé à ce que ces travaux soient poursuivis afin de définir plus complètement et précisément la méthodologie proposée et de la valider.

L'étude présentée ici (n°00/505/2A) a donc démarré en octobre 2000. La thèse de Doctorat de Monsieur Vincent CHATAIN, qui a également débuté au même moment, reprend en partie les objectifs de l'étude.

Une première étape, qui s'est déroulée jusqu'à fin mars 2001, a permis de choisir, en accord avec les tuteurs industriels, un sol pollué parmi quatre, en tant qu'objet de l'évaluation. Ce sol provenant d'un ancien site minier majoritairement pollué par l'arsenic, une étude bibliographique a été réalisée sur cet élément polluant.

La méthodologie d'évaluation de la mobilité potentielle de l'arsenic a pu être mise en œuvre et les résultats obtenus ont été éclairés par une caractérisation plus fine des mécanismes de fixation de l'arsenic.

## PARTIE A- GENERALITES SUR LES POLLUANTS METALLIQUES DANS LES SOLS

### ***A.1- Notions de métaux et métalloïdes***

Les métaux sont caractérisés par leur éclat, leurs conductibilités thermique et électrique. Les atomes ont tendance à perdre des électrons et diffèrent en cela des non-métaux. Dans la classification périodique des éléments, les métaux comprennent les éléments du bloc s (alcalins et alcalino-terreux), ceux du bloc d (éléments de transition) et ceux du bloc p qui sont situés sous une diagonale allant du bore à l'astate, à l'exception de l'hydrogène, alors que les non-métaux sont situés au dessus de la diagonale du bloc p. Le long de la diagonale, on trouve les semi-métaux ou métalloïdes (Si, Ge, As, Se, Sb, Te) dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux.

Les métaux lourds sont définis comme un groupe de 64 éléments, de densité supérieure à 5. Certains de ces métaux lourds sont des oligo-éléments indispensables à la vie. Ils peuvent avoir, selon leur nature et leur dose d'exposition, des effets toxiques.

### ***A.2- Origine et état chimique des polluants métalliques dans le sol***

Dans les sols, les métaux sont naturellement présents en raison de leur présence dans la roche mère, d'apports et d'enrichissements associés aux phénomènes d'érosion, d'altération, d'éruption et de retombées volcaniques. Mais ils ont aussi été souvent extraits de gisements ou déplacés d'un sol à l'autre par des actions anthropiques et proviennent d'activités agricoles (pesticides, fertilisants, épandages organiques), industrielles (activité minière, industrie métallurgique) et domestiques.

La spéciation, l'existence sous différentes formes physico-chimiques, des éléments résulte à la fois d'interactions entre solutés et entre solutés et surfaces réactives minérales, organiques ou biologiques. Ces interactions peuvent conduire à la formation de complexes d'adsorption, de précipités ou encore à la métabolisation par les organismes. Les éléments peuvent donc se trouver dans différentes situations qui affecteront fortement leur mobilité :

- adsorbés sous forme de complexes, par exemple dans les espaces interfoliaires des argiles ou à la surface des minéraux ;
- sous forme de précipités de surface ;
- substitués à des cations ou anions dans les minéraux ;
- formant des phases propres dans lesquelles ils sont concentrés, formation de phases néoformées ;
- sous forme de complexes avec des composés organiques.

La spéciation en phase solide vise à définir les modes d'association et la localisation des cations et des anions sur ou dans la matrice.

Le devenir des éléments traces dans les sols est une des données fondamentales qui contrôlent leur migration, leur biodisponibilité et donc leur impact toxique.

### ***A.3- Fixation des polluants dans les sols***

Les éléments métalliques sont susceptibles d'être situés dans les trois compartiments du sol :

- Phase gazeuse ;
- Phase liquide ;
- Phase solide.

Les métaux peuvent être piégés par la quasi totalité des constituants organiques et minéraux du sol et la rétention se traduit par des phénomènes de :

- Sorption ;
- Complexation ;
- Précipitation.

La spéciation des éléments en phase solide va définir leurs modes d'association et la localisation des cations et des anions sur ou dans la matrice.

### A.3.1- Le sol

Le sol correspond à la couche superficielle de l'écorce terrestre. Cette couche se forme par suite de l'altération de la roche mère soumise à des agressions physico-chimiques, mécaniques, climatiques et biologiques. Le sol constitue un milieu hétérogène, multiphasique, meuble et d'épaisseur variable.

### A.3.2- Principaux constituants du sol responsables de la fixation

La composition du sol influence la rétention des métaux dans le milieu. Les métaux peuvent s'associer avec les constituants organiques, à savoir les substances humiques, et minéraux à savoir, les argiles, les carbonates, la silice et les oxydes métalliques [1,2].

#### *A.3.2.1- La matière organique*

La matière organique du sol se décompose en deux fractions : la fraction organique vivante composée de la microflore du sol, de sa faune et la fraction organique morte constituée de débris organiques animaux ou végétaux, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des micro-organismes du sol. Dans la deuxième fraction, on distingue trois familles de molécules : les humines, les acides fulviques et les acides humiques.

La matière organique du sol se caractérise par une grande surface spécifique et par son pouvoir gonflant permettant la pénétration de l'eau et la diffusion de molécules de petites tailles qui peuvent ainsi se lier aux substances humiques [1]. Les substances humiques, par leurs nombreux groupements réactifs (-COOH, -OH) sont susceptibles de fixer les ions métalliques par complexation (et/ou création de liaison de coordination). La liaison entre les cations métalliques et les groupements fonctionnels acides peut aussi être vue comme un processus d'échange ionique avec les protons [1].

#### *A.3.2.2- Les argiles*

Les argiles sont des silicates d'aluminium, à structure en feuillets et elles constituent la fraction minérale de granulométrie inférieure à 2 $\mu$ m. Les argiles se différencient par le mode d'empilement des feuillets et par les ions métalliques contenus dans la structure phylliteuse.

Les argiles présentent une grande surface spécifique et des charges négatives sur leurs feuillets, ce qui leur permet de retenir des cations par adsorption. La capacité adsorbante d'une argile varie d'une famille à l'autre.

#### *A.3.2.3- Les carbonates*

Leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH et une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin.

#### *A.3.2.4- La silice*

La silice est présente dans les milieux naturels, à l'état cristallin ou à l'état amorphe. Par hydratation, des groupements hydroxyles de surface se forment et permettent la fixation des cations métalliques par adsorption chimique et physique [1].

#### *A.3.2.5- Les oxydes métalliques*

Les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse existent dans certains sols à l'état amorphe ou à l'état cristallin insoluble.

Les oxydes de fer et d'aluminium sont des colloïdes à charge variable c'est-à-dire que leur charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution. Selon la valeur du pH, ils sont soit des échangeurs d'anions, soit des échangeurs de cations, soit encore des espèces neutres. Les oxydes de fer et d'aluminium sont impliqués dans l'adsorption de cations, d'anions ou de molécules neutres.

Les oxydes de manganèse diffèrent des oxydes de fer et d'aluminium car ce sont principalement des échangeurs de cations.

### **A.3.3- Les mécanismes de rétention.**

#### *A.3.3.1- Adsorption.*

L'adsorption est la rétention à la surface des particules solides du sol, de molécules ou ions issus de la phase aqueuse. On distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique. L'**adsorption physique** est due à l'existence de charges électriques à la surface et ou à l'intérieur des minéraux. Des ions de charge opposée viennent alors se fixer à la surface des particules du sol [1,2]. Les énergies de liaison mises en jeu sont faibles, il n'y a pas formation de liaison chimique entre le soluté et la surface des particules.

La charge des minéraux résulte:

- de l'ionisation des groupes de surface;
- de l'imperfections ou des substitutions dans le réseau cristallin;
- de l'association de protons ou d'ions hydroxyles avec la surface selon la valeur du pH.

L'**adsorption chimique** est le résultat de formation de liaisons entre des atomes. L'adsorption met en jeu d'une part des atomes donneurs d'électrons de la surface, par exemple les espèces  $-O$  et  $-OH$ , et d'autre part les solutés, accepteurs d'électrons, dans la création de liaison covalente.

#### *A.3.3.2- Complexation.*

Les complexes sont des entités chimiques qui comportent au moins une liaison de coordination. Une telle liaison s'établit entre un ligand donneur qui dispose d'au moins une paire d'électrons libres et un accepteur, atome ou ion métallique, possédant au moins une orbitale vide [1,2].

Le phénomène de complexation apparaît donc lorsqu'un cation métallique réagit avec un anion qui fonctionne comme un ligand, c'est à dire un donneur de doublet électronique. Les ligands inorganiques sont les anions les plus courants :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CN}^-$ ..., de nombreuses molécules ou ions inorganiques sont aussi des ligands potentiels pour les cations métalliques.

#### *A.3.3.3- Précipitation et co-précipitation*

La **précipitation** conduit à la formation d'une nouvelle phase solide, elle correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les métaux, en milieu naturel, précipitent sous forme de carbonates, de sulfures ou d'hydroxydes. Le pH du sol et de l'eau des pores, la concentration en soluté, le potentiel d'oxydoréduction et la température sont des facteurs importants du phénomène de précipitation.

En l'absence de phase solide propre, les éléments en traces peuvent, comme il a été souligné plus haut, entrer en substitution ou en insertion dans les réseaux cristallins, ou s'adsorber par simple échange ionique ou par adsorption chimique sur les phases minérales. Les oxyhydroxydes métalliques et les argiles constituent alors des phases porteuses dominantes. La précipitation de ces dernières entraînent des éléments métalliques en traces. La **co-précipitation** peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments [1,2].

### A.3.4- Facteurs influençant la rétention

#### *A.3.4.1- Influence du pH*

Le pH d'une solution aqueuse détermine la charge de surface des particules solides en contact avec cette phase liquide. En présence d'eau, les groupes fonctionnels des particules du sol ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) acceptent ou libèrent des protons selon les conditions de pH du milieu. Dans le cas du groupement hydroxyle par exemple, ce dernier peut se trouver sous la forme  $\text{M-OH}$ ,  $\text{M-OH}_2^+$ ,  $\text{M-O}^-$ . L'adsorption des cations métalliques peut être interprétée en terme de compétition avec les protons pour les sites de surface.

Le pH du milieu influence la solubilité des métaux en modifiant l'équilibre de répartition des métaux entre la phase liquide et la phase solide.

Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc.) l'augmentation du pH favorise la déprotonation des particules du sol et donc augmente la fixation des cations par le sol.

Lorsque les éléments sont stables sous forme anionique ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , etc.), au contraire, la solubilité augmente lorsque le pH augmente.

#### *A.3.4.2- Influence des condition d'oxydoréduction*

Il existe 3 voies par lesquelles les conditions d'oxydoréduction peuvent influencer la mobilité des éléments :

- Le changement du degré d'oxydation de l'élément métallique peut influencer sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI) nettement plus soluble (ion chromate) ;
- La formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément. La solubilisation des oxyhydroxydes de fer et de manganèse en conditions réductrices et à pH acide participe à la libération dans la solution des sols des métaux associés à des phases porteuses;

- Le changement de l'état d'oxydation d'éléments se liant avec le métal. L'oxydation des sulfures en sulfates par exemple permet de solubiliser les métaux associés. Inversement la réduction des sulfates en sulfures, conduit à la précipitation de sulfures métalliques dont le produit de solubilité est très faible.

#### *A.3.4.3- Influence de la force ionique*

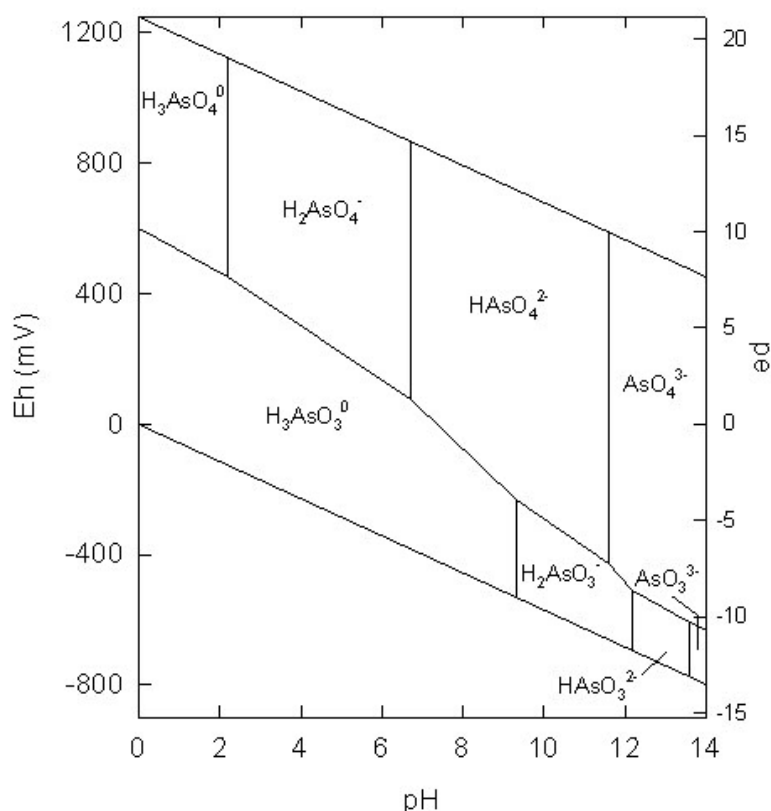
La force ionique est déterminée par la teneur en sels solubles de la solution du sol. Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption des métaux est faible, car la présence de grandes concentrations en sels favorise la compétition sur les sites d'adsorption.

## PARTIE B – PRINCIPAUX RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ARSENIC

### **B.1- Généralités**

L'arsenic est naturellement présent dans l'environnement (volcanisme, altération de la roche mère). Il a également été utilisé dans l'agriculture et dans l'industrie. L'arsenic a principalement été utilisé dans la composition de produits phytosanitaires, pour le traitement du bois, dans la verrerie et il est également un sous produit de l'extraction des minerais d'or. L'arsenic peut aussi être présent dans d'autres métallurgies où il constitue soit une impureté, soit un coproduit [3]. L'activité anthropique a contribué à l'accumulation de cet élément dans certains sols.

Selon la classification périodique des éléments, l'arsenic (**As** –  $Z = 33$  – masse molaire :  $74,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est le troisième élément de la colonne 15, qui regroupe également l'azote (N), le phosphore (P), l'antimoine (Sb) et le bismuth (Bi). Il se trouve donc à la limite entre les métaux et les non-métaux, et existe dans la nature dans de nombreux états de valence, du fait de sa structure électronique  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$  avec 5 électrons sur la dernière couche électronique. L'arsenic peut donc exister dans l'environnement sous différents degrés d'oxydation stables : As (+V) comme dans l'ion arséniate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), As (+III) comme dans l'ion arsénite ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), As (0) et As (-III) comme l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ). Le diagramme Eh-pH correspondant aux espèces en solution aqueuse est présenté dans la figure 1.



**Figure 1: Diagramme Eh-pH de l'arsenic**

L'arsenic natif (0) est rare, l'arsenic au degré d'oxydation (-III) n'est rencontré que dans les milieux très réducteurs où sa formation serait catalysée par une activité microbiologique. Ce sont les deux degrés d'oxydation (+III) et (+V) qui sont majoritairement rencontrés dans un grand nombre de minéraux et de sels dissous. [4, 5]

Le tableau 1 présente quelques formes de l'arsenic III et V rencontrées dans l'environnement en milieu aqueux.

Degré d'oxydation	As +V	As +III
Forme inorganique	Ions arsénates et ses formes protonées : $\text{AsO}_4^{3-}$ $\text{HAsO}_4^{2-}$ $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ $\text{H}_3\text{AsO}_4$	Ions arsénites et ses formes protonées : $\text{AsO}_3^{3-}$ $\text{HAsO}_3^{2-}$ $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ $\text{H}_3\text{AsO}_3$ Ion arsenyle : $\text{AsO}^+$ Acide arsénieux: $\text{HAsO}_2$ et ion $\text{AsO}_2^-$
Forme organique Forme méthylée	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})$ Acide méthylarsonique  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ Acide diméthylarsinique	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ méthylarsine
Sulfures		$\text{HAsS}_2$ Sulfure d'arsenic

**Tableau 1: Principales formes de l'arsenic (+III) et (+V)**

En milieu réducteur, c'est la forme (+III) qui domine, l'arsénite est relativement soluble, hormis en présence de soufre où il précipite sous formes de sulfures quand les conditions sont suffisamment réductrices.

En milieu oxydant, c'est la forme (+V) qui domine, l'arséniate est soluble et a une forte tendance à être sorbé ou co-précipité sur les oxyhydroxydes de fer.

**L'arsenic apparaît donc comme un polluant au comportement anionique, dont la mobilité sera fortement conditionnée par l'état d'oxydoréduction du milieu, souvent en relation avec la présence du soufre.**

### ***B.2- Toxicité de l'arsenic***

La toxicité de l'arsenic est un phénomène complexe car l'arsenic est considéré comme un oligo-élément [6]. La toxicité de l'arsenic dépend de sa forme chimique et de son degré d'oxydation. Ainsi, biologiquement l'As (+III) est considéré comme plus toxique que As (+V). De même, les composés inorganiques sont considérés comme étant plus toxiques que les organiques. L'arséniate inhibe la synthèse d'ATP car il rend impossible la phosphorylation. C'est un analogue biochimique des phosphates, il est donc ainsi transporté à l'intérieur de la cellule par des pompes membranaires.

L'arsénite réagit avec les groupements thiols présents sur les sites actifs de plusieurs enzymes, de protéines tissulaires. Cette liaison covalente avec les atomes de soufre désactive les enzymes [7].

Chez les mammifères, l'arsénite a une demi-vie plus longue que celle de toutes les autres formes. Les symptômes de toxicité chronique sont une diminution de la coordination motrice, un désordre nerveux, une détresse respiratoire et des dommages rénaux. Les effets de l'arsenic sont variés comme par exemple des cancers de la peau, des effets cardio-vasculaires et neurologiques [8].



### ***B.3 – L'arsenic en contexte minier***

Les zones minières sont des sites pollués particuliers où les concentrations en éléments métalliques sont très importantes. L'arsenic généré par ces sites est principalement un sous-produit de la métallurgie des minéraux métalliques non-ferreux contenant : or, argent, plomb, nickel ou cobalt.

La production d'arsenic, utilisé principalement comme fongicide, n'est jamais la raison principale d'ouverture d'une mine. Au contraire, la présence de cet élément, accompagnant très souvent la production de concentrés valorisables, est pénalisante financièrement car nécessitant l'emploi de procédés d'élimination et de récupération de cet élément dans le cycle de fabrication des métaux. De plus, sa dispersion lors des étapes d'exploitation et de traitement du minerai est à l'origine de pollutions.

Ainsi, l'extraction d'or à partir de minerais contenant des sulfures (arsénopyrites en particulier) libère des quantités importantes d'arsenic dans l'environnement en raison du traitement du minerai et de l'oxydation pendant le stockage.

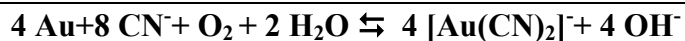
**La problématique des sites miniers se rapproche donc de celle de l'altération de l'arsénopyrite.**

Dans les mines d'or françaises, les principaux traitements de minerais employés sont la **pyrométallurgie** et la **cyanuration**.

La pyrométallurgie consiste, après avoir concentré par flottation les sulfures et l'or après broyage du minerai, puis aggloméré ce concentré, à le fondre dans un four pour obtenir des mattes (sulfures de fer contenant tout le cuivre, l'or et l'argent) vendues pour l'or contenu. Le soufre, l'arsenic et le bismuth sont récupérés et vendus. Pour des raisons écologiques et économiques, la pyrométallurgie est souvent abandonnée au profit de la cyanuration, utilisant la solubilité de l'or dans les cyanures alcalins.

Dans cette dernière méthode, les concentrés (minerais) et les tailings (matériaux stériles contenant une petite quantité d'or) issus de l'atelier de flottation peuvent subir séparément une cyanuration sur deux lignes de traitement parallèle (attaque et adsorption sur charbon actif).

L'attaque consiste, après rebroyage pour les concentrés et sans rebroyage pour les tailings, à introduire les produits sous forme de pulpe dans une série de réacteurs. Un système d'agitation maintient la pulpe en suspension dans la solution de cyanure et assure un brassage de l'air favorable à l'attaque de l'or par le cyanure. La durée de l'attaque varie de 24 à 48 heures, avec une réaction chimique de ce type :



L'adsorption sur charbon actif peut permettre de récupérer l'or mis en solution, le mélange cyanure aurifère et pulpe est mis en circulation dans une autre suite de cuves. La pulpe et le cyanure passent à travers une série de tamis remplis de charbon actif. En raison de sa très forte porosité le charbon actif a la propriété de fixer l'or contenu dans les solutions de cyanure. Un criblage final permet de séparer la pulpe stérile des charbons qui subiront une élution.

Après adsorption par le charbon actif, le cyanure devenu stérile en or est régénéré dans le circuit de traitement.

**Ainsi, concernant ces sols et dépôts de « stériles » issus de la mine et des ateliers de concentration, les risques de pollution résultent principalement de l'érosion et de la présence de sulfures. En effet lors de l'exposition de ces composés à l'air et à la pluie, il y a oxydation entraînant la formation d'acide sulfurique dont l'effet acidifiant permet la mise en solution des éléments métalliques présents.**

### B.3.1- Principales phases porteuses d'arsenic

#### *B.3.1.1- Formes primaires*

L'As est un élément dit *chalcophile* (ayant une affinité particulière pour le soufre), il est à associer à la géochimie du soufre. Les principaux minéraux « naturels » porteurs d'arsenic sous forme de sulfures sont l'arsénopyrite ( $\text{FeAsS}$ ) et la löllingite ( $\text{FeAs}_2$ ). Dans les exploitations minières françaises, l'arsénopyrite est majoritairement rencontré, ainsi que la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), sulfure de fer contenant toujours un peu d'arsenic.

Ainsi lors des étapes d'extraction et de concentration des minerais, s'il n'y a pas d'oxydation l'arsenic reste inclus dans la structure cristalline du minéral porteur, donc sous une forme peu altérable et peu mobile. Par contre s'il y a extraction de l'arsenic par pyrométallurgie, l'arsenic est transformé et séparé en un sous-produit sous forme réduite +III, très soluble : l'arsénolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). L'arsenic peut également être retrouvé dans d'autres phases porteuses « anthropiques », telles que les scories et laitiers, où il est présent sous formes de sulfures, ou bien en constituant à part entière des verres.

#### *B.3.1.2- Formes secondaires*

Ces formes secondaires proviennent pour la plupart de l'**altération météorique** des arséniures ou sulfures d'arsenic, entraînant l'apparition d'arsenic sous forme oxydée +V (arséniates). De nombreuses formes minéralogiques de la famille des arséniates, ont été décrites dans le contexte minier français, constituant pour la plupart des curiosités minéralogiques du fait de leur rareté. Le cation le plus fréquemment associé naturellement aux arséniates est le fer, formant principalement de la scorodite  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ainsi, les minéraux d'arsenic rencontrés dans la zone non saturée sont principalement constitués par les arséniates ferriques (type scorodite). Mais, ces minéraux apparemment peu stables dans des conditions météoriques de surface auraient tendance à disparaître dans les sols au profit des oxyhydroxydes où est adsorbé l'arsenic [4].

### B.3.2- Spéciation de l'arsenic dans les sols

Dans les sols, près de 200 minéraux porteurs d'arsenic ont été identifiés. Selon Juillot [4], parmi ces espèces, approximativement 60% sont des arséniates, 20% des sulfures, et les arsénites, arséniures, oxydes et alliages représentent les 20% restants. Cette grande diversité explique l'influence prépondérante des conditions oxydoréductrices et de pH du milieu sur l'incorporation de l'arsenic dans les phases minérales ainsi que son relargage lors de changements du milieu. Cette influence des conditions du milieu sur la solubilité de l'arsenic agit selon différents mécanismes tels que :

- Dissolution des oxyhydroxydes de fer et de manganèse et libération de As (V) adsorbé ;
- Réduction de As (V) en As (III) ;
- Réduction des composés d'arséniate ferrique ;
- Précipitation ou dissolution de composés minéraux contenant de l'arsenic, de sulfures d'arsenic ;
- Compétition entre les groupements hydroxyles et les anions d'arsenic sur les sites d'adsorption [9].

Les principaux mécanismes de rétention de l'arsenic dans les sols sont la précipitation, l'adsorption et les réactions biologiques.

Ainsi, en conditions réductrices modérées, la solubilité de l'arsenic est contrôlée par la dissolution des hydroxydes de fer. L'arséniate copécipité avec les hydroxydes de fer est relargué suite à leur solubilisation [10]. En conditions réductrices l'arsénite, As (III), devient l'espèce majoritaire. L'arsénopyrite est stable et fréquemment rencontrée dans ces conditions. La précipitation d'arséniures tels que la löllingite ( $\text{FeAs}_2$ ) est également fréquente. L'oxydation de ces minéraux conduit à la précipitation d'arséniates tels que la scorodite et à une lixiviation des sulfates.

L'adsorption reste l'un des principaux mécanismes physico-chimiques déterminant la mobilité de l'arsenic dans les sols. L'arsenic peut par exemple être massivement adsorbé sur les (oxy)hydroxydes de fer et de manganèse. Lors de ce processus, les conditions oxydoréductrices du milieu jouent encore un rôle important, les arséniates ayant une capacité d'adsorption supérieure aux arsénites, ce qui entraîne une mobilité importante pour ces derniers dans les sols.

Quant aux micro-organismes, ils sont responsables de plusieurs réactions dont les résultats sont des changements dans la spéciation de l'arsenic : As (III) peut être oxydé en As (V) et As (V) peut être réduit en As (III) directement ou indirectement par la réduction des ions Fe (III) en Fe (II). Ces formes inorganiques peuvent également être méthylées, et la réaction inverse de déméthylation peut aussi se produire.

## PARTIE C : METHODOLOGIE D'EVALUATION DE LA MOBILITE POTENTIELLE DE POLLUANTS INORGANIQUES PRESENTS DANS LES SOLS POLLUES

En référence aux conclusions de l'étude précédente n°98-0505/1A [29], dans laquelle des tests ont été réalisés sur un sol artificiellement pollué et en fonction des résultats observés, une sélection de ces tests a été effectuée dans le but de réaliser une « boîte à outils » permettant d'établir une méthodologie d'évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Cette méthodologie comporte :

- Une détermination du contenu total;
- Une caractérisation qualitative des différentes formes de fixation des éléments métalliques dans un sol selon un protocole d'extractions séquentielles;
- Une détermination quantitative des fractions solubles, mobiles et mobilisables pour chaque métal considéré;
- Une étude de la capacité de neutralisation acido-basique du sol et de l'influence du pH sur la solubilisation des métaux;
- Une étude de la dynamique de relargage.

### ***C.1- Détermination du contenu total***

Cette détermination est effectuée par méthodes destructives (attaques acides) de mise en solution selon la norme AFNOR NF X31-151 [11]. Cette norme préconise une attaque à l'eau régale (proportion volumique de deux tiers d'acide chlorhydrique à 36% et un tiers d'acide nitrique à 69%) et aux acides perchlorique et fluorhydrique.

### ***C.2- Caractérisation qualitative des différentes formes de fixation des éléments métalliques dans un sol selon un protocole d'extractions séquentielles***

L'intérêt des protocoles d'extractions séquentielles réside dans l'utilisation de réactifs chimiques appropriés au relargage des différentes fractions des métaux lourds du sol. Chaque extraction est supposée détruire l'agent liant entre les métaux et la fraction solide du sol, permettant ainsi aux espèces métalliques individuelles d'être détectées par des procédures analytiques adaptées.

Cette méthode d'analyse, ne permettant pas une quantification exacte, fournit seulement selon la procédure employée une appréciation qualitative de la capacité de différents constituants du sol à accumuler des métaux lourds et ainsi d'estimer leur relargage potentiel dans l'environnement.

La procédure de TESSIER et al. (1979) [12], plus ou moins modifiée, a été très utilisée par des pédologues et est adaptée à la caractérisation des mobilités des métaux traces dans les sols naturels. De nombreux travaux ont visé à adapter les procédures d'extractions séquentielles et, au niveau de la normalisation européenne, le BCR (Bureau Commun des Références) a proposé une procédure en 1998 [13].

C. Blanchard [1] a déjà relativisé les objectifs des méthodologies basées sur des procédures d'extractions séquentielles et souligné les avantages de la procédure du BCR :

*« - En raison de la diversité des protocoles employés et des limites expérimentales, les résultats des extractions séquentielles s'interprètent en terme de force d'adsorption plutôt qu'en terme de fixation sur des phases spécifiques. Le choix du protocole s'avère donc secondaire, surtout lorsque ces extractions sont effectuées dans un but comparatif.*

- Ce protocole en trois étapes sert de base actuellement pour la définition d'un protocole standard européen avec ajout d'une quatrième étape .
- La mise en œuvre expérimentale de ce protocole est l'une des moins lourdes (nombre d'étapes réduit, agitation pendant la nuit).
- La fraction échangeable est celle qui prête le plus à controverses pour la sélectivité vis-à-vis des carbonates. Le rôle des carbonates étant prépondérant dans la fixation des métaux, il nous semble préférable de regrouper la fraction échangeable et la fraction liée aux carbonates afin de ne pas sous estimer cette dernière. D'autre part, la fraction échangeable sera approchée par une extraction simple au chlorure de calcium. » [1]

Cette procédure retenue comporte les trois étapes suivantes :

- **Etape 1 : Fraction échangeable et acido-soluble (fraction libérable dans un contexte légèrement acide)**

Les deux premières fractions sont confondues en une étape, ce qui permet d'éviter les problèmes de redistribution ou de surestimation après extraction de la fraction échangeable. La fraction extraite peut être assimilée à une fraction facilement mobilisable (voir extractions simples en batch), mais il semble plus prudent de parler de fraction extraite par l'acide acétique.

Le réactif utilisé est l'acide acétique à une concentration de 0,11 mol.L<sup>-1</sup>.

1 g de sol pollué est mélangé à 40 ml de la solution d'acide acétique dans un tube à centrifuger en Téflon. L'ensemble est agité à 7 t/min pendant 16 h à température ambiante. A l'issue de l'agitation, l'extrait est séparé du résidu solide par centrifugation à 12000 G pendant 15 minutes et stocké à 4°C avant analyse par ICP-AES. Le culot est lavé avec 20 ml d'eau distillée, puis centrifugé de nouveau. La solution de rinçage est conservée pour analyse et le gâteau de centrifugation « cassé » par vibration.

- **Etape 2 : Fraction réductible (fraction libérable dans un contexte réducteur)**

Le réactif utilisé est l'hydrochlorure d'hydroxylamine décimolaire à pH 2, 40 mL de la solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine à 0.1 mol.L<sup>-1</sup> sont ajoutés au culot de la fraction précédente. Le tube est agité à 7 t/min pendant 16 h à température ambiante. Le surnageant est isolé par centrifugation à 12000 G pendant 15 minutes et le culot est lavé avec 20 ml d'eau distillée. Les concentrations métalliques du surnageant et de la solution de rinçage sont déterminées par ICP-AES.

- **Etape 3 : Fraction oxydable (fraction libérable dans un contexte oxydant)**

Le réactif utilisé est le peroxyde d'hydrogène 8,8 mol.l<sup>-1</sup>, suivi de l'acétate d'ammonium molaire, les deux solutions étant ajustées à pH 2. Au culot de la fraction précédente sont ajoutés 10 ml de solution de peroxyde d'hydrogène. Le mélange est laissé à température ambiante avec agitation intermittente pendant 1 heure. La digestion est poursuivie sans couvercle pendant une heure au bain-marie à 90°C pour réduire le volume à quelques millilitres. Une nouvelle aliquote de 10 ml de solution de peroxyde d'hydrogène est introduit dans le tube qui est maintenu ouvert dans le bain-marie pendant une heure et ce, jusqu'à ce que le volume soit réduit à quelques millilitres. Cette première sous-étape permet l'oxydation des fonctions alcools, aldols et carboxyliques de la matière organique et la libération des cations métalliques liés.

50 ml de solution d'acétate d'ammonium sont ensuite ajoutés au culot. Le mélange est agité pendant 16 heures à 7 t/min et à température ambiante. L'extrait est séparé par centrifugation à 12000 G, puis stocké à 4°C avant analyse par ICP-AES. La deuxième sous-étape permet

d'éviter la réadsorption des cations métalliques sur la fraction échangeable après oxydation de la matière organique.

Les deux dernières étapes 2 et 3 consistent en une oxydation ou une réduction des phases porteuses des polluants (hydroxydes métalliques, phases organiques par exemple).

### ***C.3- Détermination quantitative des fractions solubles, mobiles et mobilisables pour chaque métal considéré***

Cette détermination est réalisée par trois extractions simples en « batch » respectivement à l'eau déminéralisée, au  $\text{CaCl}_2$  (0,01M) et à l'EDTA (Ethylène Diamine Tetraacétique Acide, 0,05M tamponnée à pH 7). [14, 15]

L'extraction à l'eau déminéralisée permet la quantification de la **fraction soluble**, c'est à dire la fraction dissoute lors du contact avec agitation de la suspension sol-eau déminéralisée. L'extraction avec la solution de chlorure de calcium vise à quantifier la partie active de la pollution (**fraction mobile**) et représenter au mieux les conditions intrinsèques du sol en terme de force ionique.

L'extraction à l'EDTA vise à mesurer la **fraction métallique mobilisable** c'est-à-dire la partie active de la pollution et une partie potentiellement active. En effet, l'EDTA est un agent chélatant ayant une capacité d'extraction des métaux présents dans les phases non liées à la silice, y compris les métaux complexés à des ligands organiques.

**Le choix du pH de 7 constitue un compromis entre le maximum de solubilité de nombreux anions en milieu acide et l'augmentation de la chélation des cations optimale en milieu basique, ce qui fait de ce type d'extraction une procédure applicable aussi bien aux espèces formant des oxy-anions (As, Cr, Mn...) qu'aux cations (Cd, Pb, Zn...).** [16]

Pour les extractions simples à l'eau déminéralisée et au chlorure de calcium (0,01M), un ratio LS de 10 mL/g et un temps de contact de 24 heures ont été retenus.

Pour l'extraction à l'EDTA (0,05M tamponnée à pH 7), une étude de l'influence du ratio LS et du temps de contact a été réalisée afin d'atteindre au mieux le maximum extractible. Cette étude paramétrique s'est appuyée sur les travaux de Garrabrants et Kosson [16]. Ainsi trois ratios LS (10 mL/g, 50 mL/g et 100 mL/g) et quatre temps de contact (1 heure, 24 heures 48 heures et 7 jours) ont été étudiés (*Cf. annexe I*). **Les résultats de cette étude ont conduit à s'orienter vers une extraction de 48 heures et un ratio LS de 100 mL/g.**

### ***C.4- Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol et de l'influence du pH sur la solubilisation des métaux*** [17, 18]

Le pH est un paramètre très important dans le cas des processus de solubilisation, notamment dans le cas des métaux lourds amphotères. L'objectif de cette étude a donc été d'évaluer la capacité du sol à neutraliser une certaine quantité d'acide ou de base et d'examiner l'influence du pH sur le relargage et la solubilité des espèces présentes dans le sol. Pour cela un test de lixiviation a été effectué dont la procédure opératoire est une adaptation du projet de norme CEN/TC 292/WG6/N148 [17].

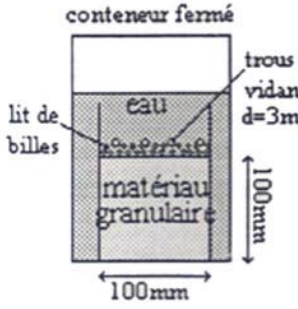
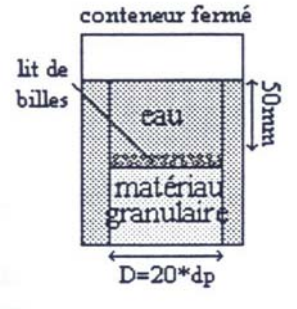
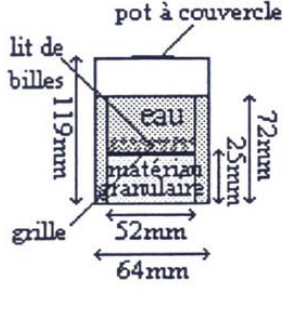
Ce test a consisté en la mise en contact d'une quinzaine d'échantillons de sol avec des solutions d'acide ou de base de concentrations différentes. Un ratio liquide-solide de 10 mL/g et un temps de contact de 7 jours ont été utilisés. Après filtration à  $0,45\mu\text{m}$  de chaque échantillon et mesure du pH (*Capacité de neutralisation acido-basique du sol*), la teneur en espèces inorganiques des lixiviats obtenus a été déterminée par ICP-AES (*Relargage et solubilité en fonction du pH*).

### C.5- Etude de la dynamique de relargage

Cette étude, visant à caractériser la dynamique du relargage en absence de convection, est réalisée par la mise en oeuvre du Compact Granular Leach Test (CGLT) sur un échantillon de sol compacté.

#### C.5.1- Comparaison de trois protocoles de mise en oeuvre du « compact granular leach test »

Cette étude comparative s'appuie sur le modèle français (INSA) [1], le modèle hollandais normalisé [19] ainsi que le modèle américain élaboré à l'université de Rutgers [20]. Le tableau 2 définit les paramètres de mise en oeuvre du test pour les trois modèles.

	Protocole Américain	Protocole Hollandais	Protocole Français
<b>Dispositif et dimensions</b>			
<b>Température</b>	ambiante	20±5 <sup>0</sup> C	20±5 <sup>0</sup> C
<b>Volume lixiviat</b>	785 mL eau distillée	hl ≥ hm + hb + 50 mm eau distillée	200 mL eau distillée
<b>Masse du sol</b>	non spécifiée	non spécifiée	75 g matière sèche
<b>Compactage du sol</b>	oui	oui	3 pressions avec le fond d'un bécher
<b>Granulométrie</b>	diverse	diverse	2mm
<b>Lit de billes</b>	diamètre de 5mm	hauteur de 20mm diamètre de 3mm	hauteur de 10 mm diamètre de 1 mm ajout d'une grille
<b>Surface de contact (s=πD<sup>2</sup>/4)</b>	78,5 cm <sup>2</sup>	fonction du diamètre des particules du sol	21,2 cm <sup>2</sup>
<b>Ratio Ls (mL/cm<sup>2</sup>)</b>	10	9,4	non spécifié
<b>Renouvellement</b>	total à chaque prélèvement	total à chaque prélèvement	aucun
<b>Agitation</b>	non	non	non
<b>Prélèvements</b>	50 mL (pH) 500 mL (analyses) Temps: t=2 <sup>n</sup> *t <sub>i</sub> (t <sub>i</sub> =3h)	Temps : t <sub>n</sub> =n <sup>2</sup> *t <sub>1</sub> (t <sub>1</sub> =0,25h)	25 mL à la seringue Temps:0,25-1-2-4-8-16-32-64->100 heures
<b>Paramètres relevés</b>	pH, conductivité, concentrations	pH, conductivité, potentiel redox, concentrations	pH, conductivité, potentiel redox, concentrations

**Tableau 2: Comparaison des protocoles américain, hollandais et français pour la mise en oeuvre du «Compact Granular Leach Test».**

La comparaison de ces trois mises en oeuvre permet de s'appuyer sur l'expérience des précédents utilisateurs du «Compact Granular Leach Test» tout en restant critique quant aux différences dans les protocoles.

## C.5.2- Caractéristiques et dimensionnement du réacteur

### *C.5.2.1- Calculs préliminaires de dimensionnement*

- **Géométrie**

Le diamètre du réacteur doit être assez large pour que la surface soit la plus homogène possible et donc tout à fait représentative de l'ensemble du matériau granulaire. Un diamètre de 10 cm permet d'obtenir une surface de contact de  $78,5 \text{ cm}^2$  et de travailler avec une fraction granulométrique inférieure à 5 mm.

Le diamètre du réacteur est limité par la taille des échantillons que l'on désire utiliser.

Le niveau de la solution (et donc la hauteur du réacteur) est défini par les critères précédents (géométrie et ratio). Notons que le protocole hollandais insiste sur le fait que le test n'est fiable que si ce niveau est supérieur d'au moins 5 cm au niveau de matériau.

- **Étanchéité**

Le réacteur doit être étanche. Il est important d'éviter au maximum les contacts entre l'air et le contenu qui peut provoquer une évaporation de la solution. Une mauvaise étanchéité peut également provoquer une carbonatation pour des matériaux très basiques.

Le réacteur ne sera ouvert qu'au moment des prélèvements/renouvellements et refermé le plus vite possible.

- **Lit de billes**

L'utilisation d'un lit de billes trop épais (justifié par l'importance de maintenir la surface du matériau stable) n'est pas judicieuse dans le sens où il crée une résistance aux transferts de matière entre le matériau et la solution.

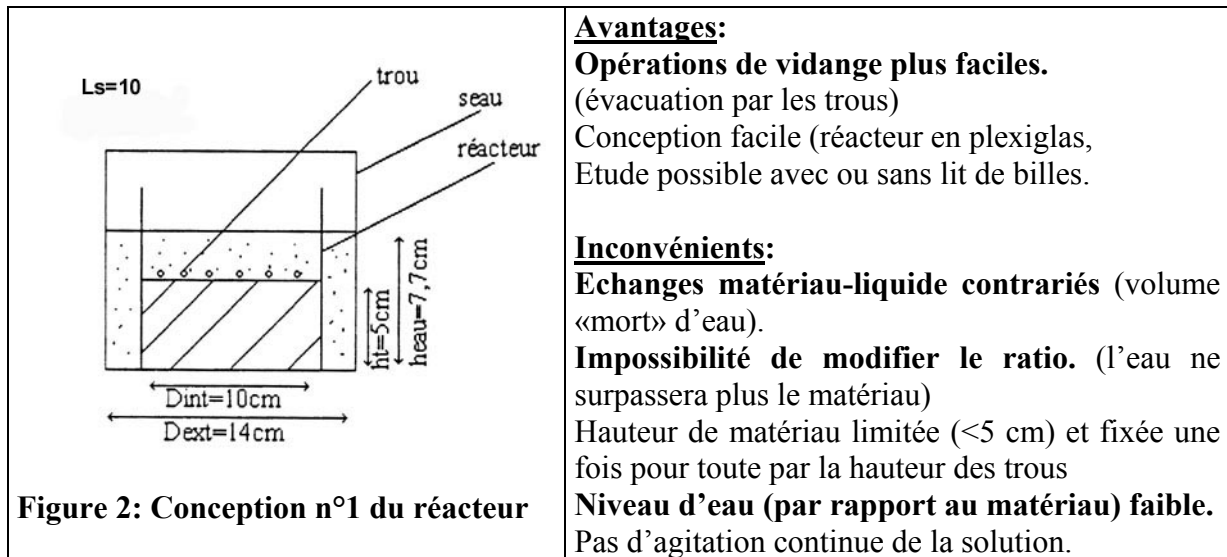
### *C.5.2.2- Présentation de deux options de dimensionnement du réacteur*

Deux options de réacteurs ont été examinées (illustrées par les figures 2 et 3). La première présente l'option de conception du réacteur la plus proche des protocoles précédemment cités avec la mise du conteneur dans un seau. La seconde conception utilise un conteneur fermé unique.

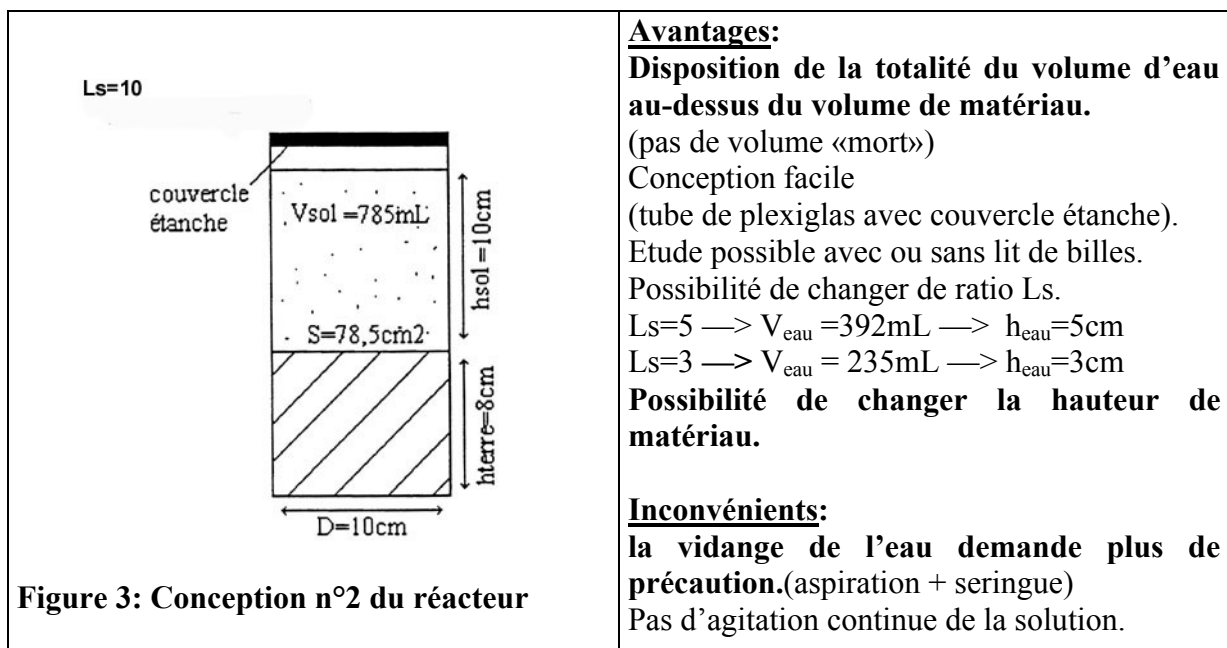
C'est cette dernière qui sera finalement choisie pour les raisons maintenant présentées.



- **Conception n°1 - Réacteur mis dans un conteneur:**



- **Conception n°2 - Réacteur fermé sans conteneur :**



La difficulté qui résulte de l'utilisation d'un tel réacteur vient de la vidange et du renouvellement du lixiviat. En effet, ces opérations doivent se faire sans perturber la surface granulaire du sol. La surface de contact doit rester plane et continue. Le réacteur ne peut donc pas être penché. La plus grande partie du lixiviat peut être récupérée par aspiration à l'aide d'une pompe à vide ou par siphonnage. On peut également envisager de disposer un robinet au-dessus du niveau du sol. Le film de liquide restant au-dessus du sol après cette étape sera récupéré délicatement à l'aide d'une seringue.

### C-5.3- Dispositif expérimental retenu pour la mise au point du test de lixiviation

Le choix des matériaux a été fait en tenant compte des facteurs propres au test (géométrie, étanchéité, contact...), des facteurs de mise en place et commodité d'évaluation des expériences (réacteur transparent...), des facteurs de simplicité et des facteurs économiques. La figure 4 présente le réacteur tel qu'il va être réalisé pour la suite de l'étude.

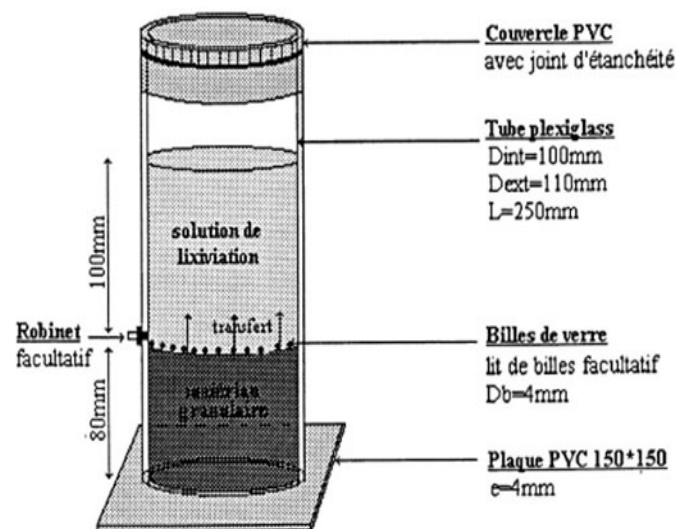


Figure 4: Réacteur utilisé pour la réalisation du test CGLT.

Les choix des différents paramètres de lixiviation sont expliqués ci-dessous.

- **Temps de contact**

Le temps de contact doit non seulement prendre en compte les phénomènes de surface mais aussi les transferts de masse à travers le matériau. Les huit temps de prélèvement sont choisis de manière à coïncider le plus possible avec les temps de renouvellement calculés selon une loi de la forme  $t = 2^n * t_i$  utilisée avec  $t_i = 3$  heures et  $n = 0,1,2,3,4,6,8,12,16$ . Les temps sélectionnés sont les suivants : 3 heures, 6 heures, 24 heures, 48 heures, 3 jours, 8 jours, 16 jours, 32 jours, 62 jours. Une prolongation de contrôle à 128 jours a également été menée .

- **Température**

Le test se déroulera à température ambiante. Pendant toute la durée du test, la température sera régulièrement mesurée à proximité du réacteur (et non à l'intérieur pour éviter d'avoir à ouvrir le réacteur) afin de s'assurer qu'elle reste constante.

- **Solutions de lixiviation**

La solution utilisée sera l'eau permutée.

- **Renouvellement de la solution de lixiviation**

L'objectif du test étant l'étude de la mobilité des polluants contenus dans le matériau, il faut éviter qu'au cours du test, les transferts soient freinés du fait que la solution se rapproche de la saturation (équilibre avec le solide).

Le test sera donc *un test dynamique avec renouvellement total* de la solution de lixiviation à chaque prélèvement.

- **Rapport liquide/solide**

Pour éviter d'atteindre trop rapidement les limites de solubilité du système la quantité de lixiviat doit être suffisamment importante. Néanmoins un volume de lixiviat trop important dans le réacteur risque d'entraîner des dilutions et des concentrations difficilement détectables et quantifiables.

Le rapport Ls est exprimé par rapport à la surface de contact qui a un rôle majeur dans le transfert des polluants pour un test sur matériau granulaire (une seule surface d'échange).

$$\boxed{\text{Ls} = \text{Volume de lixiviat (mL)} / \text{Surface de contact (cm}^2\text{)}}$$

Deux paramètres jouent un rôle important dans le processus de relargage : le ratio liquide-surface d'échange (mL/cm<sup>2</sup>) et la présence du lit de billes servant à maintenir le sol en place. Une étude préliminaire de ces paramètres a permis de retenir pour ce test **un ratio Ls de 10 mL/cm<sup>2</sup>** et à **supprimer le lit de billes de verre** (entraînant une résistance aux transferts des espèces présentes dans le sol étudié non négligeable).

## PARTIE D- SELECTION DES SOLS

### ***D.1- Présentation des sols sélectionnés***

Les quatre sols étudiés sont les suivants :

- **Le sol SiB** : prélèvement issu d'une ancienne friche sidérurgique (sable à texture grossière) et a priori fortement polluée en zinc (4230 mg/kg), en plomb (1810 mg/kg) et en chrome (1540 mg/kg), mis à disposition par la direction scientifique de RECORD et caractérisée dans la thèse de D.VENDITTI [21].
- **Le sol S4** : prélèvement représentatif d'un sol à vocation agricole ayant subi une pollution d'origine atmosphérique en Pb et Zn.
- **Le sol S6** : prélèvement issu d'une ancienne exploitation minière fortement polluée par l'As.  
Les sols S4 et S6 ont été fournis par POLDEN en accord avec l'ADEME.
- **Le sol SMN** (fourni par l'INRA de Versailles): prélèvement issu de la pelouse métallicole de Mortagne du Nord ayant subi une pollution d'origine atmosphérique en Zn, Cd, Pb et Cu.

### ***D.2- Etude préliminaire réalisée sur la fraction fine de 0 à 2 mm des 4 sols sélectionnés***

#### **D.2.1- Taux d'humidité résiduel d'échantillons de sol**

Le taux d'humidité du sol a été évalué sur la fraction fine de 0 à 2 mm selon la norme AFNOR NF X31-102 [22]. Le principe est de sécher une masse donnée de sol (environ 10g, en triplicat) à l'étuve à 105°C, jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante (en général, séchage pendant 24h). Les résultats, issus du prélèvement de trois échantillons, conduisent aux valeurs indiquées dans le Tableau 3.

<b>Echantillon</b>	<b>Taux d'humidité (%)</b>
<b>Sol SiB</b>	<b>13</b>
<b>Sol SMN</b>	<b>0,6</b>
<b>Sol S4</b>	<b>8,3</b>
<b>Sol S6</b>	<b>10</b>

**Tableau 3: Taux d'humidité moyen de la fraction fine de 0 à 2mm pour les sols SiB, SMN, S4 et S6**

#### **D.2.2- Détermination du contenu total**

Cette détermination est effectuée par méthodes destructives (attaques acides) selon la norme AFNOR NF X31-151 [11]. Cette norme préconise une attaque à l'eau régale (proportion volumique de deux tiers d'acide chlorhydrique 36% et un tiers d'acide nitrique 69%) et aux acides perchlorique et fluorhydrique. Les éléments contenus dans les solutions extraites ont été déterminés par ICP-AES selon la norme européenne AFNOR NF EN ISO 11885 [31].

Teneur initiale des métaux dans le sol (mg/kg de sol sec)	Fe	Zn	Pb	Cu	Cr	As
Sol SiB	101 010	1 636	525		145	
Sol SMN	10 900	3 400	785	72		
Sol S4	16 350	2 164	1 443	75		
Sol S6	88 800	425	799	1 705		27 700

**Tableau 4: Mise en solution d'éléments métalliques par attaques acides – Sols SiB, SMN, S4 et S6.**

**Les résultats montrent que les sols SMN et S4 sont principalement pollués par du zinc et du plomb ainsi que du chrome pour le sol SiB. Alors que le sol S6 se caractérise par une très forte pollution en arsenic.**

### D.2.3- Extractions simples

L'objectif de ces extractions est de « révéler » l'intensité de la rétention des polluants dans le sol. Dans ce test « batch » où les grains sont dispersés dans la phase aqueuse, les surfaces de toutes les particules de sol sont exposées et disponibles pour interagir avec les polluants [23]. Les résultats fournissent une indication du caractère « mobilisable » des différents polluants.

#### *D.2.3.1- Extraction à l'eau déminéralisée : détermination du pH naturel, de la conductivité et du relargage de certains éléments métalliques*

Le pH naturel du sol a été assimilé au pH relevé après mise en équilibre du sol avec un volume d'eau déminéralisée. Ainsi, un échantillon de sol sec (3,5 g de la fraction fine du sol sec de 0 à 2 mm) a été mis en contact avec un volume d'eau déminéralisée (35 mL) selon un rapport liquide-solide (L/S) de 10 mL/g.

Après agitation de 24 h et 1 semaine, l'échantillon a été filtré à 0,45 µm. A l'issue de la filtration, le pH et la conductivité du lixiviat obtenu ont été mesurés et les concentrations en espèces inorganiques ont été déterminées par ICP- AES. Le tableau 5 synthétise les résultats moyens des essais effectués en triplicats pour chaque sol.

Temps de contact	Sols	Conductivité à 20°C [μS/cm]	pH	Fe mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L	Cu mg/L	As mg/L
24 h	SiB	100	8,5		0,027	ND <sup>1</sup>		
	SMN	65	6,4	2,16	7,67	0,58	0,07	
	S4	90	7,5	1,81	0,16	0,53	0,04	
	S6	1 900	6,3	0,09	0,05		0,03	0,23
7 jours	SiB	133	8,7		0,03	ND		
	SMN	90	6,5	2,79	11	0,81	0,07	
	S4	165	7,6	1,97	0,19	0,57	0,04	
	S6	2 000	6,5	0,09	0,06		0,04	0,46

**Tableau 5: pH naturel, conductivité et relargage des principaux éléments métalliques - Sols SiB, SMN, S4 et S6.**

Dans l'ensemble, une bonne reproductibilité a été obtenue et peu de différences dues au temps de contact (24 h ou 1 semaine) ont été observées.

Les sol SMN et S6 possèdent un pH naturel proche de la neutralité à l'équilibre de l'ordre de 6,5. La même observation peut être faite pour le sol S4, avec un pH naturel à l'équilibre de l'ordre de 7,6. Alors que le sol SiB possède un pH naturel basique à l'équilibre de l'ordre de 8,6.

A ces pH naturels, le zinc et le fer sont légèrement solubilisés pour le sol SMN ainsi que l'arsenic pour le sol S6 et le plomb pour le sol S4. Les concentrations des autres espèces inorganiques relarguées en solution sont très proches voire inférieures aux limites de détection analytiques<sup>2</sup> (en particulier pour les sols SiB et S4).

<sup>1</sup> ND : non détectable.

<sup>2</sup> Les limites de quantification de l'ICP-AES pour les éléments inorganiques concernées sont les suivantes : Fe : 0,01 mg/L – Zn : 0,001 mg/L – Pb : 0,01 mg/L – Cu : 0,001 mg/L – As : 0,001 mg/L

### D.2.3.2- Extraction à l'EDTA

La solution d'extraction à 0.05 mol/l en EDTA est préparée en adaptant la procédure du Bureau Communautaire des Références [1, 16, 24].

14.6 g d' EDTA sont ajoutés à 80 mL d'eau déminéralisée et dissous par l'ajout de 13 mL de solution d'ammoniaque concentrée. L'addition doit être poursuivie jusqu'à ce que tout l'EDTA soit dissous. La solution obtenue est diluée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH 9 dans un container d'1 L. Le pH est ajusté à  $7.00 \pm 0.05$  par ajout d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique puis le volume est ajusté à 1 L.

Le rapport L/S = 10 est conservé, mais la quantité de sol est modifiée pour des raisons pratiques. Un échantillon de 4 g de sol est transféré dans un tube à centrifuger en Téflon de 50 mL dans lequel 40 mL de solution d'EDTA tamponnée à pH 7 à 0.05 mol/l sont ajoutés. L'ensemble est agité à 10 rotations par minute pendant 1 heure à 20 °C.

Après agitation, l'échantillon a été filtré à 0,45 µm. A l'issue de la filtration, les concentrations des éléments ont été déterminées par ICP-AES. Le tableau 6 synthétise les résultats des mesures obtenues.

Concentrations	Fe mg/L	Zn mg/L	Pb mg/L	Cu mg/L	Cr mg/L	As mg/L
<b>Sols</b>						
<b>SiB</b>	20	31	19		0,1	
<b>SMN</b>	231	170	35	2,52		
<b>S4</b>	277	77	41	2,38		
<b>S6</b>	277	8,6		58,7		45

**Tableau 6: Extraction simple à l'EDTA – Sols SiB, SMN, S4 et S6.**

Le test à l'EDTA permet d'extraire du zinc et du plomb des sols SMN et S4, ainsi que du sol SiB mais en moindres quantités. Pour le sol S6, des concentrations élevées en cuivre, fer et arsenic sont détectées. Ces résultats tendent à mettre en évidence une fraction non négligeable de métaux, potentiellement disponible à plus ou moins long terme pour ces trois sols.

### D.3- Conclusion sur le choix du sol d'étude

En vue d'une étude de caractérisation plus approfondie, les évaluations préliminaires (en particulier le contenu total et l'extraction à l'eau déminéralisée) conduisent à retenir deux sols : le sol S6 et le sol SMN.

En effet, le contenu total met en évidence une très forte concentration en Arsenic pour le sol S6 et une importante concentration en zinc pour le sol SMN. Quant à la mobilisation des polluants minéraux, elle s'avère un peu plus importante en conditions non agressives pour ces deux sols. De plus, ils possèdent une fraction mobilisable assez importante.

Le sol SMN n'étant disponible qu'en trop faible quantité, notre choix s'est porté sur le sol S6, disponible au laboratoire et sur lequel reposera la mise en œuvre de la méthodologie proposée

## PARTIE E- CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE DU SOL SELECTIONNE

Le sol S6 étudié est issu d'un ancien site minier fortement pollué par l'arsenic. Il se caractérise principalement par un pH naturel de l'ordre de 6,5, un taux d'humidité d'environ 10% et une teneur très élevée en arsenic (près de 3% du poids sec du sol) ainsi qu'en fer (près de 9%). Ce sol a fait l'objet de tests d'orientation de traitement par biolixiviation au LAEPSI dans le cadre du programme ADEME « Essais de traitement de Sols » sur la problématique « métallurgie des métaux non ferreux » coordonné par POLDEN [30].

Le sol du site a été prélevé à la pelle mécanique sur une hauteur d'environ 30 cm. Un criblage en deux étapes a permis d'éliminer la majeure partie des éléments du sol supérieurs à 20 mm. Après homogénéisation, le sol a été réparti en fûts de 60 litres de sol humide et l'un de ces fûts fut réceptionné par le LAEPSI pour étude.

Après réception des échantillons, est effectué par quartage un échantillonnage secondaire d'environ 5 kg représentatif de l'échantillon global. Après séchage pendant 12h en couche mince à température ambiante, le sol est homogénéisé par brassage manuel. Il est ensuite tamisé et quarté en aliquotes de sol de 250 g par pelletage alterné.

L'échantillonnage secondaire permet d'effectuer des analyses complémentaires sur des échantillons tamisés à 2 mm représentatifs des échantillons bruts fournis par POLDEN.

La caractérisation complémentaire comporte d'une part des analyses chimiques sur solide et de la spéciation de l'arsenic en solution, d'autre part un fractionnement physique du sol et enfin une analyse minéralogique préliminaire.

### ***E.1- Analyses chimiques***

#### **E.1.1- Analyses chimiques sur solide**

Les analyses chimiques globales, multi-élémentaires, ont été réalisées par ICP/AES et ICP/MS lors de la caractérisation initiale. Les résultats sont présentés dans le tableau 7. [30]



Paramètres	Méthode	Unité	Valeur
<b>COT</b>		g/kg de sol sec	19,1
<b>Si*</b>	Attaque perchlorique, nitrique, fluorhydrique	% de sol sec	20,3
<b>Fe</b>			8,88
<b>Al</b>			4,28
<b>Ca</b>			3,72
<b>K</b>			1,87
<b>Mg</b>	Analyse ICP/AES		0,59
<b>Na</b>			0,10
<b>P total</b>			267
<b>S total</b>		mg/kg de sol sec	20 700
<b>N total</b>			< 2000
<b>As**</b>	Attaque perchlorique, nitrique, fluorhydrique Analyse ICP/MS	mg/kg de sol sec	27 700
<b>Cu</b>			1 705
<b>Pb</b>			799
<b>Ti</b>			767
<b>Mn</b>			425
<b>Zn</b>			406
<b>Bi</b>			393
<b>Ba</b>			332
<b>Sn</b>			190
<b>Cr, Sr, V, Ce, Rb, Ni, Nd, La, Co, Te</b>			Teneurs comprises entre 20 et 90 mg/kg de sol sec
<b>Sn</b>		mg/kg de sol sec	< 50
<b>Hg</b>			< 20
<b>Autres éléments</b>			< 10 mg/kg de sol sec

**Tableau 7: Résultats de l'analyse multi-élémentaire du sol S6 [30]**

**Ces résultats montrent la grande richesse en arsenic du sol S6 (environ 3%), ainsi que des concentrations relativement importantes en autres métaux lourds, tels que le plomb, le cuivre, le zinc, le bismuth, l'antimoine et l'étain.**

#### E.1.2- Essai de spéciation de l'arsenic en solution

Des essais de lixiviation en « batch » ont été réalisés par mise en équilibre du sol avec un volume d'eau déminéralisée. Ainsi, un échantillon de sol sec (10 g de la fraction fine du sol sec de 0 à 2 mm) a été mis en contact avec un volume d'eau déminéralisée selon un rapport liquide-solide (L/S) de 10 mL/g.

Après agitation d'une semaine, l'échantillon a été filtré à 0,45 µm. A l'issue de la filtration, le lixiviat obtenu a été analysé par un couplage HPLC/ICP-MS, afin de déterminer la spéciation de l'arsenic en solution dans des conditions dites « naturelles ». [35]

Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard de Lyon (avec l'aide de Mme N. GILON, Maître de Conférences).

\* Fusion soude-nitrate de potassium

\*\* Minéralisation micro-ondes en eau régale

**Lors de ces essais, une faible quantité d'arsenic total est mise en solution de l'ordre de 0,5 mg/L. L'essai de spéciation a montré que l'arsenic se trouve en solution sous forme oxydée (+V).**

## *E.2- Fractionnement physique du sol*

### E.2.1- Objectif

Les sols sont constitués de particules solides organiques et minérales qui s'organisent sous la formes d'agrégats. Ces microstructures sont maintenues par des liants colloïdaux constitués de mélange d'argile et d'humus.

Le fractionnement physique d'un sol nécessite donc de casser non seulement les macrostructures souvent instables mais aussi les microstructures résistantes pour ensuite effectuer le classement granulométrique des particules. Ce tri granulométrique permet ainsi d'obtenir des fractions de matériaux ayant des propriétés de surfaces homogènes.

L'énergie mécanique utilisée correspond aux forces de capillarité (immersion du sol sec dans l'eau distillée). Elle est supérieure aux forces de cohésion entre deux micelles colloïdales dispersées dans l'eau, mais elle est insuffisante pour briser des cristaux ou des ciments organiques ou organo-minéraux déshydratés. Cette méthode par immersion permet de ne pas détruire les agrégats grossiers (supérieurs à 250  $\mu\text{m}$ ).

Le protocole de fractionnement décrit par la suite nous permet d'obtenir les 4 fractions suivantes :

**Fraction F1** : (250-2000  $\mu\text{m}$ ) Sable grossier = résidus grossier de roche mère et de matériel végétal.

**Fraction F2** : (50-250  $\mu\text{m}$ ) Sable fin.

**Fraction F3** : (2-50  $\mu\text{m}$ ) Limons grossiers et fins.

**Fraction F4** : (< 2  $\mu\text{m}$ ) Argile.

Ce fractionnement physique du sol a été réalisé au Laboratoire d'Ecologie Microbienne du Sol (LEMS) de l'Université Claude Bernard de Lyon (avec l'aide de Madame L. Jocteur-Monrozier, Chargé de Recherche au CNRS).

### E.2.2- Protocole expérimental

#### 1- Mise en suspension du sol :

5 portions de 30 g de sol tamisé à 2 mm sont introduites dans des pots de centrifugeuse de 250 mL (bouchage à vis).

Cette méthode nécessite de couvrir le sol avec de l'eau distillée, de boucher et de stocker le pot à température ambiante jusqu'à disparition des bulles. Ensuite le pot est placé à 4°C à l'obscurité pendant 24h au moins, 48h au plus.

#### 2- Tamisage et collecte des fractions grossières (F1 et F2)

Séparation des deux fractions de sable par l'emploi de tamis de 250 et 50  $\mu\text{m}$ . A l'aide d'un jet de pissette, on nettoie les fractions retenues de sorte à éliminer les fines (en essayant d'utiliser le minimum d'eau). La suspension < 50  $\mu\text{m}$  est récupérée (environ 3 litres).

#### 3- Sédimentation et collecte de la fraction F3 (2-50 $\mu\text{m}$ )

La suspension < 50  $\mu\text{m}$  est transvasée dans des éprouvettes graduées de 2 litres. Après homogénéisation des suspensions, on prend la température de la suspension et on détermine avec la loi de Stokes le temps nécessaire pour que les particules < 2  $\mu\text{m}$  atteignent le fond.

$$T = \frac{h \times g \times \eta}{2 \times R_{part} \times (\rho_{part} - \rho_{fluide}) \times 981}$$

avec  $h$  = hauteur de la chute en cm

$\eta$  = viscosité de la phase liquide en poise (fonction de la température)

$R_{part}$  = Rayon de la particule en cm ( $10^{-3}$ )

$\rho_{part}$  = densité de la particule (2,6 environ)

$\rho_{fluide}$  = densité de l'eau (fonction de la température)

On homogénéise la suspension de sol en retournant plusieurs fois l'éprouvette puis on laisse sédimenter. Lorsque le temps de chute est pratiquement écoulé, on commence à siphonner avec un tube de diamètre réduit relié à une trompe à eau. Les suspensions contenant les particules du sol  $< 2 \mu\text{m}$  sont stockés dans un container de 10 litres. Les sédiments au fond des éprouvettes sont collectés (fraction F3 2-50  $\mu\text{m}$ ).

#### 4- Centrifugation et séparation de la dernière fraction

La suspension de sol contenant les fractions  $< 2 \mu\text{m}$  est centrifugée suivant la loi de Stokes (à  $8^\circ\text{C}$ , hauteur 8 cm, Temps 16 min, à 500 tours par min) dans des pots de centrifugation de 250 mL de façon à séparer la fraction argileuse. Les culots de centrifugation sont récupérés, remis en suspension et centrifugés dans les mêmes conditions. Cette opération est répétée deux fois. La suspension de sol contenant la fraction argileuse est récupérée dans deux containers d'environ 10 litres chacun.

### E.2.3. Résultats obtenus

Les masses et pourcentages pondéraux des différentes fractions supérieures à 50  $\mu\text{m}$ , obtenues à l'issue de ce protocole de fractionnement physique en triplicats, sont présentés dans le tableau 8.

Fraction granulométrique	Poids g	Poids %
> 2 mm	12,46	20,5
2mm à 250 $\mu\text{m}$ (F1)	26,99	44,4
250 à 50 $\mu\text{m}$ (F2)	10,84	17,8
< 50 $\mu\text{m}$ (F3)	10,50	17,3
Total	60,79	100,0

**Tableau 8: Distribution granulométrique obtenue par un protocole de fractionnement physique sur le sol S6**

Ces résultats tendent à montrer que le sol S6 est relativement grossier, avec quand même près de 35 % de particules de diamètre inférieur à 250  $\mu\text{m}$ .

### E.3- Eléments préliminaires d'analyse minéralogique

L'analyse minéralogique a pour but d'identifier les principales phases composant le sol et si possible, celles qui sont porteuses de polluants métalliques. Pour cette étude des techniques d'observation et de caractérisation ont été employées telles que la diffractométrie des rayons X et le microscope électronique à balayage (MEB).

### E.3.1- Principe de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à balayage

La diffractométrie des rayons X permet la mise en évidence des phases minérales cristallisées significatives. Cependant, si l'échantillon possède une forte proportion de phases amorphes, elles peuvent être suspectées car responsables d'un bruit de fond continu sur le diffractogramme.

Les analyses de diffraction X ont été réalisées au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard de Lyon à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS® D500 sur poudres équipé d'un goniomètre à géométrie BRAGG-BRENTANO. Dans ce type de diffractomètre, on dirige un faisceau de rayons X sur l'échantillon analysé et on observe ce qui est renvoyé par celui-ci (diffraction). Le traitement des diagrammes est réalisé grâce au logiciel DIFFRAC PLUS® (Bruker), ayant pour référence la base de données JCPDS. Concernant la préparation des échantillons, quelques grammes d'échantillons de différentes tranches granulométriques du sol S6 ont été broyés en poudre inférieure à 50 µm dans un broyeur à billes en carbure de tungstène.

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir à fort grossissement des images contrastées en fonction de la masse atomique des éléments constituant les phases minérales et de réaliser des analyses chimiques qualitatives ponctuelles à l'aide d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrum).

Ces analyses ont été réalisées au centre d'études et de caractérisations microstructurales de l'INSA de Lyon à l'aide d'un microscope électronique JEOL 840A LGS équipées pour des analyses EDS. En ce qui concerne la préparation des échantillons, les grains de différentes tranches granulométriques du sol S6 ont été collés sur un scotch double face et étudiés directement sans métallisation.

### E.3.2- Résultats obtenus sur le sol S6

Quatre fractions issues du fractionnement physique ont été étudiées :

- la fraction totale de 0 à 2mm ;
- la fraction de 250µm à 2mm ;
- la fraction de 50µm à 250 µm ;
- la fraction inférieure à 50 µm.

Les diffractogrammes sont présentés dans l'annexe 2 et le tableau 9 résume les principales observations sur la fraction de 0 à 2mm.

Fraction	Quartz	Gypse	Calcite	Micas altérés	Feldspaths	scorodite	pyrite
0-2mm	++++	+++	++	++	+	+	+

++++ : supérieure à 50%

+++ : présent

++ : faible

+ : en traces

**Tableau 9: Estimation qualitative des phases cristallisées observées par diffractométrie des rayons X**

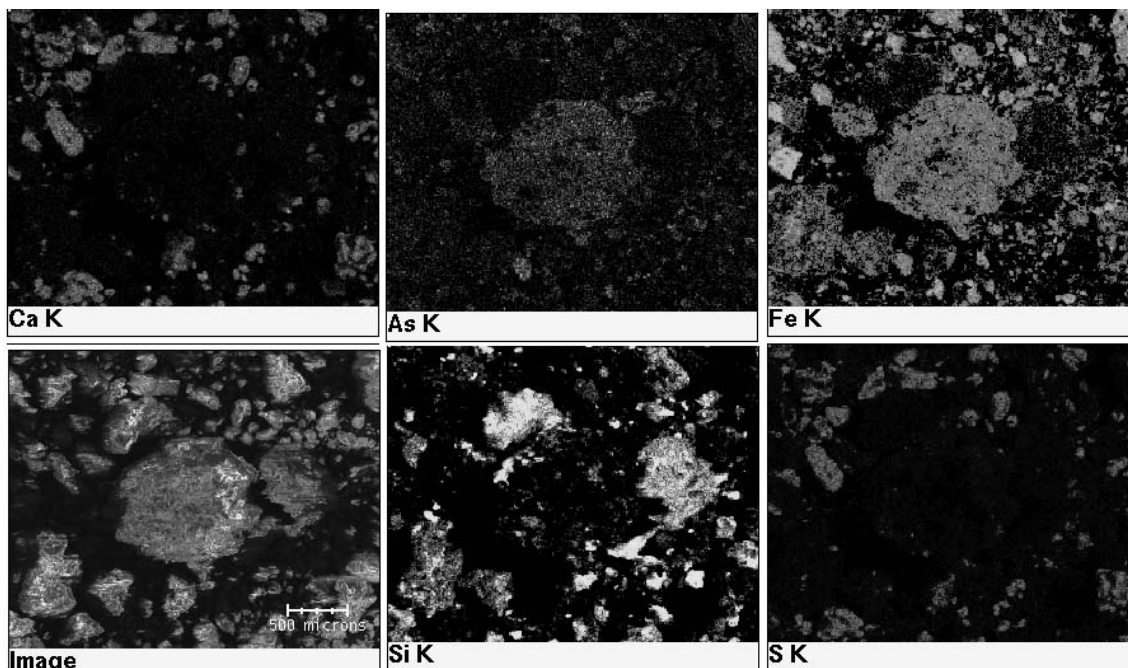
Les principales phases minérales cristallisées sont le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), les micas altérés (muscovite et biotite), les feldspaths potassiques (microcline) et calcosodiques (plagioclases).

Ponctuellement et en traces, sont observées la scorodite et la pyrite, signes de l'altération du minerais primaire.

**Nous pouvons remarquer que l'arsenic et le fer, présents en quantité importante, ne sont exprimés dans aucune des phases principales cristallisées.** La présence de phases amorphes mal cristallisées, telles que les oxyhydroxydes de fer porteuses d'arsenic, peut donc être suspectée en lien avec les résultats de spéciation de l'arsenic en solution.

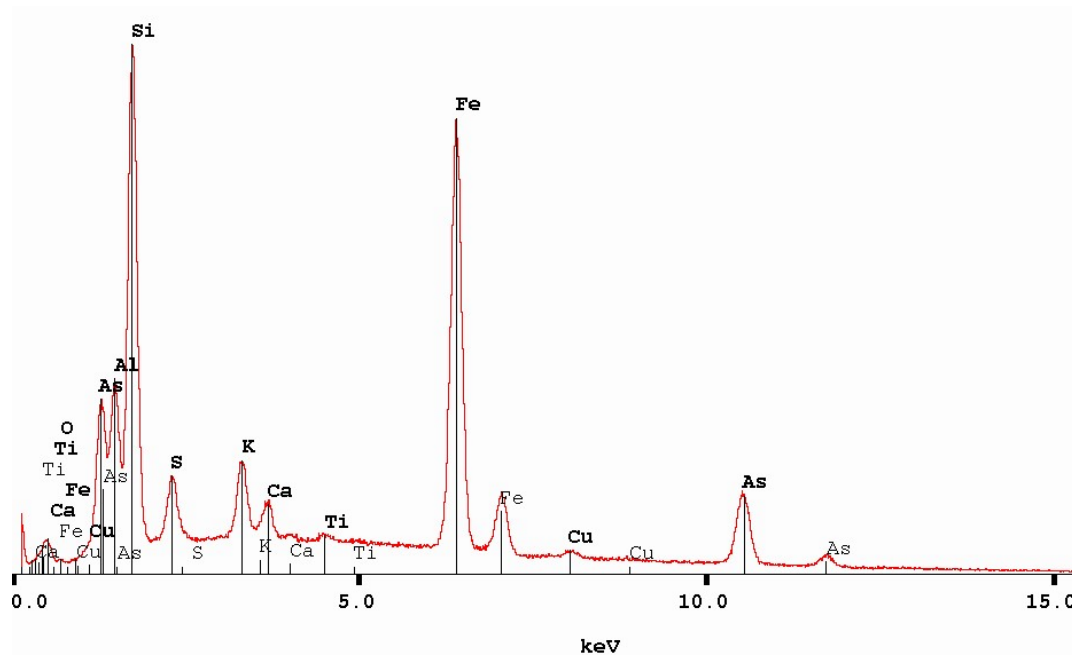
La figure 5 présente une cartographie pour les éléments suivants : Ca, As, Fe, S et Si de l'image initiale observée au MEB sur un échantillon de la fraction de 0 à 2 mm. Quant à la figure 6, elle représente l'analyse chimique ponctuelle obtenue pour cet échantillon par détection EDS. Ces cartographies ont été réalisées sur les quatre fractions granulométriques étudiées.

Pour chacune de ces cartes, une échelle de couleur relative est utilisée, s'étalant du blanc (forte présence) au noir (absence).



**Figure 5: Cartographie élémentaire : Ca, As, Fe, Si et S réalisée au MEB sur un échantillon de la fraction de 0 à 2 mm.**

Par rapport à l'image initiale, nous pouvons distinguer des grains de quartz (correspondant à la cartographie du silicium), des grains de gypse (cartographie du calcium et du soufre) et des phases à fer-arsenic, auxquelles on peut ajouter des agrégats composés probablement de quartz et de sulfures de fer.



**Figure 6: Analyse chimique ponctuelle réalisée par détection EDS au MEB sur un échantillon de la fraction de 0 à 2 mm.**

Il est intéressant de remarquer la forte ressemblance entre la cartographie de l'arsenic et celle du fer. L'arsenic peut être présent sous forme de constituant majeur de grain ou associé à un autre élément (fer) dans des encroûtements formés autour de grains.

Dans ces phases As/Fe, la présence de scorodite est suspectée car détectée sous forme de traces par diffraction X, mais il serait également intéressant de travailler à la microsonde électronique pour déterminer les rapports As/Fe afin de les comparer à ceux d'arséniates de fer connus.

#### ***E.4- Conclusion sur l'essai de spéciation de l'Arsenic***

Le fractionnement physique du sol a montré que ce sol était relativement grossier.

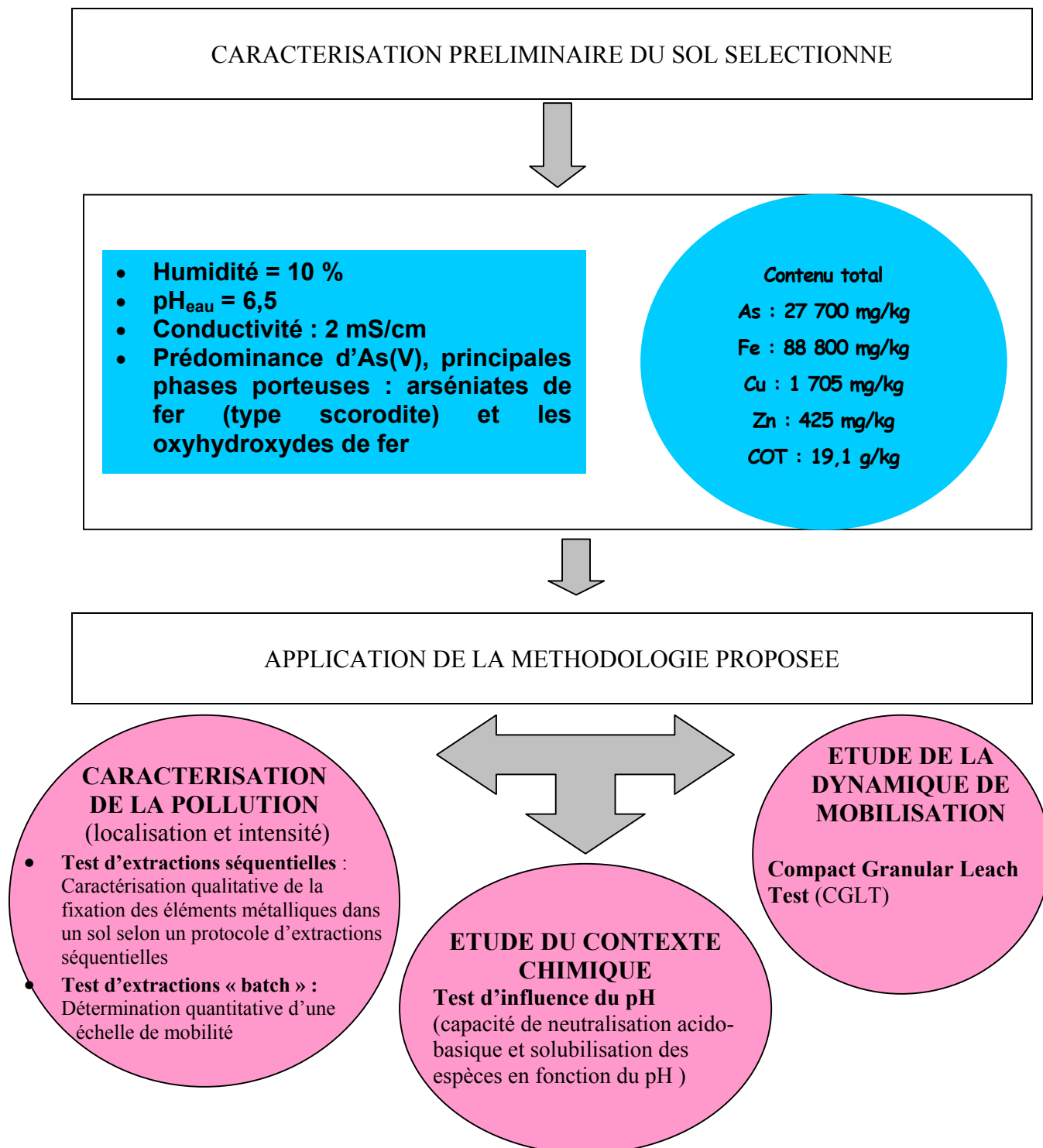
Le contexte géochimique de ce site minier et les éléments de provenance de l'échantillon (site d'exploitation aurifère mais également lieu de traitement du minerai par pyrométallurgie), laissent penser que l'arsenic est porté par un ensemble de particules, naturelles (sulfures) ou anthropiques (scories), auxquelles s'ajoutent des phases secondaires (arséniates de fer de type scorodites et oxyhydroxydes de fer) issues des phénomènes d'altération et d'oxydation.

Ces dernières semblent être les phases porteuses principales d'arsenic, au vu des résultats de spéciation en solution (prédominance d'Arsenic sous forme +V) et des éléments issus d'analyses minéralogiques.

Ainsi, ce sol semble avoir subi de nombreux bouleversements, avec tout d'abord vraisemblablement une oxydation et une altération des sulfures (arsénopyrite et pyrite principalement) dans un contexte de drainage minier acide (avec production d'acide sulfurique lors de l'altération des sulfures). Suite à cette phase d'oxydation, le sol a dû recevoir un apport de calcite qui contribuerait à la formation de gypse (observable par diffractométrie X et au MEB), à l'origine du pH de l'échantillon étudié proche de la neutralité.

## PARTIE F- APPLICATION DE LA METHODOLOGIE AU SOL SELECTIONNE

La figure 7 ci-dessous résume les principales étapes du programme méthodologique mené sur le sol S6.



**Figure 7: Principales étapes de la méthodologie appliquée sur le sol sélectionné.**

Nous avons vu que ce sol est issu d'un ancien site minier fortement pollué par l'arsenic. Il se caractérise principalement par un pH naturel de l'ordre de 6,5, un taux d'humidité d'environ 10% et une teneur très élevée en arsenic (près de 3% ), ainsi qu'en fer (près de 9%).

L'étude de la "spéciation" de l'arsenic solubilisé par un couplage ICP-MS/HPLC montre une prédominance de l'As (V) et les essais de spéciation sur solide (DRX, MEB) tendent à mettre en évidence sur l'échantillon de sol étudié que les principales phases susceptibles de porter l'arsenic sont les arséniates de fer (type scorodite) et les oxyhydroxydes de fer. Il semblerait donc que l'arsénopyrite, phase primaire porteuse, ait été pratiquement totalement oxydée, en tous cas sur l'échantillon étudié au laboratoire.

L'ensemble des tests contenus dans la méthodologie a été effectué en triplicats, seule une moyenne des résultats obtenus pour chaque test est présentée dans les différents paragraphes.

### ***F.1- Caractérisation de la pollution***

#### **F.1.1- Extractions séquentielles**

Les résultats des extractions séquentielles, selon le protocole du Bureau Commun des Références (BCR) [13] dont la procédure est précédemment expliquée dans le *paragraphe C-2*, sont présentés dans le tableau 10 et dans la figure 8.

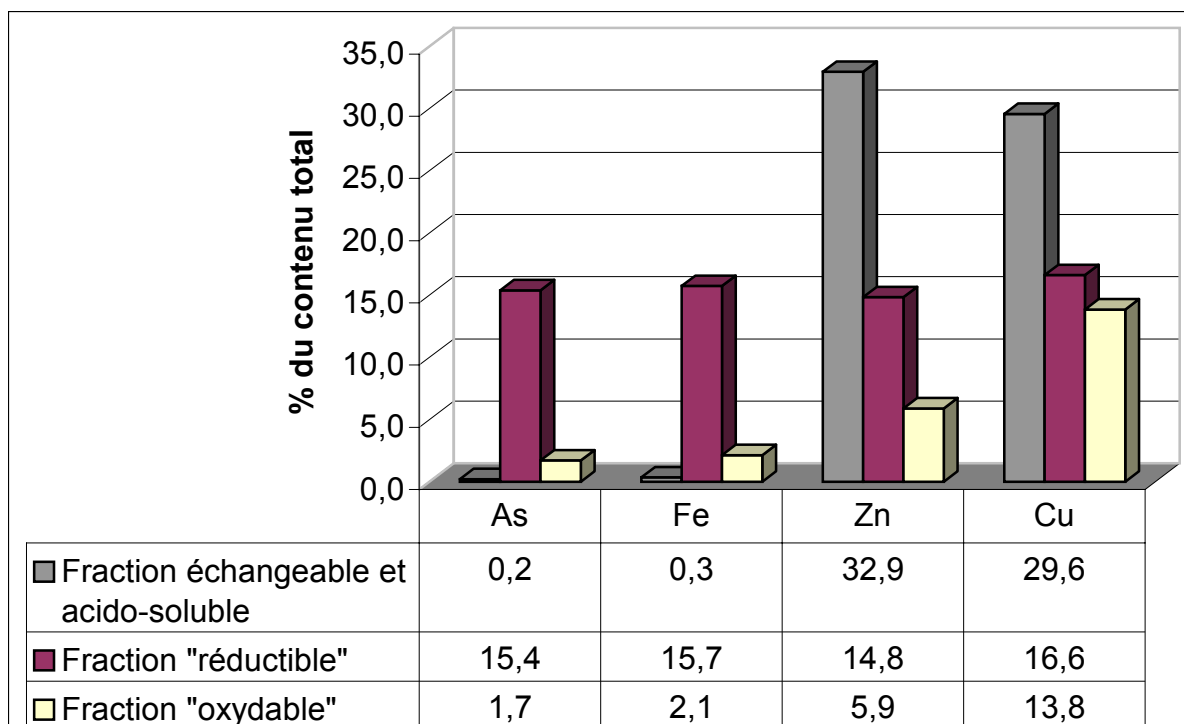
<b>mg/kg de sol sec</b>		<b>As</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>
<b>Extractions séquentielles (procédure BCR)</b>	<b>Fraction 1 : « échangeable et acido-soluble »</b>	57	300	140	504
	<b>Fraction 2 : « réductible »</b>	4 260	13 960	63	283
	<b>Fraction 3 : « oxydable »</b>	471	1 884	25	236
	<b>Quantité totale extraite</b>	4 788	16 144	228	1 023
	<b>Fraction du contenu total extraite</b>	17,3%	18,2%	53,7%	60,0%
<b>Contenu total</b>		<b>27 700</b>	<b>88 800</b>	<b>425</b>	<b>1 705</b>

**Tableau 10: Analyse des espèces inorganiques de la fraction 0 à 2 mm du sol S6, selon le protocole d'extractions séquentielles du BCR.**

La fraction résiduelle non extraite, difficilement mobilisable par une « attaque » acide, est très importante pour l'arsenic et le fer.

Ces espèces sont probablement liées par des liaisons fortes avec les complexes silicatés du sol.





**Figure 8: Localisation des espèces inorganiques étudiées dans le sol S6 selon la procédure du BCR.**

Sur la figure 8, l'analogie des comportements du zinc et de cuivre ainsi que celle du fer et de l'arsenic peuvent être soulignées. Pour le zinc et le cuivre, une importante fraction échangeable et acido-soluble, de l'ordre de 30%, est mise en évidence. A l'inverse de faibles teneurs sont mesurées en arsenic et fer pour cette même fraction.

La teneur moyenne (environ 15% du contenu total) des métaux extraits dans la fraction réductible correspond vraisemblablement aux variations de valence de l'arsenic ou du fer et aux phénomènes de chimiosorption des cations sur les hydroxydes métalliques. L'arsenic réduit doit passer de l'état d'arséniate à arsénite, puis arsenic. L'arsenic mobilisé dans cette étape correspondrait à une partie de l'arsenic liée aux hydroxydes de fer.

Enfin, de très faibles concentrations sont mesurées dans la fraction oxydable, hormis pour le cuivre, où 14 % sont mobilisés, correspondant à la fraction fixée sur la matière organique.

L'application de la procédure du BCR vise à répartir chaque polluant selon trois fractions (auxquelles on peut rajouter une quatrième non extraite nommée fraction résiduelle) qui seraient caractéristiques du mode et de l'intensité de la fixation de chaque polluant sur les compartiments du sols.

Cette approche semble ici applicable pour le cuivre et le zinc, où plus de la moitié du contenu total est effectivement répartie sur les trois compartiments définis dans le protocole.

Pour l'arsenic et le fer, les quantités totales solubilisées (environ 18% du contenu total), sont de manière évidente largement inférieures à celles que l'on obtiendrait avec un mode d'oxydation, de réduction ou d'attaques acides plus énergiques ou prolongés dans le temps.

### F.1.2- Extractions batch

La procédure employée est décrite dans le *paragraphe C.3* et conduit à une :

- Détermination de la **fraction soluble**, par une extraction à l'eau déminéralisée, avec un rapport liquide-solide de 10, conduite pendant 24 heures sous agitation continue à 7 tours par minutes.
- Détermination de la **fraction mobile**, par une extraction au  $\text{CaCl}_2$  0,01M, avec un rapport liquide-solide de 10, conduite pendant 24 heures sous agitation continue à 7 tours par minutes.
- Détermination de la **fraction mobilisable**, par une extraction à l'EDTA 0,05M à pH de 7, avec un rapport liquide-solide de 100, conduite pendant 48 heures sous agitation continue à 7 tours par minutes.

Les résultats des extractions simples sont présentées dans le tableau 11 et les figures 9 et 10 ci-dessous.

mg/L		As	Fe	Zn	Cu
Extractions Batch	EDTA 0,05 M à pH 7	141	253	1,62	11,9
	CaCl <sub>2</sub> 0,01M	0,37	0,02	0,001	0,01
	Eau déminéralisée	0,46	0,04	0,09	0,06

Tableau 11: Extractions batch : quantités extraites en mg/L – Sol S6

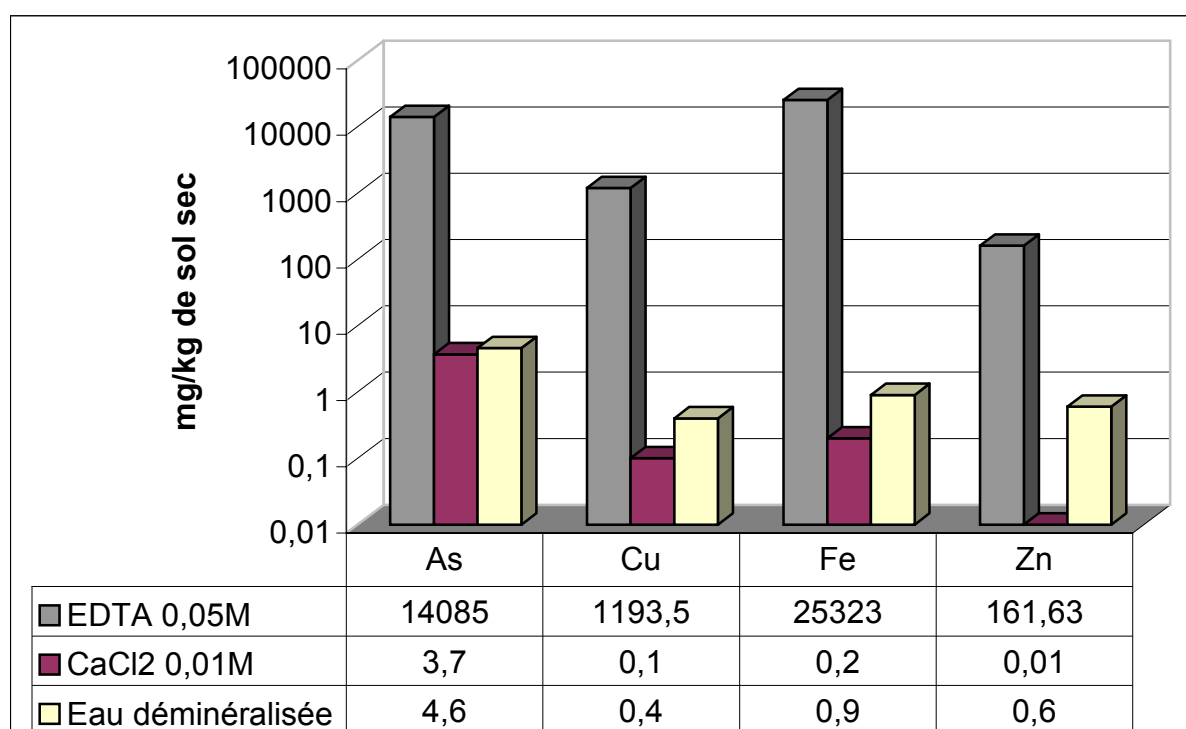
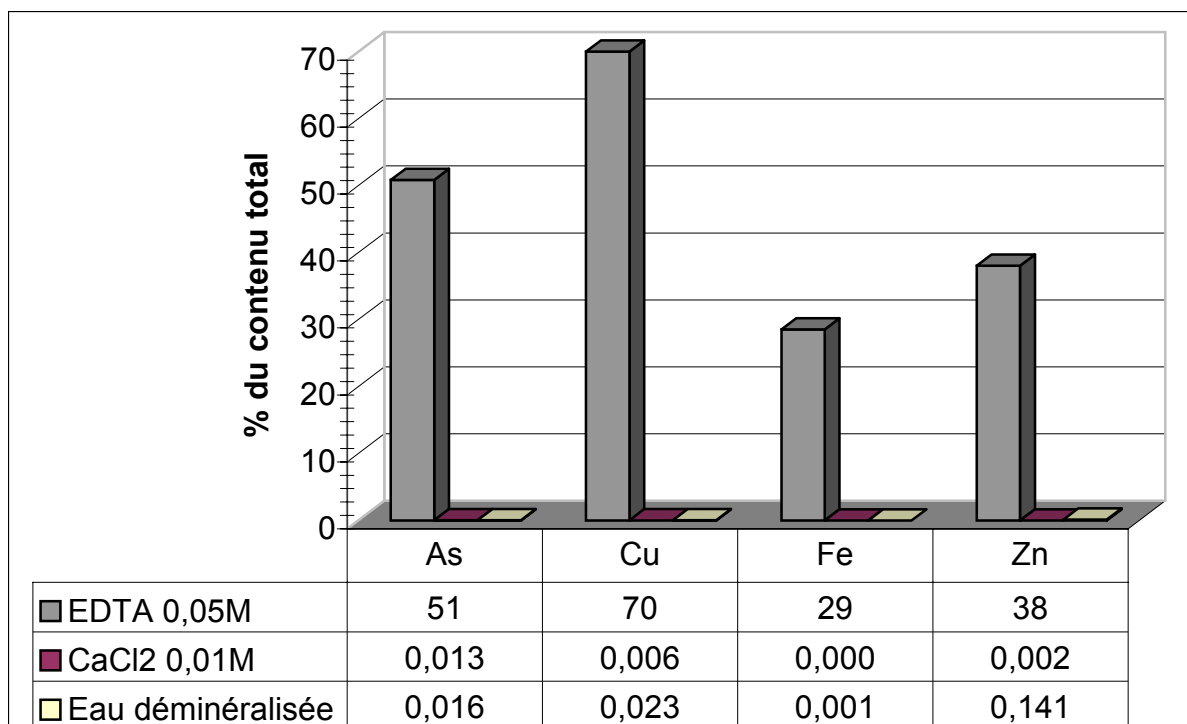


Figure 9: Extractions batch : teneurs extraites en mg/kg de sol sec – Sol S6

Les fractions soluble et mobile issues de l'extraction simple à l'eau déminéralisée et au  $\text{CaCl}_2$  sont très faibles, avec par exemple seulement 0.016 % pour la fraction soluble de l'arsenic et environ 0.013 % pour la fraction mobile de l'arsenic (Figure 9 et 10).



**Figure 10: Extractions batch : teneurs extraites en % du contenu total – sol S6**

Par contre une importante fraction mobilisable à plus ou moins long terme, issue de l'extraction à l'EDTA, est mise en évidence pour l'ensemble des espèces étudiées. Pour l'arsenic par exemple, polluant cible de ce sol, 51% de l'arsenic total sont mobilisés.

Or, d'après Yong et al. [23], les oxydes de fer et d'aluminium sont responsables de l'adsorption spécifique des anions, par une réaction d'échange de ligand et l'énergie de la liaison ainsi créée est très importante. Ils sont également responsables de la précipitation ou de la co-précipitation sous formes d'hydroxydes des cations. Ainsi, à cause des niveaux d'énergie mis en jeu dans ces mécanismes, la rétention des métaux par les hydroxydes et oxydes métalliques conduit à une fixation stable, d'où la faible mobilité des métaux en conditions non agressives.

**Le support principal de rétention de l'arsenic semble donc bien être les hydroxydes et oxydes de fer. Cette hypothèse est en accord avec l'extraction simple à l'EDTA et les essais de spéciation sur solide (DRX, MEB), où les conclusions étaient que les principales phases porteuses de l'arsenic semblaient être les oxyhydroxydes de fer.**

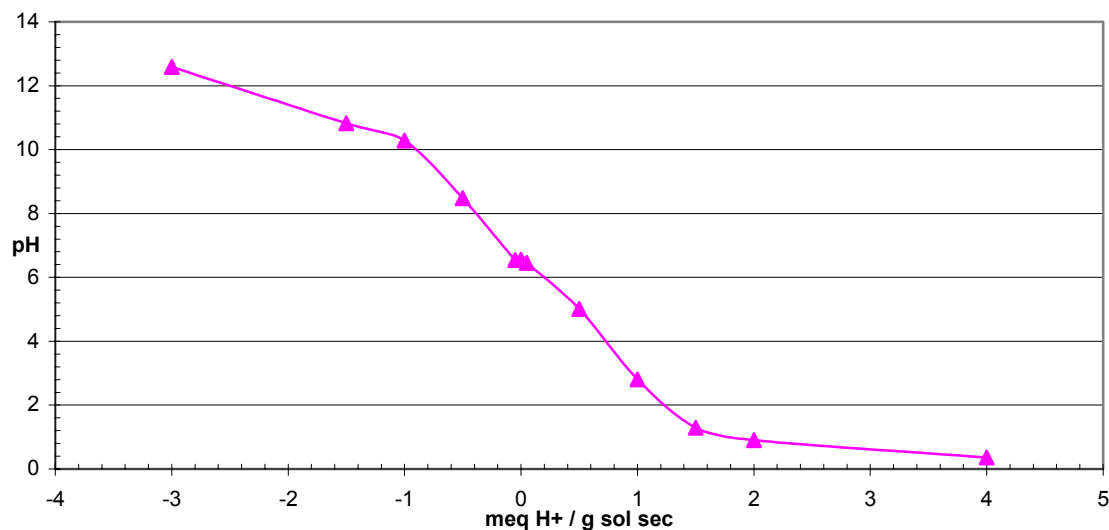
## ***F.2- Influence du contexte chimique : sensibilité au pH***

### **F-2.1- Capacité de neutralisation acido-basique**

La capacité du sol à neutraliser différentes quantités d'acide nitrique ou de soude est évaluée par la variation de pH en fonction du nombre de milli-équivalents  $H^+$  ajoutés par gramme de sol sec. Le temps de contact du sol avec la solution aqueuse est de 7 jours. Ces courbes présentent généralement trois zones [1]:

- Zone 1 : aucune variation de pH n'est observée → zone tampon.\*
- Zone 2 : une rapide diminution du pH est observée → zone d'équivalence.
- Zone 3 : une lente diminution du pH est observée, puis le pH tend vers une asymptote horizontale.

Pour représenter sur une même échelle la quantité de base ou d'acide ajoutée, les milli-équivalents  $H^+$  ajoutés sont utilisés. Ainsi, les milli-équivalents positifs correspondent à l'ajout d'acide tandis que les milli-équivalents négatifs traduisent l'ajout de base. Les résultats obtenus sur le sol S6 sont présentés Figure 11.



**Figure 11: Capacité de Neutralisation Acido-basique du sol S6.**

Un pH inférieur à 2 est atteint pour une addition de 1,5 milli-équivalents d'acide par gramme de sol sec. Ainsi, au cours de l'acidification, le pH chute rapidement jusqu'à une valeur de 2, correspondant vraisemblablement à une solubilisation (partielle) des oxydes et hydroxydes de fer présents initialement dans le sol.

La détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol montre que le sol étudié présente un **pouvoir tampon relativement faible**.

## F.2.2- Relargage et solubilité en fonction du pH

Le relargage des polluants dépend de plusieurs facteurs : leur mobilité, leur concentration dans le sol et leur solubilité. La solubilité dépend de la composition chimique du lixiviat en équilibre avec le matériau. La sensibilité chimique des matériaux en fonction du pH est un paramètre important pour la détermination de la solubilisation des polluants.

La solubilisation à 7 jours du fer, de l'arsenic, du cuivre et du zinc en fonction du pH est présentée dans la figure 12 et les figures 13 à 16 ci-dessous.

\* Le **pouvoir tampon** est la capacité du sol à réduire ses variations de pH en cas d'apports d'acides ou de bases

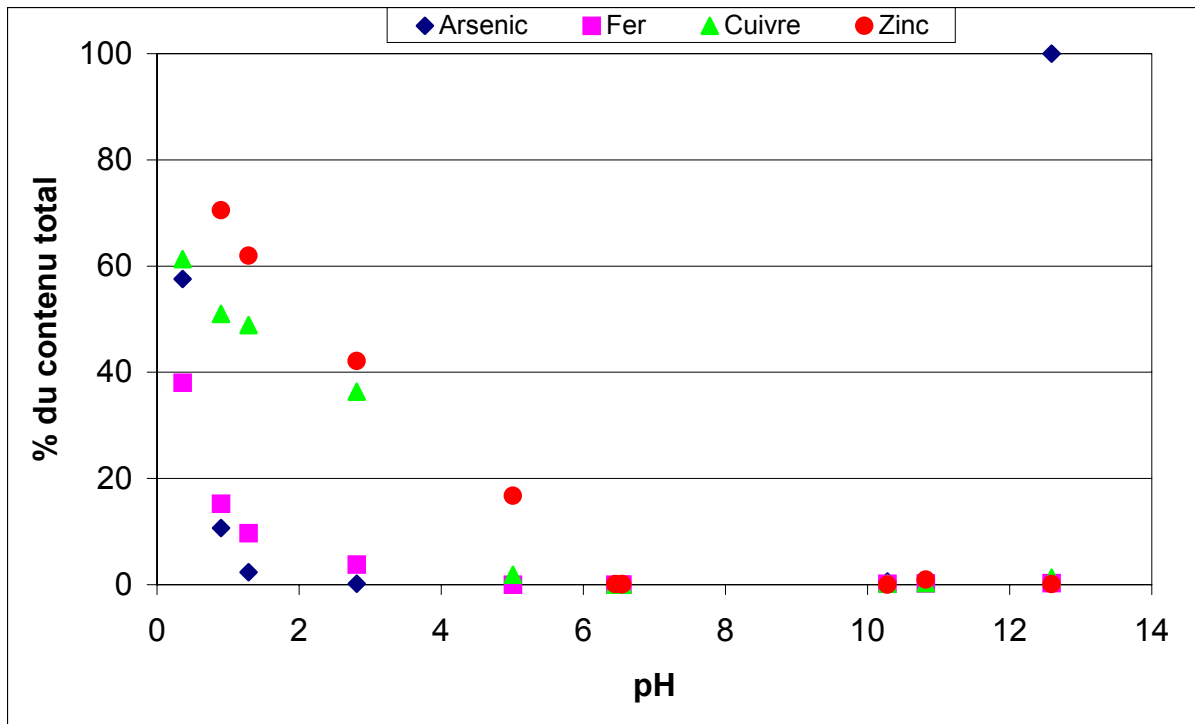


Figure 12: Solubilisation des espèces en fonction du pH (en % du contenu total) - Sol S6

Les courbes de solubilité des espèces inorganiques étudiées font apparaître un caractère amphotère.

Les éléments sont d'autant plus solubles que le pH diminue. Aux valeurs de pH supérieures à 6, les quantités solubilisées sont infimes au regard du contenu total, hormis pour l'arsenic, où à pH très basique (supérieur à 12) la quasi totalité de l'arsenic est solubilisée.

Ainsi, pour un pH d'environ 0,4, la quantité de fer dissoute atteint environ 34 g/kg de sol sec après une semaine, soit environ 38% du fer total. Quant au zinc et au cuivre présents en concentrations initiales plus faibles dans le sol, 70% et 60% sont relargués pour un pH d'environ 0,4.

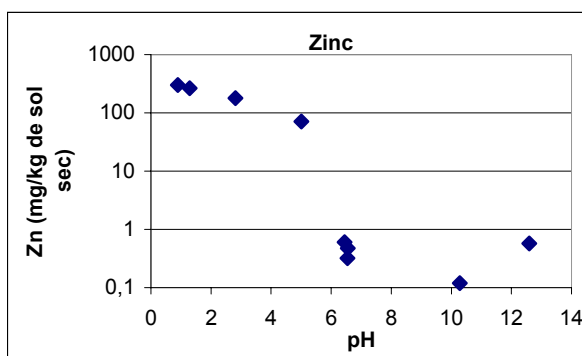


Figure 13: Zinc solubilisé

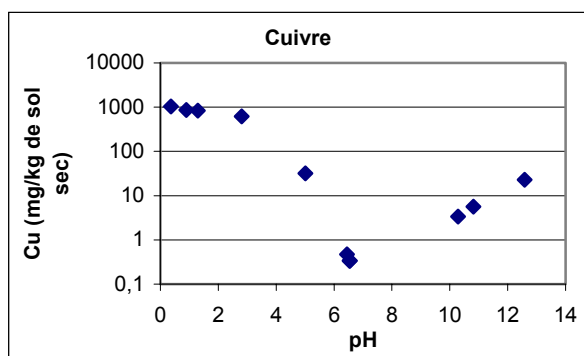


Figure 14: Cuivre solubilisé

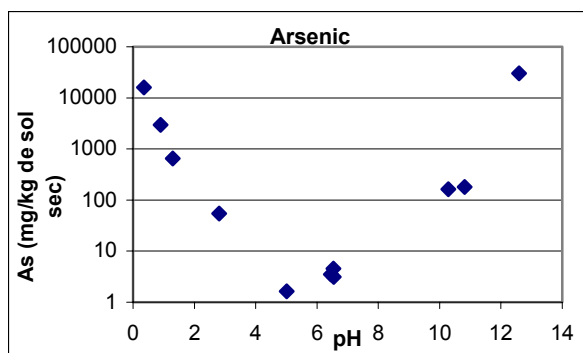


Figure 15: Arsenic solubilisé

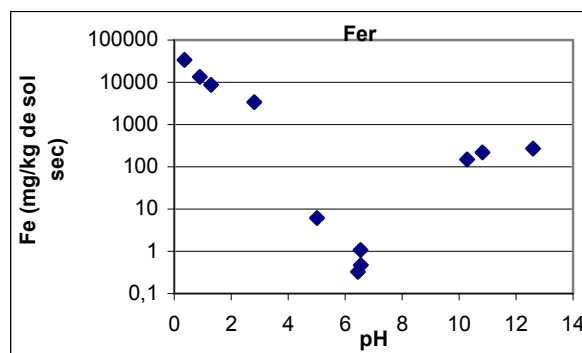


Figure 16: Fer solubilisé

En ce qui concerne l'arsenic, les résultats montrent une très forte augmentation de la solubilité en milieu acide et basique.

Ainsi, la quantité dissoute atteint environ 16 g/kg de sol sec pour une valeur de pH d'environ 0,4, soit environ 58% de l'arsenic total. A ces pH acides, il doit s'agir d'un phénomène de **dissolution des oxyhydroxydes de fer**, entraînant une forte libération du fer (environ 38% du fer total), couplée à une importante solubilisation de l'arsenic lié. [32]

Lors de la solubilisation à pH basique, on peut envisager la dissolution de la matière organique présente dans le sol S6 (COT : 19,1 g/kg de sol sec), contribuant au relargage d'arsenic en solution. A un pH très basique (d'environ 12,6), la quasi totalité de l'arsenic est solubilisée. Cette très forte libération d'arsenic correspond très vraisemblablement à un **mécanisme de désorption par compétition des ions OH<sup>-</sup> à la surface des oxyhydroxydes de fer** et d'autre part à la dissolution des « phases anthropiques » (scories vitreuses riches en silice et porteuses d'arsenic) peu nombreuses dans ce sol. Par contre le fer n'est pratiquement pas solubilisé (seulement 0,3 % du contenu total) probablement due à une précipitation sous forme de Fe(OH)<sub>3</sub>. [32]

### F.3- Caractérisation de la dynamique de relargage (CGLT)

Le CGLT, test de lixiviation sur sol compacté, doit permettre de caractériser la dynamique de relargage de différentes espèces contenues dans le sol.

#### F.3.1- Mise en œuvre expérimentale

Plusieurs essais préliminaires ont permis d'établir à 21 % le taux d'humidité optimale du sol pour favoriser un remplissage homogène du réacteur. Ainsi 637 g de sol saturé ont été introduits dans le réacteur sur une hauteur d'environ 6,5 cm. Le sol est ensuite compacté selon une méthode adaptée du test PROCTOR [26] : 25 coups de masse répartis de manière homogène sur toute la surface du sol. Sa hauteur n'est plus alors que de 5,4 cm.

Ensuite, l'eau déminéralisée est introduite par « siphonnage » (amorcé à l'aide d'une seringue). Le siphon, constitué par un tube de diamètre faible permet d'introduire doucement l'eau déminéralisée afin de ne pas perturber la surface de contact du sol et ainsi réduire un passage trop important de particules dans la solution.

Le réacteur est ensuite fermé afin d'éviter tout contact avec l'air et l'évaporation de la solution. La température est maintenue à 20°C ± 5°C pendant toute la durée de l'expérience.

Les temps de prélèvement considérés (*Cf. partie C-5.3*) sont en cumulé de : 3h, 6h, 1jour, 2 jours, 3 jours, 8 jours, 16 jours, 32 jours, 62 jours et 130 jours. A chaque prélèvement, TOUTE la solution est récupérée par « siphonnage » afin de perturber le moins possible la surface du matériau.

Le lixiviat est récupéré dans un flacon d'un litre, en vue d'une filtration à 0,45µm, de mesures physico-chimiques (conductivité, Eh et pH) et d'analyses des teneurs des espèces présentes en solution par ICP-AES.

Quant au réacteur, il est à nouveau rempli d'eau déminéralisée jusqu'au prochain prélèvement, la méthode par « siphonnage » permettant également à ce niveau de rincer ses parois.

### F.3.2- Paramètres utilisés

Les paramètres du test sont présentés dans le tableau 12 ci-dessous.

Concernant le lit de billes, nous avons décidé suite aux optimisations paramétriques présentés dans le paragraphe C-5.3, de le supprimer, afin de réduire la résistance qu'il entraînait sur le transfert des espèces présentes dans le sol. Cependant malgré toutes les précautions prises lors de l'introduction de l'eau déminéralisée dans le réacteur, quelques particules fines de sol se retrouvent en suspension et se redéposent ensuite sur la surface du matériau.

La récupération du lixiviat se fait en penchant légèrement la réacteur en fin de vidange, ce qui ne semble pas perturber la surface du matériau. Par contre, cette récupération ne peut être totale qu'en entraînant une quantité faible de sol.

<b>Humidité initiale Hi</b>	<b>10 %</b>
<b>Masse de sol humide mis en œuvre M (g)</b>	<b>557</b>
<b>Eau ajoutée pour saturation en g</b>	<b>80</b>
<b>Masse de sol saturé mise en œuvre Msat (g)</b>	<b>637</b>
<b>Humidité à saturation Hsat</b>	<b>21 %</b>
<b>Hauteur du lit granulaire h (cm)</b>	<b>5,4</b>
<b>Masse volumique humide du matériau compacté en (kg/m<sup>3</sup>) = M/ (A.h)</b>	<b>1314</b>
<b>Masse volumique sèche du matériau compacté en (kg/m<sup>3</sup>) = M(1-Hi)/ (A.h)</b>	<b>1183</b>
<b>Aire du lit granulaire A (m<sup>2</sup>)</b>	<b>7,85 * 10<sup>-3</sup></b>
<b>Ratio L/S (mL/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>10</b>
<b>Volume d'eau déminéralisée initial Vinitial (L)</b>	<b>0,785</b>
<b>Volume d'eau total V=Vinitial + Msat*Hsat (l)</b>	<b>0,925</b>

**Tableau 12: Paramètres du Compact Granular Leach Test - Sol S6**

### F.3.3- Principe

Les éléments analysés par ICP-AES pendant une durée de 130 jours sont : l'arsenic, le zinc, le fer et le cuivre. La détermination des concentrations en chacune des espèces permet l'étude de la dynamique de relargage.

Le terme « **émission** » désigne la masse d'éléments passés en solution par unité de surface (en mg de polluant par m<sup>2</sup> de surface de contact).

Quant au **flux**, il représente la quantité de polluants émis par unité de surface et par unité de temps. La représentation du flux en fonction du temps permet d'appréhender la dynamique et la cinétique des phénomènes à un instant t [1].

Un **flux moyen** sera calculé en fonction d'un temps moyen  $T_i$  pour chaque période de lixiviation, permettant ainsi d'étudier la dynamique de relargage sur chaque période sans cumul des erreurs.

$$T_i = \left( \frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i-1}}}{2} \right)^2$$

$T_i$  est la moyenne logarithmique des valeurs de  $t_i$  et  $t_{i-1}$ . Cette représentation doit être utilisée dans le cas de phénomènes diffusionnels, où les flux varient en fonction de la racine carrée du temps. [18]

### Détermination de la quantité maximale lixiviable et nature du mécanisme contrôlant les transferts de matière

La fraction disponible de la concentration totale en polluant se rapporte à la quantité libérable depuis la phase solide, excluant celle qui est immobilisée par incorporation dans les phases minérales vitreuses, amorphes ou stables géologiquement [20].

Si l'on se réfère aux extractions séquentielles, cette fraction disponible inclut les fractions soluble, échangeable et adsorbée de manière spécifique ou physique. La norme NEN 7341 [27] prévoit un test de disponibilité dit *Availability Test*, qui permet la détermination expérimentale de la concentration lixiviable  $C_0$ .

Dans le cas d'études, nous utiliserons la proposition de GARRABRANTS ET KOSSON [20], en **assimilant la quantité maximale lixiviable à la fraction extraite à l'EDTA (0,05 M)**, avec un ratio L/S de 100 et un temps de contact de 48 heures. L'extraction est conduite à un pH de  $7,00 \pm 0,05$  pour optimiser la solubilité des anions simultanément à l'augmentation de la solubilité des cations par chélation.

Dans la norme *NEN 7347* [19], la pente de la courbe donnant le logarithme de l'émission cumulée en fonction du logarithme du temps permet d'appréhender la nature du mécanisme de lixiviation.

- Dissolution des composants depuis la surface : pente  $> 0,8$
- Relargage contrôlé par la diffusion : pente =  $0,5$
- Relargage initial des composants déposés à la surface : pente de la fraction initiale  $< 0,4$
- « Epuisement » du composant ou phénomène de limitation : pente finale =  $0,0$

Dans le cas où l'émission est contrôlée par la diffusion, il est possible d'utiliser la loi de diffusion (loi de Fick) mettant en jeu le gradient de concentration. La loi de Fick exprime le fait que le flux de matière transporté par unité de surface,  $J_n$  ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ), est proportionnel au gradient de concentration de la substance, mesuré normalement à la surface :

$$\vec{J}_n = -D \cdot \frac{\partial \vec{C}}{\partial n}$$

où  $D = \text{coefficient de diffusion, m}^2/\text{s}$   
 $C = \text{concentration volumique, kg}/\text{m}^3$

Pour un solide en contact avec le liquide par une surface plane  $S$  normale à la direction  $x$  (en  $x=0$ ) l'équation de la diffusion s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Dans le cas d'un milieu semi-infini (milieu de grande dimension par rapport à l'épaisseur dans laquelle s'effectue le transfert de matière) et en contact avec la solution de lixiviation par une face (transport par diffusion selon la direction  $x$ ), une solution analytique existe [28]. En



considérant la concentration à l'interface nulle (hypothèse généralement admise dans le cas où la solution de lixiviation est renouvelée suffisamment), cette solution s'écrit :

$$C = C_o \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

où *erf* est la fonction erreur

Le flux instantané par unité de surface est alors donné par :

$$J(t) = C_o \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

et la masse totale relarguée par :

$$m(t) = 2C_o \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

Avant épuisement de l'espèce considérée au cœur du solide, la masse cumulée relarguée est proportionnelle à la racine carrée du temps, ce qui conduit, dans la représentation graphique logarithmique de l'émission cumulée en fonction du temps, à une droite de pente  $\frac{1}{2}$ . La représentation des points expérimentaux selon un tel graphique permet donc de juger de la validité du modèle diffusionnel. Une autre représentation graphique largement utilisée et conduisant à un raisonnement identique, consiste à tracer  $\log J$  en fonction de  $\log t$  (conduisant à une droite de pente  $-\frac{1}{2}$  dans le cas d'un mécanisme diffusionnel) [18, 33, 34]

VAN DER SLOOT [19] étend ainsi le champ d'application du modèle diffusionnel en prenant en compte la rétention physique et la rétention chimique. La détermination du coefficient de diffusion observé s'effectue pour la partie de la courbe d'émission où la pente est égale à  $0,5 \pm 0,1$ . En utilisant les valeurs des émissions relatives aux points de cette fraction, il est possible de calculer un coefficient de diffusion observé par période et par élément :

$$D_{obs,ix} = \frac{\pi E_i^2}{4 \cdot (U_{max} d)^2 \cdot (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})}$$

où

$D_{obs,ix}$  : coefficient de diffusion observé de l'élément  $x$ , calculé à partir de l'émission pendant la période  $i$ , en  $m^2/s$

$E_i$  : émission pendant la  $i^{ème}$  période

$d$  : densité sèche du matériau en  $kg/m^3$

$U_{max}$  : quantité maximale lixiviable en  $mg/kg$

$t_i$  : temps de contact jusqu'à la période  $i$  en  $s$

$t_{i-1}$  : temps de contact jusqu'à la période  $i-1$  en  $s$

La valeur de  $pD_{obs} = -\log D_{obs}$  permettrait de juger de la mobilité des éléments étudiés :

- $pD_{obs} > 12$  : mobilité très faible,
- $10.5 < pD_{obs} < 12$  : mobilité moyenne,
- $9 < pD_{obs} < 10.5$  : forte mobilité.

### F.3.4- Résultats obtenus

### F.3.4.1- Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats

Les figures 17, 18 et 19 présentent les évolutions comparées du pH, de la conductivité et du Eh dans les lixiviats issus du sol S6 à différents temps de prélèvements.

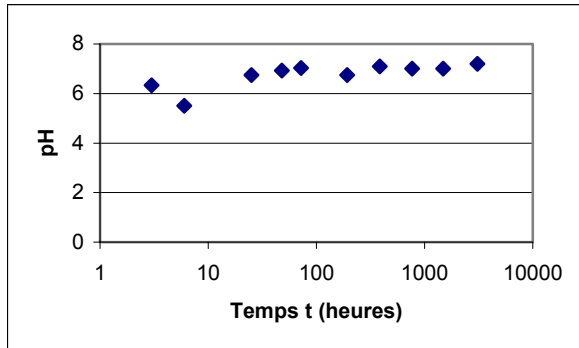


Figure 17: pH des lixiviats du CGLT

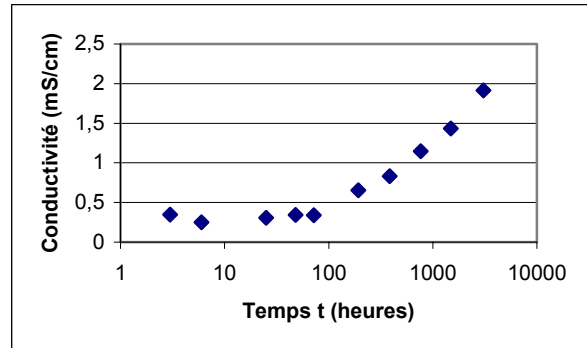


Figure 18: Conductivité des lixiviats du CGLT

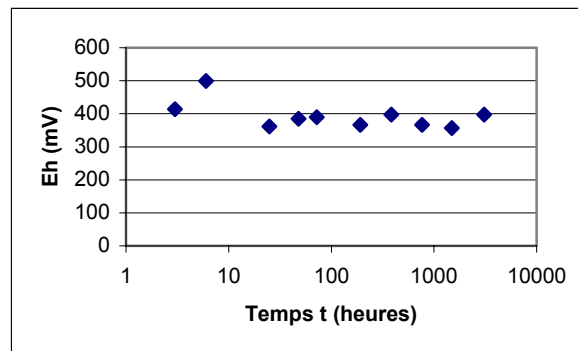


Figure 19: Potentiel rédox des lixiviats du CGLT

Le pH reste assez stable durant le test, légèrement supérieur au pH naturel du sol. La conductivité augmente progressivement avec le relargage des éléments. Quant au potentiel rédox, il reste relativement stable et proche de 370 mV.

### F.3.4.2- Quantités de polluants relargués et cinétique de relargage

Les figures 20 et 21 présentent les quantités cumulées de polluants relargués en fonction du temps lors du test CGLT pour l'arsenic, le fer, le cuivre et le zinc (exprimées en mg/kg de sol sec et en % du contenu total).

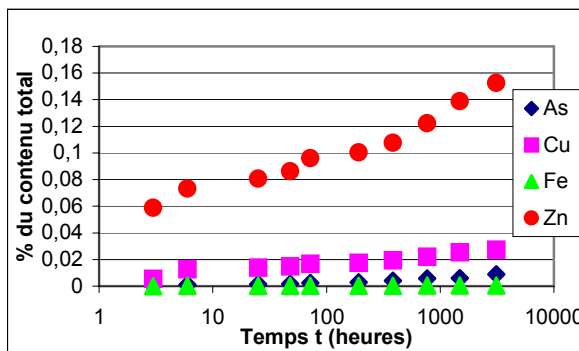


Figure 20: Quantités cumulées lixiviées

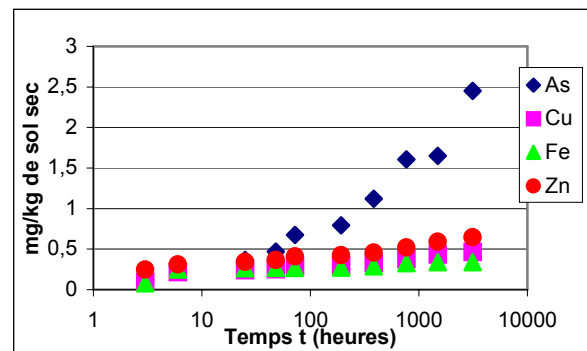


Figure 21: Quantités cumulées lixiviées

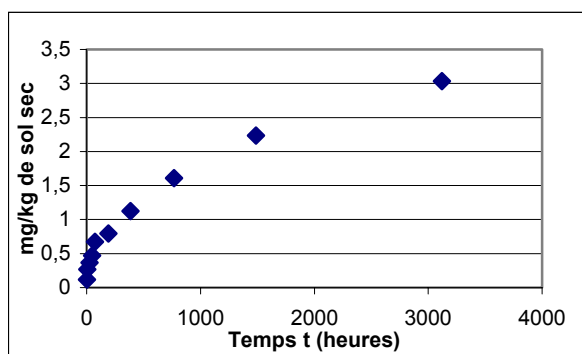
Après 130 jours, de très faibles masses relarguées sont ainsi mesurées, correspondant à environ, 0,01% de l'arsenic total, 0,0004% du fer total, 0,15% du zinc total et 0,03% du cuivre total.

Comme l'indiquait la mesure de la fraction soluble (eau déminéralisée) et mobile ( $\text{CaCl}_2$ ) dans les figures 9 et 10 reprise dans le tableau 13, ces espèces se trouvent donc dans le sol sous une forme très peu soluble et relativement stable.

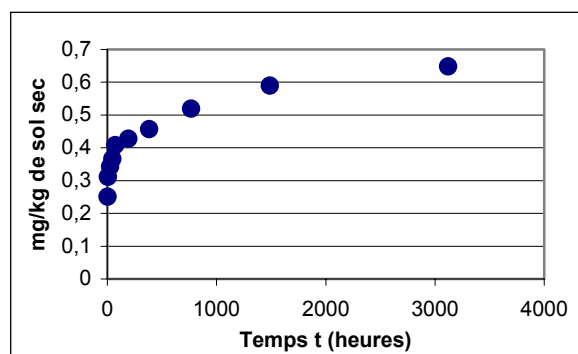
% du contenu total		As	Fe	Zn	Cu
Extractions batch	Eau déminéralisée	0,013	0,0001	0,006	0,006
	$\text{CaCl}_2$ 0,01 M	0,016	0,001	0,023	0,023

**Tableau 13: Quantités extraites à l'eau déminéralisée et au  $\text{CaCl}_2$  0,01 M en % du contenu total – sol S6**

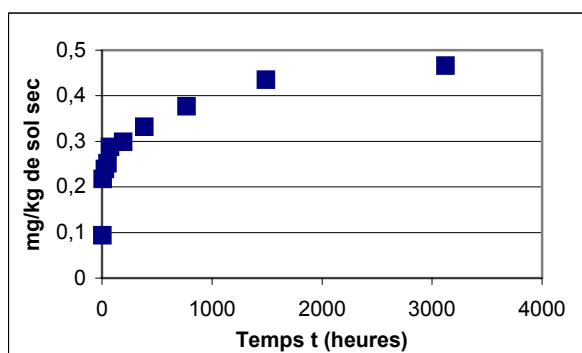
Afin de visualiser la cinétique de relargage, l'évolution de la quantité cumulée extraite pour chaque élément étudié est représentée dans les figures 22 à 25 ci-dessous :



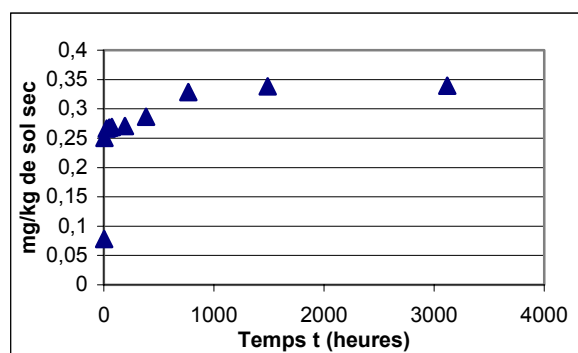
**Figure 22: Arsenic relargué**



**Figure 23: Zinc relargué**



**Figure 24: Cuivre relargué**



**Figure 25: Fer relargué**

Sur toutes les figures, hormis celle concernant l'arsenic (figure 22), les courbes d'évolution temporelle des quantités cumulées relarguées en zinc, cuivre et fer présentent une allure similaire. Le relargage semble proportionnel à la racine carré du temps puis atteint un « palier » au bout de quelques semaines de lixiviation.

L'arsenic, pour lequel un palier n'est jamais atteint, semble présenter une cinétique de relargage plus lente que les autres éléments, en particulier pour le fer qui atteint très rapidement un comportement quasi-asymptotique.

Le palier observé sur les courbes de lixiviation traduit un ralentissement important du relargage, qui ne peut pas être interprété par la saturation de la solution de lixiviation, car les valeurs de solubilité, pour des pH compris entre 6 et 8, sont nettement supérieures aux concentrations obtenues pour chaque prélèvement du test CGLT. La limitation peut être due à d'autres phénomènes qui ne peuvent être interprétés par le seul mécanisme diffusif.

### F.3.4.3- Représentation des émissions et des flux de polluants

Afin d'appréhender la nature du mécanisme de lixiviation, l'émission cumulée en fonction du temps pour chaque élément est représenté.

Sur la figure 27, nous pouvons remarquer que les flux de polluants décroissent rapidement, nous choisissons une représentation logarithmique pour représenter l'évolution du flux de chaque élément (Cf. figure 29).

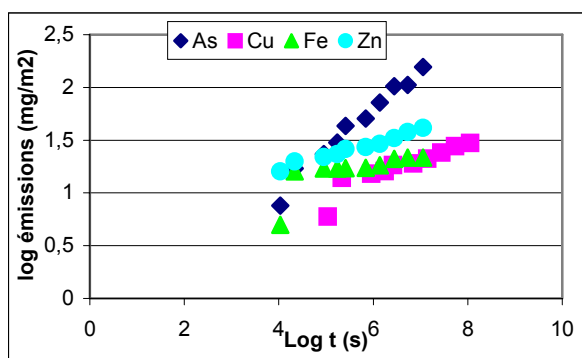


Figure 26: Emissions cumulées (mg/m<sup>2</sup>)

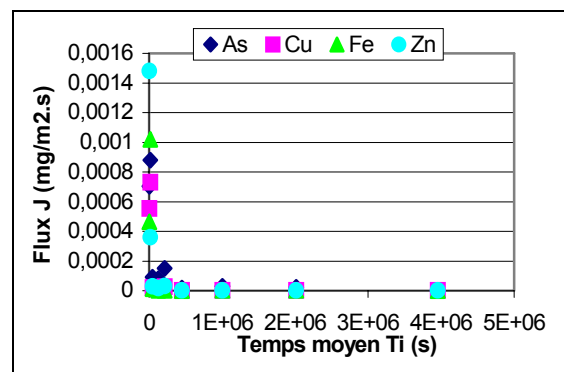


Figure 27: Flux de polluants (mg/m<sup>2</sup>.s)

Sur la figure 26, ce tracé permet la mise en évidence de portions de droite de pente  $\frac{1}{2}$  seulement pour l'arsenic. Le relargage de l'arsenic pourrait être interprété comme apparemment diffusif (Cf. figure 28).

Pour les autres éléments, la pente est beaucoup plus faible de l'ordre de 0,1. le relargage de ces espèces ne semble donc pas diffusif mais vraisemblablement limité par d'autres phénomènes chimiques (tels que l'atteinte de la limite de solubilité).

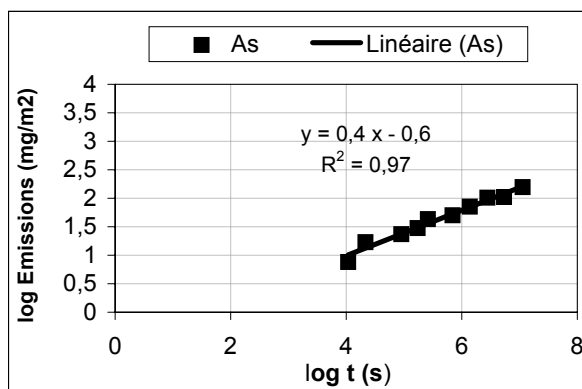


Figure 28: Emissions cumulées d'arsenic

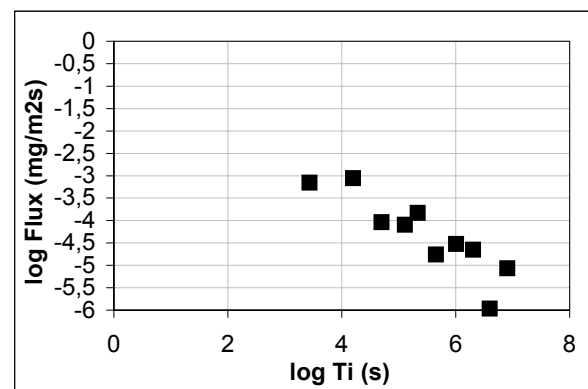


Figure 29: Flux d'arsenic

Pour l'arsenic, du fait de son comportement apparemment diffusif, nous avons pu calculer un coefficient de diffusion apparent.

En référence à la norme NEN 7347 [19], ce coefficient est calculé en considérant les pentes des points pris deux à deux (pentes relatives à chacun des intervalles de lixiviation) de la

courbe du logarithme des émissions cumulées en fonction du logarithme du temps. Pour chacune de ces pentes dont la valeur est comprise entre 0,35 et 0,55, un coefficient de diffusion est déterminé.

Le coefficient global de diffusion est alors obtenu en faisant la moyenne des différents coefficients obtenus. Une simulation est ensuite effectuée avec la valeur de ce coefficient afin de vérifier que la nouvelle droite trouvée passe bien par une majorité de points expérimentaux.

Pour l'arsenic, nous obtenons un coefficient global de diffusion apparent de  $9,6 * 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ , le calcul de la valeur de  $pD_{\text{obs}} = -\log D_{\text{obs}}$  nous donne une valeur d'environ 17, indiquant une très faible mobilité de cet élément selon la norme [19].

### F.3.5- Conclusion

Le test CGLT a été mis en œuvre car il permet de mettre en évidence le relargage des polluants, lorsque la dynamique est apparemment contrôlée par un mécanisme diffusionnel dans la porosité saturée en eau.

Lorsque le mécanisme limitant cette dynamique n'est pas diffusionnel, la méthodologie est mise en défaut.

Ainsi pour le fer, le cuivre et le zinc, les relargages d'intensité très faible ne peuvent pas être interprétés comme limités par un processus diffusionnel (pas de pente  $\frac{1}{2}$ ). Ils sont vraisemblablement limités par d'autres phénomènes physico-chimiques (limite de solubilité dans l'eau des pores, adsorption irréversible sur les oxyhydroxydes de fer).

Pour l'arsenic, la question de l'interprétation du CGLT peut se poser. En effet, le diagramme du logarithme de l'émission cumulée en fonction du temps fait bien apparaître une pente proche de la valeur égale à  $\frac{1}{2}$  et la méthodologie normalisée permet alors d'identifier un coefficient apparent égal à environ  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ , soit un  $pD_{\text{obs}}$  égal à environ 17. Dans la nomenclature introduite par cette norme, la mobilité de cet élément doit être alors considérée comme très faible ( $pD_{\text{obs}} > 12$ ).

Or un simple calcul permet de montrer qu'une prévision du relargage, si l'on extrapole les conditions de contact de l'eau avec le sol à sa surface sur une durée prolongée, amènerait dans ce cas à une extraction de la moitié du contenu lixiviable (estimé par l'extraction batch à l'EDTA) sur une tranche d'épaisseur 1cm après une durée égale à 16 000 ans.

Il est très évident que cette « prévision » n'a aucun intérêt, si ce n'est que l'arsenic présent dans l'ensemble de l'échantillon étudié peut être considéré effectivement comme très peu mobilisable dans les conditions actuelles de contact avec l'eau.

Cette conclusion est déjà claire après la méthodologie mise en œuvre par les tests d'extraction batch où la solubilisation de l'arsenic à l'eau a été observée comme extrêmement faible (0,46 mg/L, soit 0,016% du contenu total). La mise en œuvre du test CGLT ne présente donc pas d'intérêt particulier pour le sol étudié.

En revanche, ce test peut trouver son utilité pour le cas des sols où des polluants restent assez mobiles, et où les processus diffusionnels contrôlent la dynamique de leur relargage.

## CONCLUSION GENERALE

### *I- Conclusions sur l'évaluation de la mobilité potentielle de l'arsenic contenu dans le sol S6*

Les résultats obtenus permettent de répondre qualitativement à la question du risque de mobilisation de l'arsenic présent dans le sol S6 : ce risque de relargage lors d'un contact avec de l'eau est limité par la très faible solubilité de l'arsenic dans la solution interstitielle ou par la stabilité de son immobilisation sur le solide (principalement sur les hydroxydes de fer). Un risque de mobilisation à plus ou moins long terme existe cependant dans des conditions de lixiviation particulières qui peuvent survenir dans le cadre du scénario prévu pour la gestion du site pollué.

- Les essais de caractérisation de l'influence du contexte chimique montre pour ce sol à pouvoir tampon relativement faible, que la solubilité de l'arsenic augmente très fortement dans des **conditions acides ou basiques**.

- Les essais de lixiviation par une solution aqueuse **complexante** (EDTA) révèlent la possibilité de mobilisation de l'arsenic dans certaines conditions du milieu.

- Des effets induits par un milieu **oxydant ou réducteur** ont aussi été mis en évidence. Le risque de mobilisation de l'arsenic peut donc devenir important dans le cas de changements induits par les conditions du milieu (en particulier dans le cas d'action microbienne de bio-réduction ou bio-oxydation).

Une prévision quantifiable des flux d'arsenic relargués à long terme dans des conditions spécifiées d'un scénario ne pourrait être envisagée qu'avec une bonne caractérisation des influences des différents facteurs d'influence ainsi mis en évidence et une estimation des risques de leur occurrence et de leur dynamiques propres.

### *II- Conclusions critiques sur la méthodologie utilisée*

#### 1- Extractions batch

Il est utile de conserver deux tests d'extractions, l'une à l'eau déminéralisée (avec un ratio LS de 10 pendant 24 heures) et l'autre à l'EDTA (avec un ratio LS de 100 pendant 48 heures). L'extraction à l'eau déminéralisée permet la quantification de la fraction « facilement » soluble, c'est-à-dire la fraction dissoute lors du contact direct avec de l'eau en excès, sans limitation diffusionnelle des transferts.

L'extraction à l'EDTA (0,05 M) vise à mesurer la quantité mobilisable, c'est-à-dire potentiellement solubilisable à plus ou moins long terme. L'extraction est conduite à un pH de  $7,00 \pm 0,05$  pour optimiser la solubilité des oxyanions en même temps que la solubilité des cations est augmentée par chélation. L'utilisation de l'EDTA, comme extractant, permet ainsi d'estimer la quantité maximale lixiviable sans « agression chimique » du matériau. En effet, l'ajout d'un complexant permet de ne pas modifier la spéciation chimique des éléments alors que l'utilisation d'une solution très basique (permettant la mise en solution de la quasi-totalité de l'arsenic pour le sol étudié) entraîne d'importantes transformations du milieu (telle que la dissolution de la matière organique et des phases anthropiques porteuses d'arsenic).

## 2- Extractions séquentielles

Il faut rappeler que ce type de test (dont la procédure de Tessier [12] représente l'archétype), mis au point par des pédologues, doit permettre de déterminer semi-quantitativement les différentes fractions d'un métal trace selon différents modes de fixation sur les constituants du sol. L'utilisation de telles procédures à des sols fortement pollués et contenant des polluants très différents de ceux visés par les « concepteurs » des protocoles, doit alors rester très prudente. Il ne faut donc pas attendre une identification des différents mécanismes de fixation, ni une quantification des fractions du polluant immobilisées selon ces mécanismes.

L'utilisation d'un protocole d'extractions séquentielles au cas du sol étudié a cependant fourni des renseignements qualitatifs intéressants, notamment concernant la mise en évidence d'analogies de comportement de certains éléments étudiés (tels que cuivre/zinc et arsenic/fer) dans des contextes chimiques particuliers. Tout en restant prudent sur l'interprétation des mécanismes de fixation de ces éléments sur le solide, des tendances ont pu être mises en évidence concernant des influences possibles d'un milieu réducteur ou oxydant.

D'autres aménagements peuvent être envisagés concernant les extractions séquentielles, où un protocole adapté au polluant étudié est nécessaire afin d'obtenir une réponse plus en adéquation avec les essais de « spéciation » sur solide. En effet, du fait de son comportement anionique, l'arsenic ne peut réellement faire l'objet des procédures d'extractions chimiques séquentielles, développées principalement pour des cations divalents. Un autre protocole spécifique à l'arsenic a ainsi été récemment proposé par WENZEL et al. (2001), intitulé: « Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure » [25]. Cette procédure mériterait d'être étudiée.

## 3- Etude du contexte chimique

Le potentiel d'oxydo-réduction influençant fortement la mobilité des polluants directement ou indirectement, il semble très utile de mettre en œuvre un test permettant de mesurer cet effet, comme cela est déjà fait pour caractériser l'influence du pH. Les mécanismes de bio-réduction ou de bio-oxydation sont, en milieu naturel, ceux qui peuvent conduire sur le long terme à de telles évolutions. Une partie de la suite du travail de Vincent CHATAIN dans sa thèse de Doctorat intègre d'ailleurs comme objectifs (en collaboration avec l'Université américaine Vanderbilt de Nashville - Tennessee) :

- mise au point d'un test pour quantifier la solubilisation des polluants contenus dans un matériau en fonction du potentiel d'oxydoréduction
- étude de la bioréduction d'un matériau et de l'influence sur la mobilisation de l'arsenic.

## 4- Etude de la dynamique de mobilisation (Compact Granular Leach Test)

Sur l'échantillon de sol étudié, les résultats apportés par le Compact Granular Leach Test (CGLT) ont été relativement décevants. Nous avons pu montrer que ce test, qui permet d'évaluer la dynamique de mobilisation des polluants en absence de convection, ne pouvait donner un résultat quantifiable que lorsque le coefficient de diffusion apparent mesuré n'a pas une valeur inférieure à  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour les éléments ne présentant pas un comportement apparemment diffusif ou pour les éléments laissant apparaître un coefficient de diffusion apparent trop petit, il ne faut donc pas interpréter les résultats en terme de mécanismes diffusifs contrôlant la mobilité des polluants.

## 5- Transport particulaire

Sur l'échantillon de sol étudié, nous avons montré par fractionnement physique que 35 % des particules ont des diamètres inférieures à 250  $\mu\text{m}$  (Cf. *tableau 8*). Une large partie de l'arsenic est susceptible d'être fixée sur ces fines particules qui sont un vecteur potentiel de mobilité en conditions convectives. Le risque de mobilisation des fines particules mériterait donc d'être caractérisé en vue d'une évaluation fiable du risque de mobilisation de l'arsenic.

### ***III- Conclusion globale sur la méthodologie à mettre en œuvre pour la caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques présents dans un sol pollué***

Une telle méthodologie doit intégrer comme étape préalable, la collecte des renseignements disponibles les plus pertinents pour connaître, dans toute la mesure du possible, la nature et le statut des polluants (historique du site, analyses chimiques, type de pollution, ...). Les caractérisations physico-chimiques (contenu total, observation microscopique, ...) doivent aussi être réalisées et interprétées en terme de solubilité et de mécanismes de solubilisation des polluants.

Les résultats obtenus lors de ces deux étapes préalables peuvent alors permettre d'orienter utilement les tests adaptés au cas étudié. Des avis d'experts sont souvent indispensables dans cette perspective. Les problématiques posées par les sites pollués, souvent très spécifiques d'un cas à un autre peuvent cependant présenter des caractères génériques, suivant les natures des polluants et les origines de la pollution.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **BLANCHARD. C.** - « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués ». Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 301 p., 2000.
- [2] **HEBRART-LABIT. C.** - « Influence du comportement bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé – Expériences et modélisation ». Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 307 p., 1998.
- [3] **BOURRELIER P.H. ;BERTHELIN J.** - Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences, Lavoisier Tec&Doc ed., Paris, 440p., 1998.
- [4] **JUILLOT F.** - « Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb, et du zinc dans des sites et sols contaminés – Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique en plomb ». Thèse de doctorat de l'Université de Paris VII, 244 p., 1998.
- [5] **POURBAIX M.** - Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C. Paris, Gautier-Villars Cie, 1963, 553p.
- [6] **JAIN C.K., ALI I.** - Arsenic : Occurrence, toxicity and speciation techniques. Wat. Res. Vol. 34, n°17, pp 4304-4312, 2000.
- [7] **TAMAKI S., FRANKENBERGER W.T. Jr.** - Environmental Biochemistry of Arsenic. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Springer-Verlag New-York, Inc., vol. 124, pp. 79-110, 1992.
- [8] **ABERNATHY C.O., LIU Y-P, LONGFFELLOW D.** - Arsenic : Health effects, Mechanismes of actions, and research issues, environmental Health Perspectives, vol. 107, n°7, July 1999.
- [9] **CARBONELL-BARRACHINA A., JUGSUJINDA A., DELAUNE R.D., PATRICK WILLIAM H** – The influence of redox chemistry and pH on chemically activ forms of arsenic in sewage sludge-amended soil. Environment International, vol. 25, No. 5, pp 613-618, 1999.
- [10] **MASSCHELEYN P.H., DELAUNE R.D. PATRICK WILLIAM H.** - Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 1414-1419
- [11] **AFNOR – NF X31-151** : Qualité des sols : Mise en solution d'éléments métalliques par attaques acides, 1993.
- [12] **TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. & BISSON M.** - Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, Vol. 51, N° 7, 1979, pp. 844-851.

[13] **QUEVAUVILLER P., RAURET G., LOPEZ-SANCHEZ J.F., RUBIO R., URE A.M., MUNTAU H.** – Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three step sequential extraction procedure, 1998.

[14] **GUPTA S.K., VOLLMER M.K., KREBS R.** - The importance of mobile, mobilisable and pseudo-total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment*, 1996, 178 : 11-20.

[15] **URE A.M.** - Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment*, 1996, 178 :3-10.

[16] **GARRABRANTS A.C., KOSSON D.S.** - Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. In : *Waste Management*, 2000, Vol. 20, p. 155-165.

[17] **CEN/TC 292/WG6/N148** - Projet de norme : Caractérisation de déchets – Influence du pH en conditions stationnaires – Méthode automatique et manuelle, 1999.

[18] **SANCHEZ F., 1996** – « Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : Application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques ». Thèse. Institut National des Sciences appliquées de Lyon. 269p.

[19] **NEN 7347** – Determination of the maximum leachable quantity and the emission of inorganic contaminants from granular construction materials and waste materials – The compacted granular leach test. Concept Dutch pre-standard, , 1996.

[20] **GARRABANTS A.C., KOSSON T.T., KOSSON D.S.** – Development and application of fundamental leaching property protocols for evaluating inorganic release from wastes and soils. Final report, Rutgers, State University of New Jersey, 1997.

[21] **VENDITTI D** - « Sols industriels contaminés par les métaux : caractérisation biogéochimique, approche biomoléculaire de la diversité microbienne et faisabilité d'un traitement de dépollution ». Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 328 p., 1998.

[22] **AFNOR – NF X31-102** : Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique., 1994.

[23] **YONG R.N., MOHAMED A.M.O, WARKENTIN B.P.** - Principles of contaminant transport in soils. *Developments in Geotechnical Engineering*, 73, Elsevier Science Publishers, 1992, 327 P.

[24] **QUEVAUVILLER PH., LACHICA M., BARAHONA E., RAURET G., URE A., GOMEZ A., MUNTAU H.** - Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil, *The Science of the Total Environment*, 1996, 178 : 127-132.

[25] **WENZEL W.W., KIRCHBAUMER N., PROHASKA T., STINGEDER G., LOMBI E., ADRIANO D.C.** – Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* (Elsevier), 2001, Vol. 436 – pp. 309-323.

[26] **ASTM D1557** – Standard Method For Moisture – Density Relations of soils and soil-aggregate mixtures using 101b. rammer and 18 in. Drop. Philadelphia, PA : American Society for testing and materials, 1978.

[27] **NEN 7341** – Determination of the availability for leaching from granular and monolithic construction materials and waste materials. Amsterdam, 1993.

[28] **CRANK J.** – The Mathematics of diffusion. 2<sup>ème</sup> édition, Oxford, Clarendon Press, 1975.

[29] **RAPPORT FINAL RECORD** – Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Etude n°98-0505/1A, octobre 1999, 117 p.

[30] **DOCUMENT PROVISOIRE POLDEN** – Caractérisation initiale du S6 : Problématique « ancienne exploitation minière ». Septembre 2000, 12 p.

[31] **AFNOR NF EN ISO 118885** – Qualité de l'eau: dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction, 1998.

[32] **MATERA V., LE HECHO I.** – Arsenic behavior in contaminated soils : mobility and speciation. In Heavy metals release in soils, Lewis Publishers, 2001 - pp. 207-235.

[33] **DE GROOT G.J., VAN DER SLOOT H.A.** - Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification. In (T.M. Gilliam and C.C. Wiles, eds). Solidification/Stabilization of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes, ASTM, Philadelphia, Penn., 1992, 149 p.

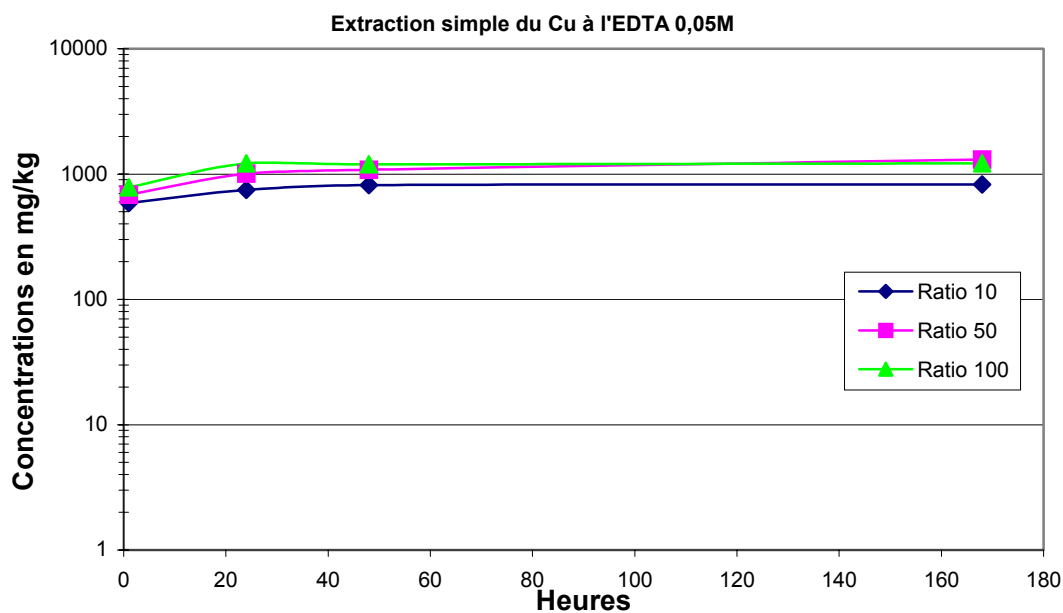
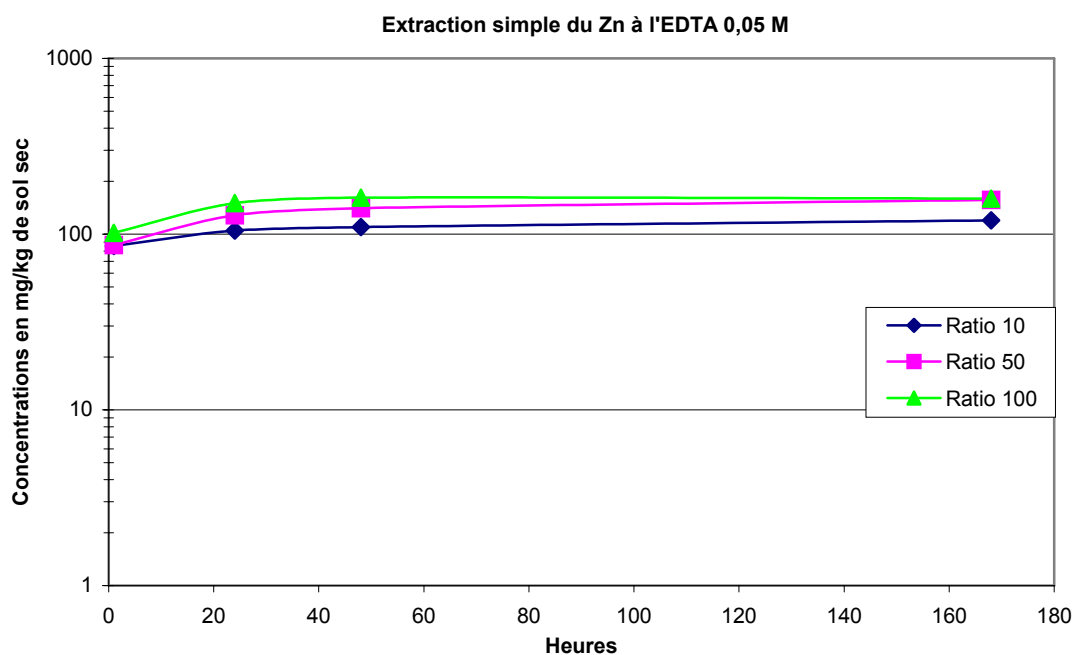
[34] **KOSSON D.S., VAN DER SLOOT H.A., EIGHMY T.** - An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. Journal of Hazardous Materials(47), 1996 - pp. 43-75.

[35] **GUERIN T., ASTRUC M., BATEL A., BORSIER M.,** - Multielemental speciation of As, Se, Sb and Te by HPLC-ICP-MS, Talanta, Vol. 44, Issue 12, 1997 - pp 2201-2208.

# **ANNEXES**

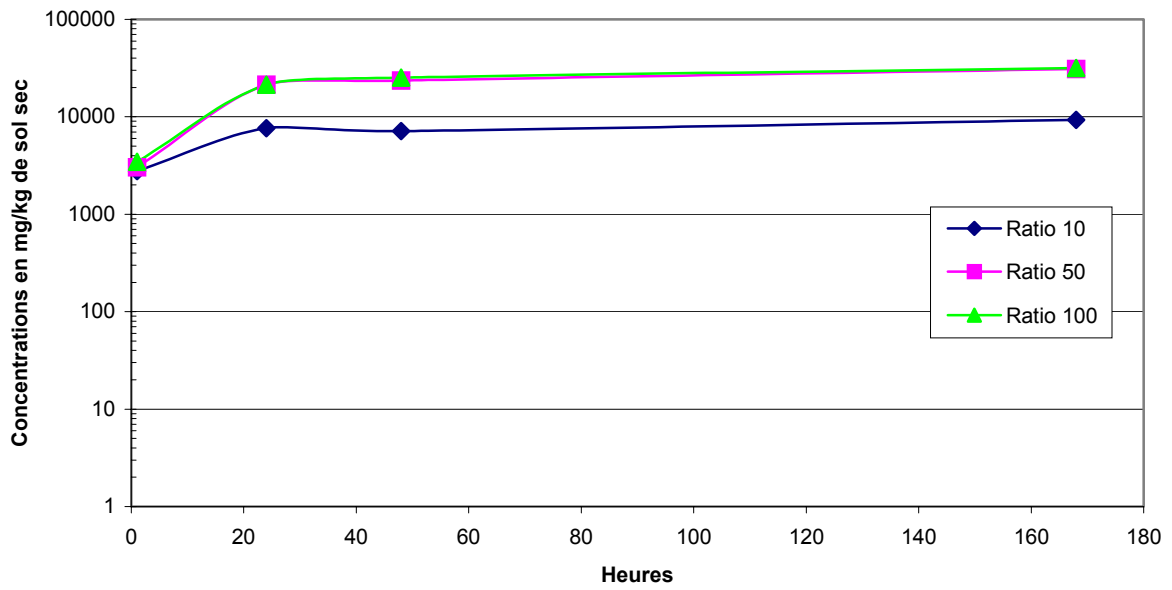
**ANNEXE 1 : Résultats bruts de l'optimisation paramétrique de l'extraction simple à l'EDTA 0,05 M – Sol S6**

		10				50				100			
Eléments (mg/kg de sol sec)	Ratio L/S	Temps de Contact (heure)				Temps de Contact (heure)				Temps de Contact (heure)			
		1	24	48	168	1	24	48	168	1	24	48	168
As		449,75	1277,2	879,51	1193,5	663,65	11991	13187,5	17853,5	1028,7	12413	14085	18379
Cu		586,56	747,28	815,64	824,6	684,75	1008,05	1084,8	1307,8	783,7	1217,6	1193,5	1215,7
Fe		2771	7646,1	7126,2	9271,1	3030,8	21356	23550	30910,5	3439,3	21425	25323	31749
Zn		85,595	104,93	109,88	119,81	86,87	128,05	140,195	156,535	101,5	150,27	161,63	159,57

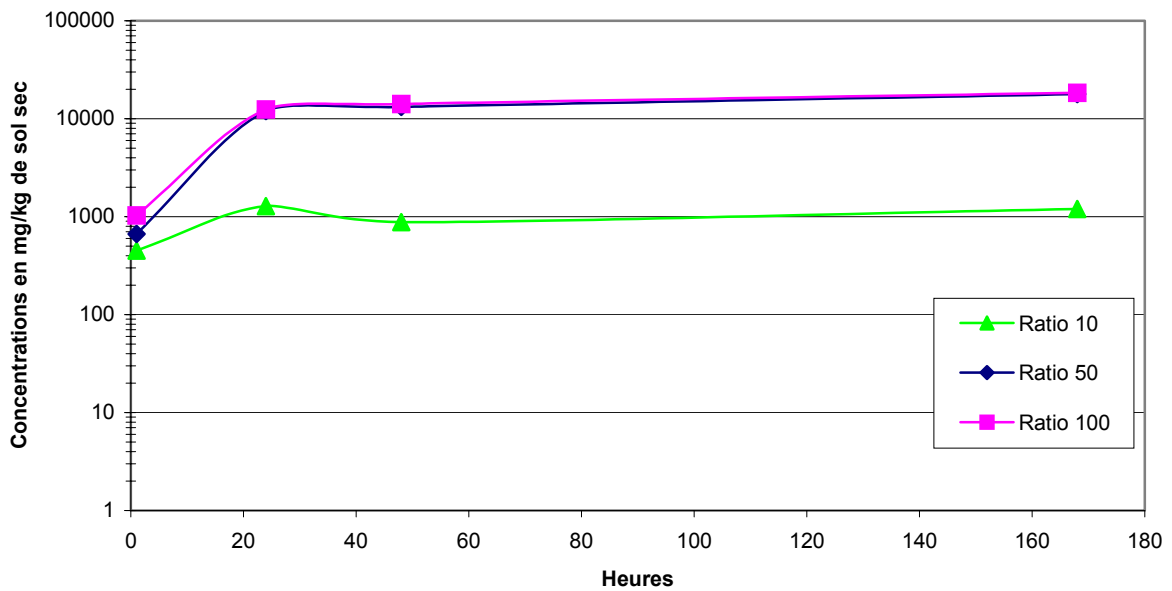


## ANNEXE 1 (suite)

### Extraction simple du Fe à l'EDTA 0,05 M

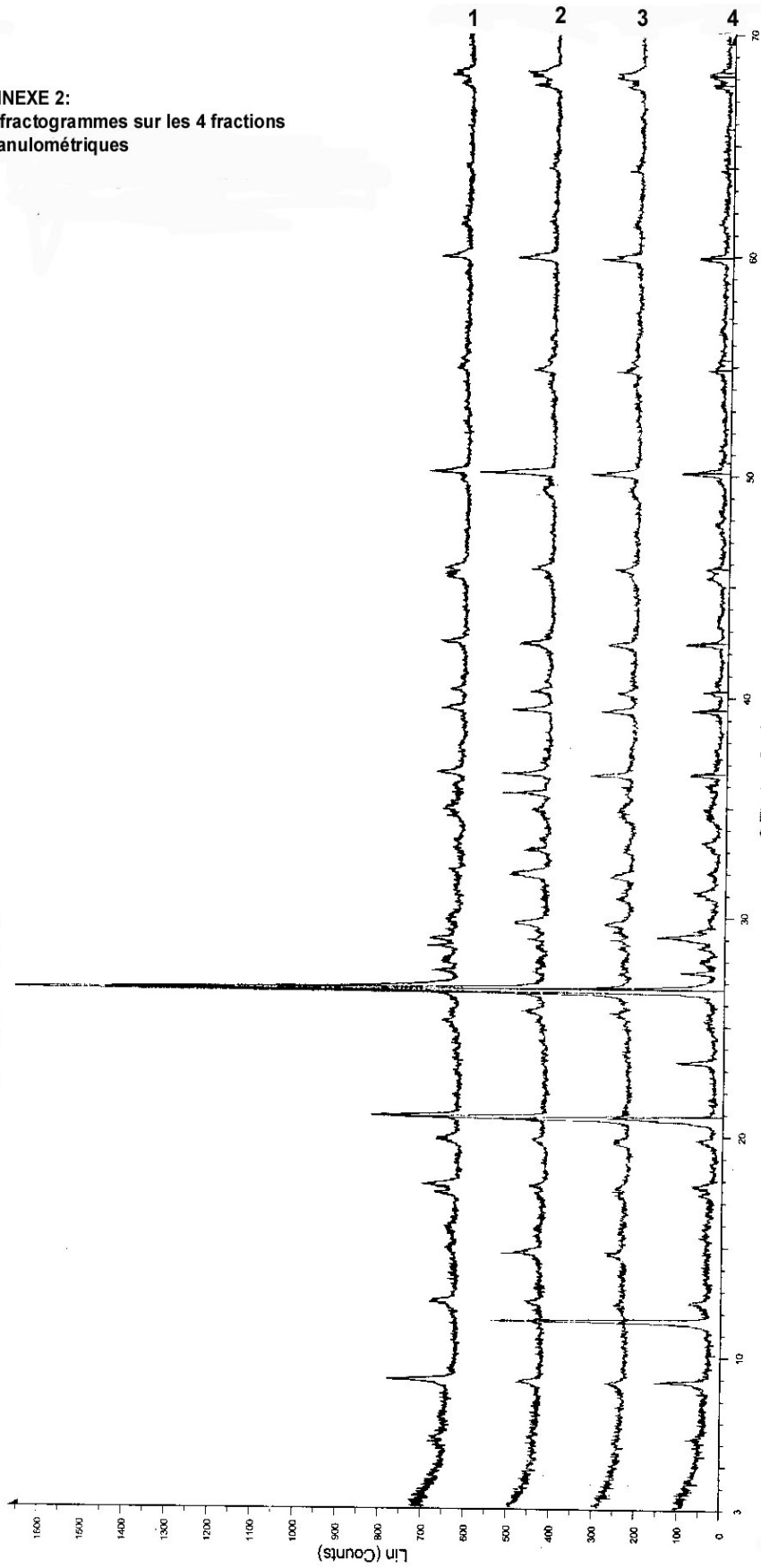


### Extraction simple de l'As à l'EDTA 0,05M

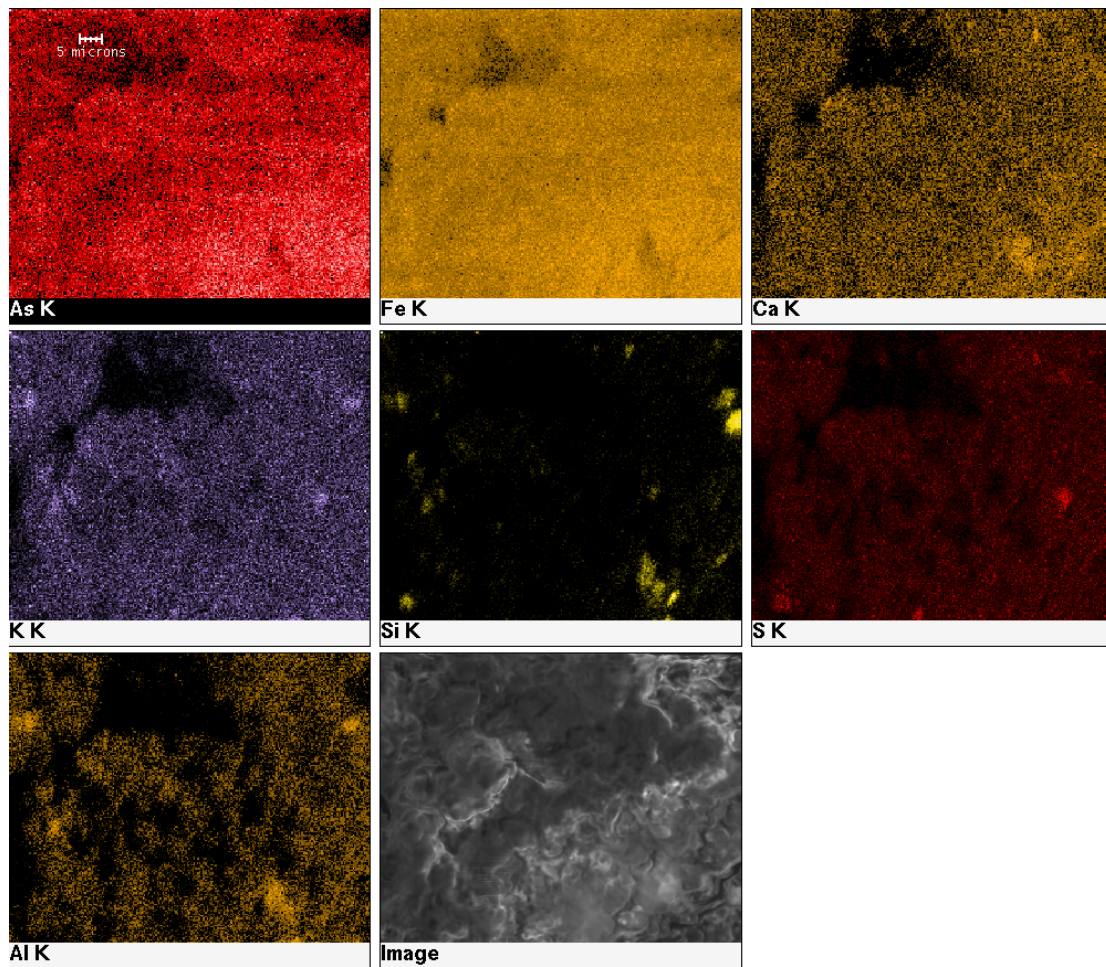


# SOL S6

## ANNEXE 2: Diffractogrammes sur les 4 fractions Granulométriques

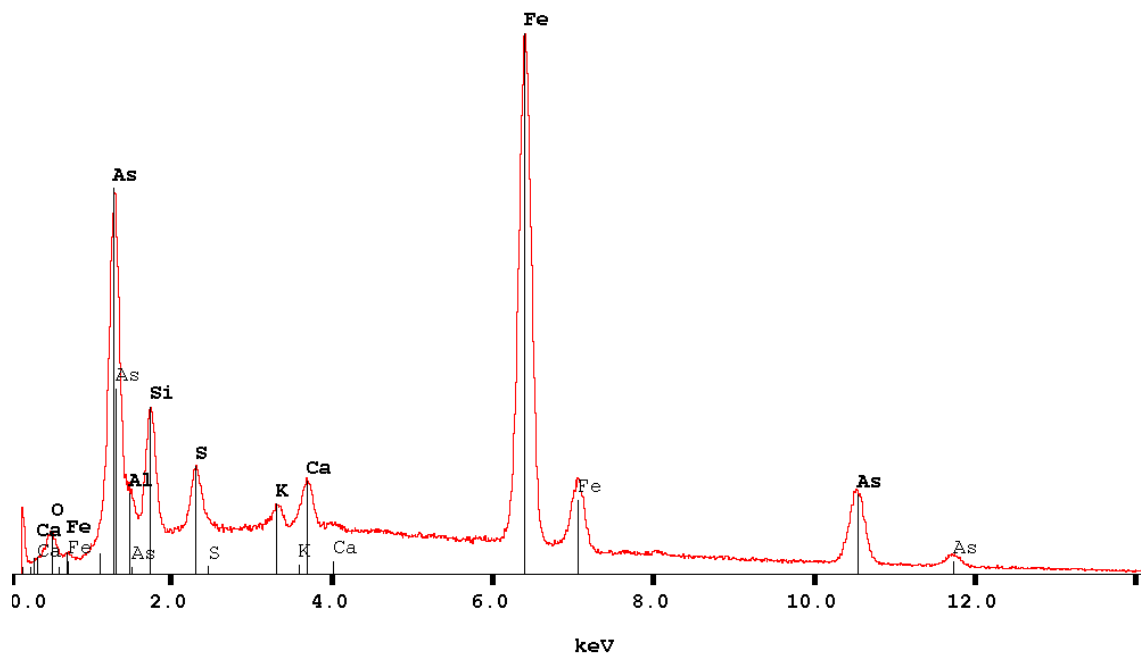


- 1  SOL S6 < 50 MICRONS - File: Tain42a.raw - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Creation: 20/10/ | Import  
Operations: Y Scale Add 600 | Displacement -0.063 | Import
- 2  SOL S6 50 > 250 MICRONS - File: Tain42b.raw - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Creation: 20/10/ | Import  
Operations: Y Scale Add 400 | Import
- 3  SOL S6 250 > 2 MM - File: Tain42c.raw - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Creation: 20/10/2001  
Operations: Y Scale Add 200 | Import
- 4  SOL S6 0 > 2 MM - File: Tain42d.raw - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Creation: 20/10/2001 1  
Operations: Import



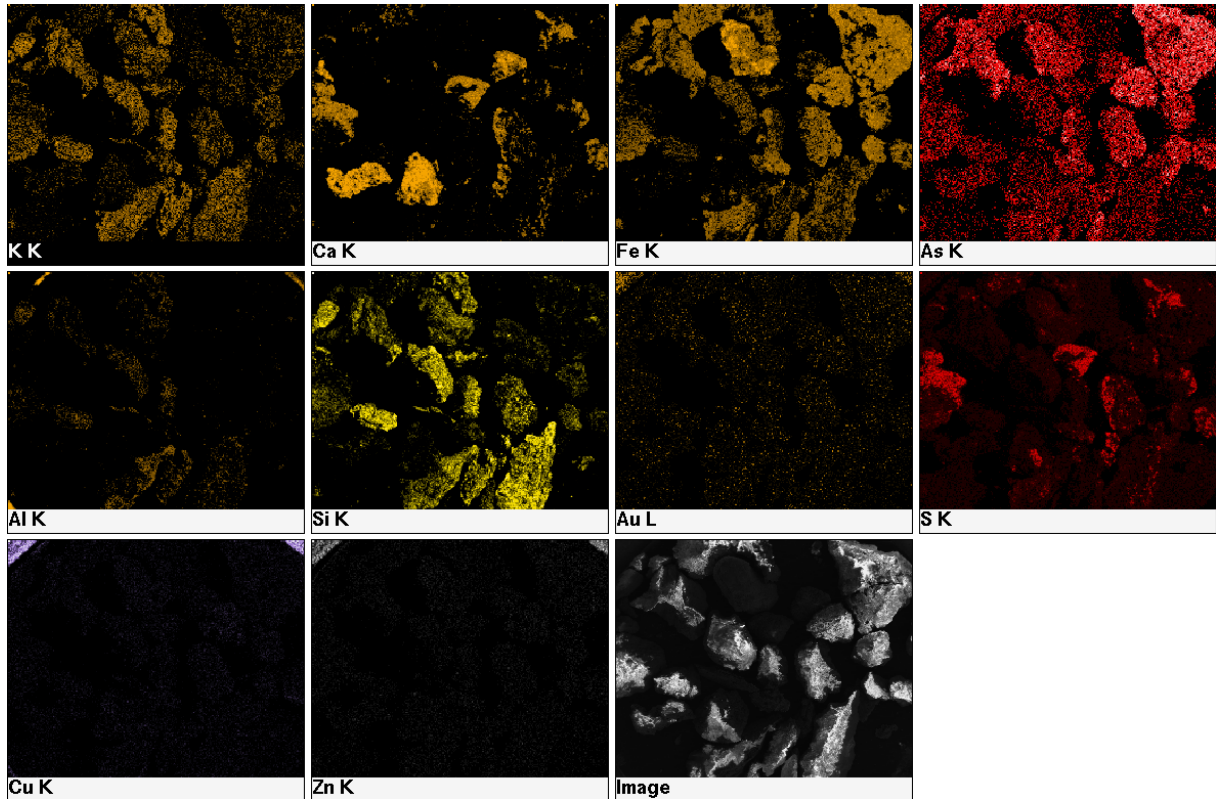
— \* dxs6 50–250 mag1500

1032



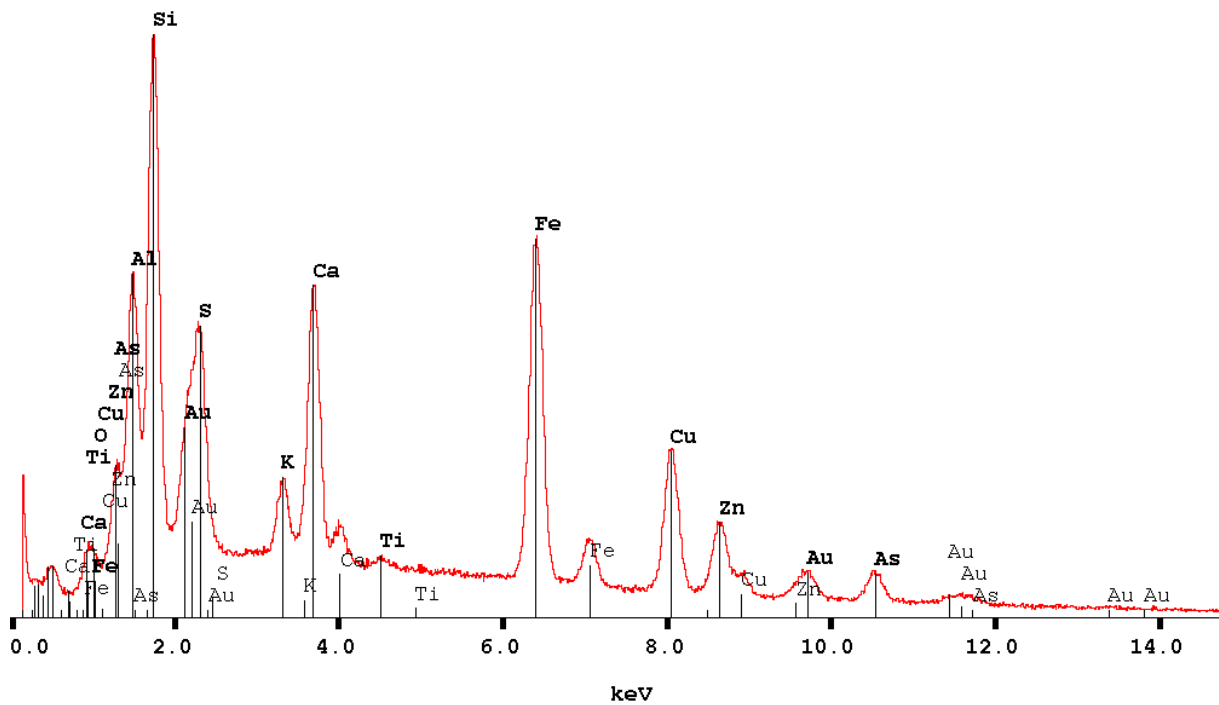
**Annexe 2 (suite): Cartographie élémentaire et analyse chimique ponctuelle au MEB sur un échantillon de la fraction de 50 à 250  $\mu\text{m}$**





— \* dxs6 sup250 mag12

716



**Annexe 2 (suite): Cartographie élémentaire et analyse chimique ponctuelle au MEB sur un échantillon de la fraction supérieure à 250 µm**