



**RE.CO.R.D.**

**ETUDE N° 00-0505/2A**

**SYNTHESE DE L'ETUDE**

**FRANÇAIS / ANGLAIS**

**CARACTERISATION DE LA MOBILISATION DE POLLUANTS  
INORGANIQUES PRESENTS DANS LES SOLS POLLUES  
- 2EME PHASE -**

**mars 2002**

**P. MOSZKOWICZ - LAEPSI (INSA de LYON)**

## **SYNTHESE DU RAPPORT FINAL CONTRAT RE.CO.R.D. N° 00-0505/2A**

---

Ces travaux ont été réalisés par le L.A.E.P.S.I. (Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels) de l'INSA de Lyon. Le programme, inscrit dans la thématique « sols pollués », vise à la **caractérisation du risque de mobilisation des polluants inorganiques présents dans les sols pollués**. 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 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.

Une première étape a permis de choisir, en accord avec les tuteurs industriels, un sol provenant d'un ancien site minier majoritairement pollué par l'arsenic pour faire l'objet de l'évaluation. Une brève étude bibliographique a été réalisée sur l'arsenic. La méthodologie d'évaluation du risque de mobilisation de l'arsenic a été mise en œuvre et les résultats obtenus ont été éclairés par une caractérisation plus fine des mécanismes de fixation de l'arsenic.

### **Méthodologie proposée**

La méthodologie proposée pour la caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués comporte cinq étapes:

- Une détermination du contenu total;
- Une caractérisation des différentes fractions solubilisées selon un protocole d'extractions séquentielles;
- Une détermination quantitative des quantités solubilisées par extraction batch à l'eau pure et avec une solution aqueuse complexante;
- Une détermination 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 en contexte non percolant.

### **Détermination du contenu total**

Cette détermination est effectuée par attaques acides selon la norme AFNOR NF X31-151. 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 perchloriques et fluorhydrique.

### **Caractérisation des fractions solubilisées 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), 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, employée dans cette étude.

Cette procédure du BCR réalisée sur la fraction fine du sol de 0 à 2 mm vise à déterminer une:

- fraction échangeable et acido-soluble (fraction libérable dans un contexte légèrement acide);
- fraction réductible (fraction libérable dans un contexte réducteur);
- fraction oxydable (fraction libérable dans un contexte oxydant).

Ces extractions séquentielles sont menées selon un ratio liquide-solide (LS) de 40 mL/g et un temps de contact de 16 heures pour les deux premières fractions. Quant à la dernière fraction, elle est menée en deux étapes: l'ajout d'eau oxygénée se fait en deux fois selon un ratio LS de 10 et un temps de contact total de 3 heures, et l'ajout d'acétate d'ammonium est ensuite fait selon un ratio LS de 50 et 16 heures de temps de contact.

### **Détermination quantitative des fractions solubles, mobiles et mobilisables**

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). (Gupta et al., 1996)

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 et l'augmentation de la chélation des cations, ce qui fait de ce type d'extractions une procédure applicable aux espèces formant des oxy-anions (As, Cr, Mn...) comme aux cations (Cd, Pb, Zn...) (Garrabants et al., 2000).

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 Garrabants et Kosson. 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. Les résultats de cette étude ont conduit à s'orienter vers une extraction de 48 heures et un ratio LS de 100 mL/g.

## Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol et de l'influence du pH sur la solubilisation des métaux

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.

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 $\mu$ 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*).

### Etude de la dynamique du relargage en contexte non percolant

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). En s'appuyant sur une étude comparative du modèle français (Blanchard, 2000), du modèle hollandais normalisé (NVN 7347, 1996) et du modèle américain (Garrabrants et al., 1998), un réacteur a été conçu (figure 1) 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.

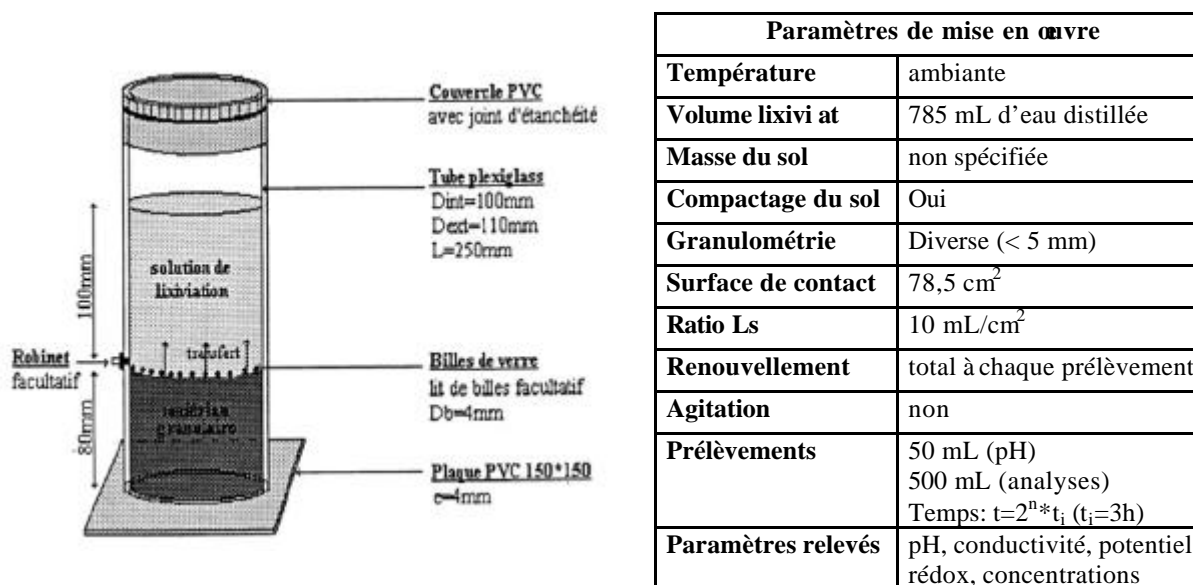
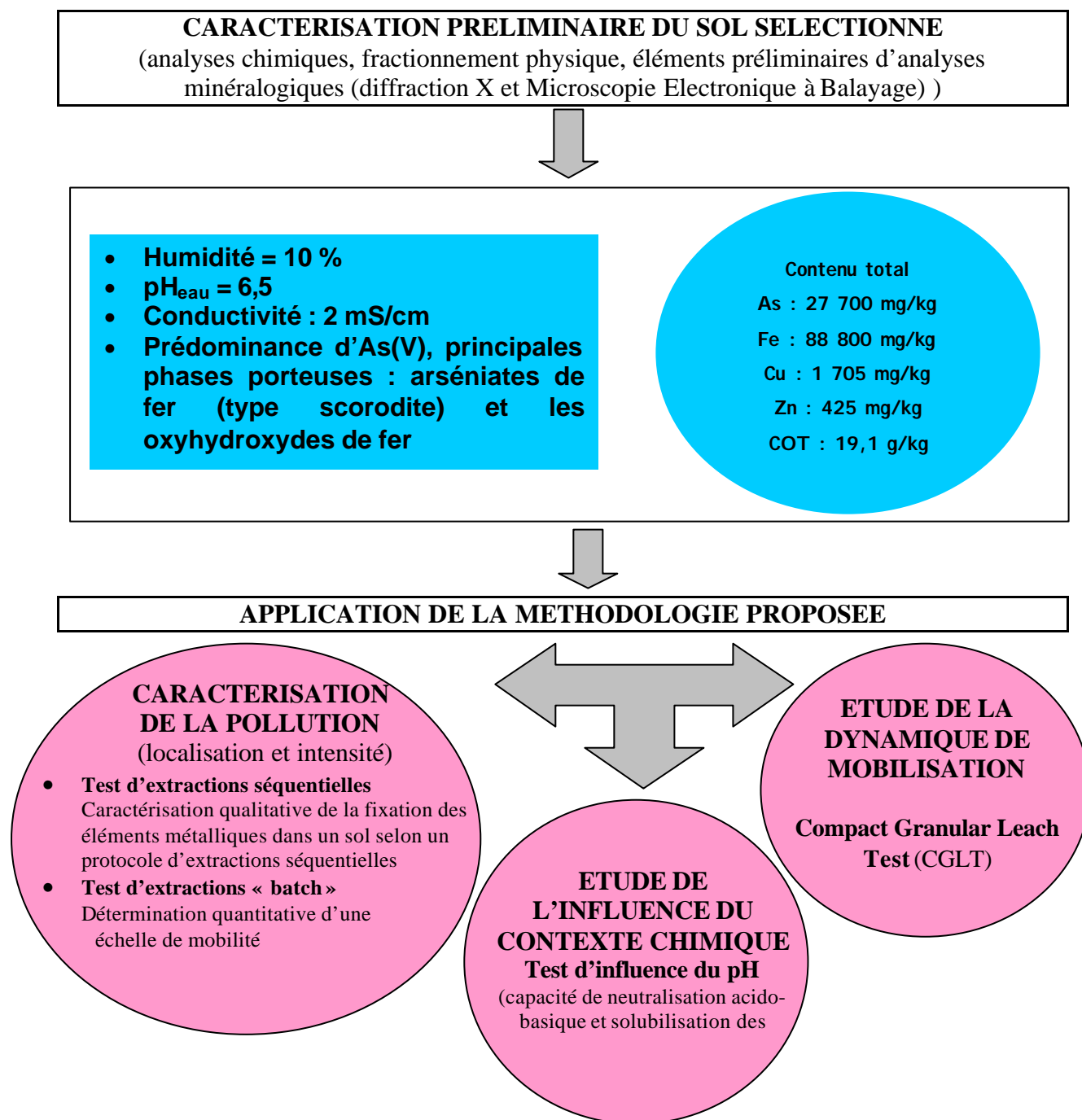


Figure 1: Réacteur utilisé pour la réalisation du Compact Granular Leach Test.

## Application de la méthodologie au sol sélectionné

La figure 2 ci-dessous résume les principales étapes du programme méthodologique mené sur le sol retenu.



**Figure 2: Principales étapes de la méthodologie appliquée sur le sol sélectionné.**

Le sol sélectionné 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 préliminaire 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 arsénates de fer (type scorodite) et les oxyhydroxydes de fer.

### Principaux résultats obtenus

Les résultats des extractions séquentielles, selon le protocole du Bureau Commun des Références (BCR), dont la procédure est précédemment expliquée, sont présentés dans le tableau 1. 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.

Des renseignements qualitatifs intéressants ont également été obtenus, 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.

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 (tableau 1). 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.

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.

mg/kg de sol sec		As	Fe	Zn	Cu
<b>Contenu total</b>		27 700	88 800	425	1 705
<b>Extractions séquentielles</b>	<b>Fraction libérable dans un contexte légèrement acide</b>	57	300	140	504
	<b>Fraction libérable dans un contexte réducteur</b>	4 260	13 960	63	283
	<b>Fraction libérable dans un contexte oxydant</b>	3 008	7 476	25	236
	<b>Total</b>	4 788	16 144	228	1 023
<b>Fraction soluble (eau déminéralisée)</b>		4.6	0.4	0.9	0.6
<b>Fraction mobile (<math>\text{CaCl}_2</math>)</b>		3.7	0.2	<0.01	0.1
<b>Fraction mobilisable (EDTA)</b>		14 085	25 323	162	1 194

**Tableau 1: Teneurs de quelques espèces inorganiques du sol issues des tests méthodologiques**

La détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol et de l'influence du pH sur la solubilisation des métaux a montré que le sol étudié présente un pouvoir tampon relativement faible. 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 et linéairement, seule une rupture de pente est observée pour un pH d'environ de 2, correspondant vraisemblablement à une solubilisation (partielle) des oxydes et hydroxydes de fer présents initialement dans le sol.

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. Concernant 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. La très forte solubilisation à pH très basique correspond très vraisemblablement à un mécanisme de désorption par compétition des ions OH<sup>-</sup> à la surface des oxyhydroxydes de fer. 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>. (Matera, 2001)

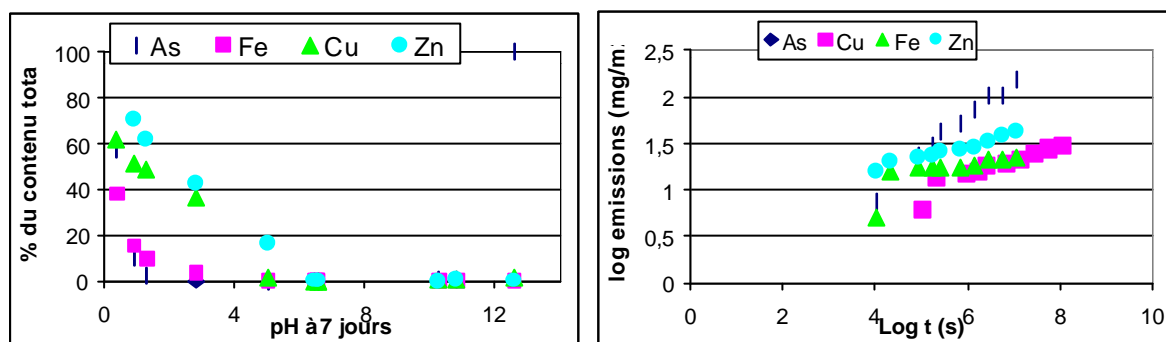


Figure 3: Solubilité des éléments en fonction du pH Figure 4: Emissions cumulées

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 (CaCl<sub>2</sub>) dans le tableau 1, ces espèces se trouvent donc dans le sol sous une forme très peu soluble et relativement stable.

Sur la figure 4, le tracé l'émission cumulée en fonction du temps pour chaque élément 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 diffusionnel. La méthodologie normalisée (NVN 7347, 1996) 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 ( $pD_{\text{obs}} > 12$ ). 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 diffusionnel mais vraisemblablement limité par d'autres phénomènes chimiques (tels que l'atteinte de la limite de solubilité dans l'eau des pores).

## Conclusions

Les résultats obtenus permettent de répondre qualitativement à la question du risque de mobilisation de l'arsenic présent dans le sol d'études : 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.

### 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 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 ». 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 diffusionnel 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  $\mu\text{m}$ . 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.

## **Conclusion globale sur la méthodologie à mettre en œuvre**

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.

## RESUMED FINAL REPORT : CONTRACT RE.CO.R.D. N° 00-0505/2A

---

These studies were carried out by the L.A.E.P.S.I. ( Laboratory of Environmental Evaluation of Industrial Systems and Processes ) of I.N.S.A (National Institute of Applied Sciences) Lyon, France. The program comes within the framework "polluted soils", and concerns **characterization of the risk due to mobilization of inorganic pollutants in contaminated soils**. This study follows a previous study by RE.CO.R.D (Research Network on Waste) n° 98-0505/1A which lasted one year (final report in October 1999), and which defined the basis of an evaluation methodology to characterize the mobilization "potential" of inorganic pollutants in polluted soils using leaching tests in the laboratory. Following this study, the industrial tutors requested a further study to define the methodology more precisely and completely and to validate it.

In agreement with the industrial tutors, a soil from a mining site, mainly polluted with arsenic, was chosen for the evaluation. A short literature study was carried out on arsenic. The evaluation methodology for the mobilization of arsenic was applied and the results obtained were further enriched by a finer characterization of the fixation mechanisms of arsenic.

### Proposed methodology

The methodology consists of five steps:

- Determination of total constituent content;
- Qualitative characterisation of forms or phases of the major inorganic contaminants according to a sequential extraction procedure;
- Equilibrium leaching tests to quantitatively determine the available release potential of the major inorganic contaminants;
- Measurement of material alkalinity and constituent solubility and release as a function of pH;
- Study concerning release dynamics in a non percolating context.

#### Determination of total constituent content

This determination is carried out by acid attacks according to the AFNOR NF X31-151 standard. This standard recommends an attack in aqua regia (proportion in volume of two thirds of hydrochloric acid at 36% and a third of nitric acid at 69%) followed by an attack in perchloric and fluorhydric acids.

#### Qualitative characterisation of forms or phases of the major inorganic contaminants according to a sequential extraction procedure

The interest of sequential extraction protocols lies in the use of chemical reactants, appropriate to the release of different fractions of heavy metals in the soil. It is supposed that each extraction destroys the binding agent between the metal and the solid soil fraction, allowing detection of individual metallic species by adapted analytical procedures. This analytical method does not allow precise quantification, it only provides a qualitative appreciation of the capacity of different soil constituents to accumulate heavy metals according to the procedure used, and therefore estimate their release potential in the environment.

The more or less modified procedure of TESSIER et al. (1979), has been widely used by pedologists and is adapted to the characterization of the mobilities of trace metals in natural soils. Many studies have aimed to adapt sequential extraction procedures and for European standardization, the BCR (Bureau Commun des Références) proposed a procedure in 1998, which has been used in this study.

This BCR procedure carried out on a fine soil fraction of 0 to 2 mm aims to determine :

- An exchangeable and acid-soluble fraction (fraction liberated in a slightly acid context);
- A reducible fraction (fraction liberated in a reducing context);
- An oxidizable fraction (fraction liberated in an oxidizing context ).

These sequential extractions were carried out with a liquid-solid ratio (LS) of 40 mL/g and a contact time of 16 hours for the first two fractions. As for the last fraction, it was carried out in two steps : the addition of hydrogen peroxide was repeated twice with an LS ratio of 50 and 16 hours contact time.

### **Equilibrium leaching tests to quantitatively determine the available release potential of the major inorganic contaminants**

This determination was carried out by three simple batch extractions with deionized water,  $\text{CaCl}_2$  (0.01M) and with EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, 0,05M buffered at pH 7). (Gupta et al., 1996)

Extraction with deionized water allowed quantification of the soluble fraction, i.e. the fraction dissolved during contact with stirring of the soil-water suspension. Extraction with calcium chloride solution aims to quantify the active part of the pollution (mobile fraction) and to best represent the intrinsic soil conditions in terms of ionic strength.

Extraction with EDTA aims to measure the mobilizable metallic fraction, i.e. the active part of the pollution and also a potentially active part. In fact, EDTA is a chelating agent with an extraction capacity for the metals present in the non silicious phases, including metals complexed with organic ligands. The choice of pH 7 is a compromise between the maximum of solubility of a lot of anions and the increase of the cationic metals chelation. This method is therefore applicable to species forming oxyanions (As, Cr, Mn ...) as cations (Cd, Pb, Zn ...) (Garrabrants et al., 2000).

For simple extractions with deionized water and calcium chloride (0.01M), an LS ratio of 10 mL/g and a contact time of 24 hours were chosen. For extraction with EDTA (0.05M buffered at pH7), a study concerning the influence of LS ratio and contact time was carried out in order to reach the maximum extractable quantity. This parametric study was based on studies by Garrabrants and Kosson. Three LS ratios (10 mL/g, 50 mL/g and 100 mL/g) and four contact times (1 hour, 24 hours 48 hours and 7 days) were studied. As a result, a contact time of 48 hours and an LS ratio of 100 mL/g were chosen.

### **Measurement of material alkalinity and constituent solubility and release as a function of pH**

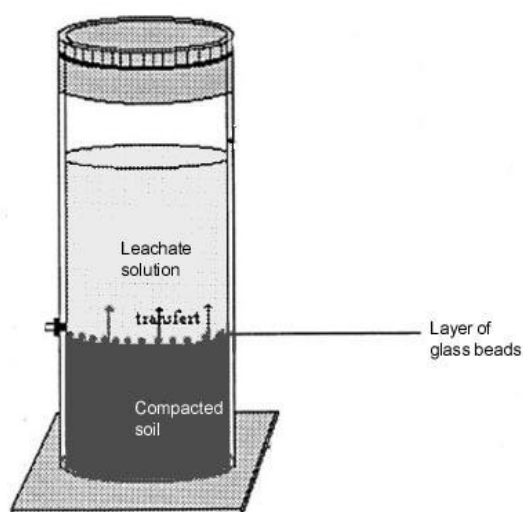
The pH is a very important parameter in the case of solubilization processes, particularly in the case of amphoteric heavy metals. The aim of this study was therefore to evaluate the capacity of the soil to neutralize a certain quantity of acid or base and to examine the influence of pH on release and solubility of species present in the soil. Thus, a leaching test was carried out and the operating procedure was an adaptation of the projected standard CEN/TC 292/WG6/N148.

This test consisted of contacting about fifteen soil samples with acid or alkaline solutions at different concentrations. An LS ratio of 10 mL/g and a contact time of 7 days were used.

After filtration at  $0.45\mu\text{m}$  of each sample and measurement of pH (acid-base neutralizing capacity of the soil), the inorganic species content of the leachates obtained was determined by ICP-AES (*Release and solubility according to pH*)

### Study of release dynamics in a non percolating context

This study which aims to characterize release dynamics in the absence of convection, was carried out using a Compact Granular Leach Test (CGLT). Based on a comparative study of the French model (Blanchard, 2000), the standardized Dutch model (NVN 7347, 1996) and the American model (Garrabrants et al., 1998), a reactor was designed (figure 1) taking into account : factors specific to the test (geometry, waterproofness, contact...), factors concerning apparatus set-up and easiness of determining evaluations (transparent reactor,..), simplicity and economic factors.

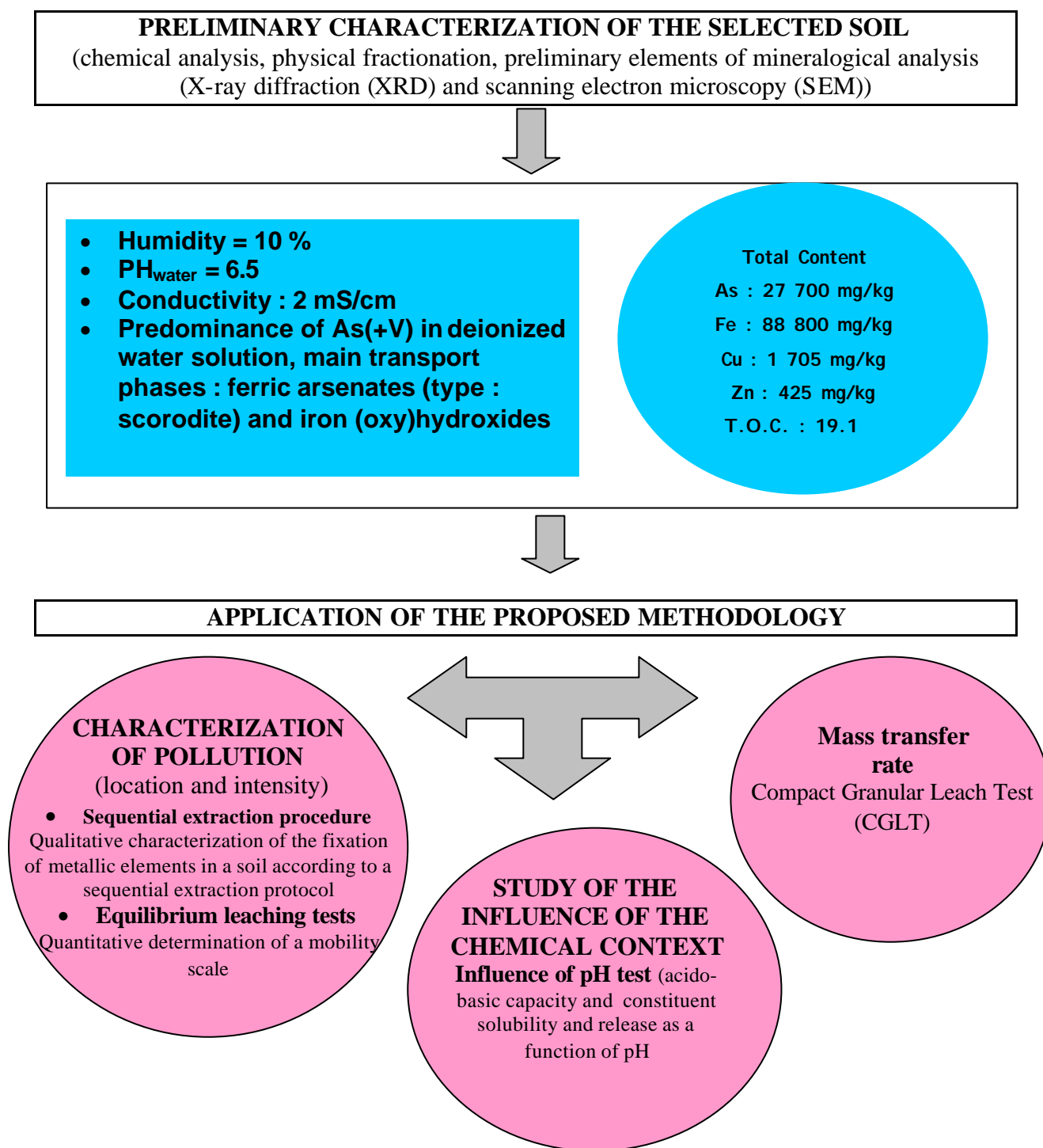


Set-up parameters	
Temperature	room
Leachate volume	785 mL distilled water
Soil mass	Not specified
Compacting of soil	Yes
Grain size	Diverse (< 5 mm)
Contact surface	$78.5\text{ cm}^2$
LS ratio	$10\text{ mL/cm}^2$
Renewal	Total at each sample
Stirring	no
Samples	50 mL (pH) 500 mL (analyses) Time: $t=2^n \cdot t_i$ ( $t_i=3\text{hrs}$ )
Parameters monitored	pH, conductivity, redox potentiel, concentrations

**Figure 1: Reactor used for the Compact Granular Leach Test.**

## Application of the methodology to the selected soil

Figure 2 summarizes the main steps of the methodology carried out on the selected soil



**Figure 2: Main stages of the methodology applied to the selected soil**

The selected soil has been collected from a French mining site, heavily polluted with arsenic. The soil contained *ca.* 3 wt% arsenic. It is mainly characterized by a moisture content of *ca.* 10%, a Total Organic Content of *ca.* 19 g/kg of dry soil.

Concerning arsenic speciation in solution (attempted only with deionised water) measured by HPLC-ICP-MS (Guerin et al., 1997), indicated that low leached As (0.5 mg/L) was under oxidized form (+V) and the speciation assays on the solid (XRD and SEM) tended to show that the main phases liable to transport arsenic were ferric arsenates (such as scorodite) and iron (oxy)hydroxides.

## Main results obtained

The results of sequential extractions, according to the BCR protocol (previously explained), are presented in table 1. The non extracted residual fraction, which is difficult to mobilize by acid attacks, is significant for arsenic and iron. These species are probably linked by strong bonds with the silicate complexes in the soil.

Interesting qualitative information has also been obtained, particularly concerning the demonstration of behavioral analogies of certain elements studied (such as Cu/Zn and As/Fe) in specific chemical contexts. Although caution must be applied concerning interpretation of fixation mechanisms of these elements on the solid, tendencies have been shown as regards the possible influence of either a reducing or an oxidizing context.

The concentrations in the soluble and mobile fractions from simple extraction with water and  $\text{CaCl}_2$  are very low i.e. about 0.016 % for the soluble fraction and about 0.013 % for the mobile fraction (table 1). However, a significant mobilizable fraction, at more or less long term, from EDTA extraction, has been demonstrated for all the species studied. For arsenic for example, the target pollutant of this soil, 51% of the total arsenic is mobilized.

The main support for arsenic retention seems to be the ferric (oxy)hydroxides. This hypothesis concords with the simple extraction using EDTA and the speciation assays on the solid (XRD, SEM), where it was concluded that the main transport phases for arsenic seemed to be the iron (oxy)hydroxides

mg/kg of dry soil		As	Fe	Zn	Cu
<b>Total constituent content</b>		27 700	88 800	425	1 705
<b>Sequential extractions</b>	<b>Fraction liberated in a slightly acid context</b>	57	300	140	504
	<b>Fraction liberated in a reducing context</b>	4 260	13 960	63	283
	<b>Fraction liberated in an oxidizing context</b>	3 008	7 476	25	236
	<b>Total</b>	4 788	16 144	228	1 023
<b>Soluble fraction (distilled water)</b>		4.6	0.4	0.9	0.6
<b>Mobile fraction (<math>\text{CaCl}_2</math>)</b>		3.7	0.2	<0.01	0.1
<b>Mobilizable fraction (EDTA)</b>		14 085	25 323	162	1 194

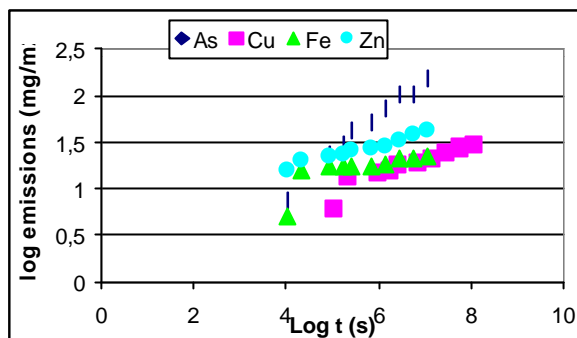
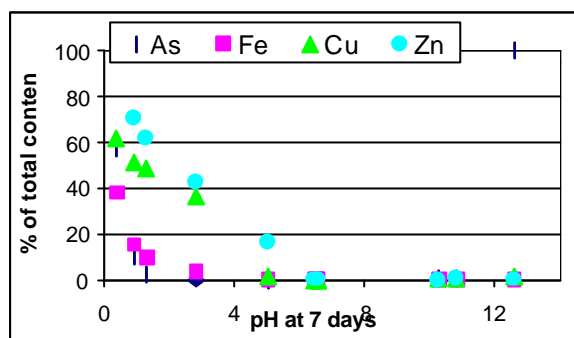
**Table 1: Contents of certain inorganic species in the soil from methodological tests**

The soil showed a low buffering capacity (data not shown). A pH less than 2 was reached by addition of 1.5 milli-equivalents of acid by gram of dry soil. During the acidification, the pH fell quickly, only a break of slope was observed for a pH around 2, corresponding to a probably partial dissolution of ferric (oxy)hydroxide from the soil..

As, Fe, Zn and Cu solubilities as a function of pH during a week are provided in figure 3. The minimum released concentrations compared to the total content was observed between pH 6 and 12. Except for As, for which at pH very basic (>12), almost the totality of As was released. The maximum solubility of As could be explained by a mechanism of As desorption by competition with  $\text{OH}^-$  ions on Fe (oxy)hydroxides surface (Matera, 2001). Whereas a small Fe concentration was released (only 0.3 % of the total content), because probably of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitation.

Under acidic conditions, results showed a very strong increase of constituent solubility. Thus, for a pH ca. 0.4, Fe released concentration was about 38% of Fe total. For Zn and Cu, respectively about 70% and 60% were released for the same acidic pH. Concerning As, 58%

were released. These results might be explained by Fe (oxy)hydroxydes dissolution, entailing a Fe liberation with an important As release initially associated with Fe (Matera, 2001).



**Figure 3: Element solubility as function of pH**      **Figure 4: Element cumulative emission**

After 130 days, very small masses released are measured, corresponding to about 0.01% of the total arsenic, 0.0004% of total iron, 0.15% of total zinc and 0.03% of total copper. As indicated by measurement of the soluble fraction (distilled water) and mobile fraction ( $\text{CaCl}_2$ ) in table 1, these species are found in the soil in a relatively stable and only slightly soluble form.

From the logarithm of the cumulative mass release plotted versus the logarithm of time (figure 4), for each element demonstrates a slope of *ca.* 0.5 only for arsenic, indicating that arsenic release could apparently be diffusion-controlled. The Dutch standard (NVN 7347, 1996) allows identification of an observed As diffusivity of *ca.*  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ , i.e.  $pD_{\text{obs}}$  equal to about 17. In the nomenclature introduced by this standard, the mobility of this element must therefore be considered as very low ( $pD_{\text{obs}} > 12$ ). For the other elements, the slope is not so steep (about 0.1). Release of these species does not seem to be diffusion-controlled but is probably limited by other chemical phenomena (such as reaching of the solubility threshold in the pore-water).

## Conclusions

The results obtained reply qualitatively to the question concerning the risk of arsenic mobilization in the studied soil : this release hazard during contact with deionized water is limited by the very low solubility of arsenic in the interstitial solution or by the stability of the complexes formed with the solid (mainly ferric hydroxides). However a mobilization hazard exists at more or less long term in particular leaching conditions which can arise in a given scenario for the management of a polluted site.

- The assays to characterize the influence of the chemical context for this soil of low buffering capacity show that arsenic solubility increases greatly under **acid or alkaline conditions**.
- The leaching assays using an aqueous **complexing** agent (EDTA) reveal the possibility of arsenic mobilization under certain conditions.
- Influences induced by an **oxidizing or reducing** context have also been demonstrated. The hazard of arsenic mobilization can therefore become significant in the case of changes induced by context conditions (in particular in the case of microbial activity of bioreduction or bio-oxidation).



A quantifiable prediction of released arsenic flows released in the long term in specific scenario conditions can only be envisaged if a fine characterization of the different influence factors demonstrated and an evaluation of their occurrence and their specific dynamics is carried out.

## **Conclusions concerning the methodology used**

### **6- Batch extractions**

It is useful to conserve two extraction tests, one with distilled water (with an LS ratio of 10 over 24 hours) and the other with EDTA (with an LS ratio of 100 over 48 hours). The extraction with distilled water allows quantification of the "easily" soluble fraction, i.e. the fraction dissolved during direct contact with water in excess, without diffusional limitation of transfer. Extraction with EDTA (0.05M) aims to measure the mobilizable quantity i.e. potentially solubilizable quantity in the more or less long term. The extraction is carried out at  $\text{pH } 7.00 \pm 0.05$  to optimize solubility of oxyanions as well as the solubility of cations, which is increased by chelation. The use of EDTA, as extracting agent, allows estimation of the maximum leachable quantity without "chemical aggression" of the material. The addition of a complexing agent does not modify the chemical speciation of the elements whereas the use of a very alkaline solution (which solubilizes practically all the arsenic in the soil studied) involves significant transformations of the context (such as dissolution of organic matter and the anthropic phases transporting arsenic).

### **7- Sequential extractions procedure**

It must be reminded that this type of test ( the Teissier procedure represents the archetype), developed by pedologists, should allow semi-quantitative determination of the different fractions of a trace metal according to different fixation mechanisms on the soil constituents. The use of such procedures on heavily polluted soils, containing different pollutants from those targeted by protocol "designers", must therefore remain subject to caution. Identification of the different fixation mechanisms and quantification of the fractions of immobilized pollutant according to these mechanisms can therefore not be expected.

The use of a sequential extraction protocol for the studied soil has provided interesting qualitative information, particularly concerning the demonstration of the analogous behavior of certain elements studied (such as copper/zinc and arsenic/iron) in particular chemical contexts. While remaining cautious concerning the interpretation of the fixation mechanisms of these elements on the solid, tendencies have been demonstrated concerning the possible influence of a reducing or oxidizing context. Other adaptations can be envisaged concerning the sequential extractions, where a protocol adapted to the pollutant studied is necessary in order to obtain a more concordant reply to the "speciation" assays on the solid. In fact, due to its anionic behavior, arsenic cannot really be subjected to sequential chemical extraction procedures, mainly developed for divalent cations. Another protocol, specific for arsenic, has therefore recently been proposed by WENZEL et al. (2001), entitled « Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure ». This procedure deserves further study.

### **8- Study of chemical context**

As the redox potential strongly influences directly or indirectly the mobility of pollutants, it seems useful to develop a test to measure this effect, as has already been developed to characterize the influence of pH. Bioreduction and bio-oxidation mechanisms in a natural context can lead to such phenomena in the long term. Part of the work by Vincent CHATAIN

in his doctoral thesis (in collaboration with the American Vanderbilt University Nashville-Tennessee) includes objectives such as :

- Development of a test to quantify solubilization of pollutants in a material according to the redox potential
- Study of the bioreduction of a material and the influence on arsenic mobilization.

#### 9- Study of mass transfer rate (Compact Granular Leach Test)

On the soil sample studied, the results from the Compact Granular Leach Test (CGLT) have been relatively disappointing. We have been able to show that this test, which allows evaluation of the mobilization dynamics of pollutants in the absence of convection, can only give a quantifiable result when the measured apparent diffusion coefficient does not have a value below  $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . For the elements without an apparently diffusional behavior or for elements with a too small an apparent diffusion coefficient, the results can not be interpreted in terms of diffusion mechanisms controlling pollutant mobility.

#### 10- Transport of particles

On the soil sample studied, we have shown by physical fractionation that 35% of the particles have a diameter of less than 250  $\mu\text{m}$ . A large proportion of arsenic is probably fixed on these fine particles which are a potential mobility vector under convective conditions. The mobilization of fine particles therefore should be characterized to allow a reliable evaluation of arsenic mobilization hazard.

### **Global conclusion concerning the methodology to be implemented**

Firstly, such a methodology must integrate collection of all available relevant information to determine the nature and status of the pollutants (site history, chemical analyses, type of pollution,...). The physico-chemical characterizations ( total content, microscopic observation,...) must already be carried out and interpreted in terms of solubility and solubilization mechanisms of pollutants. The results obtained from these prior steps can indicate the tests which will be best adapted to the case studied. Expert advice is often necessary in this perspective. The problems arising from polluted sites, which are often specific according to the case, can however present a certain generic character according to the nature of pollutants and the origin of the pollution.