



HAL
open science

Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère

Vincent Chatain

► To cite this version:

Vincent Chatain. Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Ingénierie de l'environnement. INSA LYON, 2004. Français. NNT: . tel-02124420

HAL Id: tel-02124420

<https://hal.science/tel-02124420>

Submitted on 9 May 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Formation doctorale :

Sciences et Techniques du Déchet

École doctorale : École doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Par

Vincent CHATAIN

(Maître ès-Sciences)

Soutenue le **24 Novembre 2004** devant la Commission d'examen

Jury

| | | |
|-------------------------|---|--------------------|
| M. BAYARD R. | INSA de Lyon | Directeur de Thèse |
| M. CAMBIER P. | INRA - Versailles | Rapporteur |
| M. GUYONNET D. | BRGM - Orléans | Rapporteur |
| M. MOSZKOWICZ P. | INSA de Lyon | Directeur de Thèse |
| M. NAVARRO A. | INSA de Lyon | Président |
| Mme SANCHEZ F. | Vanderbilt University, Nashville, TN, USA | Examinatrice |
| Mme SAHUT C. | CEA - Cadarache | Membre Invité |

Cette thèse a été préparée au :

Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels de l'INSA de Lyon

Thèse

Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Formation doctorale :

Sciences et Techniques du Déchet

École doctorale : École doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Par

Vincent CHATAIN

(Maître ès-Sciences)

Soutenue le **24 Novembre 2004** devant la Commission d'examen

Jury

| | | |
|-------------------------|---|--------------------|
| M. BAYARD R. | INSA de Lyon | Directeur de Thèse |
| M. CAMBIER P. | INRA - Versailles | Rapporteur |
| M. GUYONNET D. | BRGM - Orléans | Rapporteur |
| M. MOSZKOWICZ P. | INSA de Lyon | Directeur de Thèse |
| M. NAVARRO A. | INSA de Lyon | Président |
| Mme SANCHEZ F. | Vanderbilt University, Nashville, TN, USA | Examinatrice |
| Mme SAHUT C. | CEA - Cadarache | Membre Invité |

Cette thèse a été préparée au :

Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels de l'INSA de Lyon.

Novembre 2003

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Directeur : STORCK A.

Professeurs

| | |
|----------------------------|---|
| AMGHAR Y. | LIRIS |
| AUDISIO S. | PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE |
| BABOT D. | CONT. NON DESTR. PAR RAYONNEMENTS IONISANTS |
| BABOUX J.C. | GEMPPM*** |
| BALLAND B. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| BAPTISTE P. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| BARBIER D. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| BASKURT A. | LIRIS |
| BASTIDE J.P. | LAEPSI**** |
| BAYADA G. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| BENADDA B. | LAEPSI**** |
| BETEMPS M. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| BIENNIER F. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| BLANCHARD J.M. | LAEPSI**** |
| BOISSE P. | LAMCOS |
| BOISSON C. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| BOIVIN M. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES SOLIDES |
| BOTTA H. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Développement Urbain |
| BOTTA-ZIMMERMANN M. (Mme) | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Développement Urbain |
| BOULAYE G. (Prof. émérite) | INFORMATIQUE |
| BOYER J.C. | MECANIQUE DES SOLIDES |
| BRAU J. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Thermique du bâtiment |
| BREMOND G. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| BRISSAUD M. | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| BRUNET M. | MECANIQUE DES SOLIDES |
| BRUNIE L. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| BUFFIERE J-Y. | GEMPPM*** |
| BUREAU J.C. | CEGELY* |
| CAMPAGNE J-P. | PRISMA |

| | |
|----------------------------|--|
| CAVILLE J.Y. | GEMPPM*** |
| CHAMPAGNE J-Y. | LMFA |
| CHANTE J.P. | CEGELY*- Composants de puissance et applications |
| CHOCAT B. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Hydrologie urbaine |
| COMBESCURE A. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| COURBON | GEMPPM |
| COUSIN M. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures |
| DAUMAS F. (Mme) | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et Thermique |
| DJERAN-MAIGRE I. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL |
| DOUTHEAU A. | CHIMIE ORGANIQUE |
| DUBUY-MASSARD N. | ESCHIL |
| DUFOUR R. | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| DUPUY J.C. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| EMPTOZ H. | RECONNAISSANCE DE FORMES ET VISION |
| ESNOUF C. | GEMPPM*** |
| EYRAUD L. (Prof. émérite) | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| FANTOZZI G. | GEMPPM*** |
| FAVREL J. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| FAYARD J.M. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| FAYET M. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES SOLIDES |
| FAZEKAS A. | GEMPPM |
| FERRARIS-BESSO G. | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| FLAMAND L. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| FLEURY E. | CITI |
| FLORY A. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATIONS |
| FOUGERES R. | GEMPPM*** |
| FOUQUET F. | GEMPPM*** |
| FRECON L. (Prof. émérite) | REGROUPEMENT DES ENSEIGNANTS CHERCHEURS ISOLES |
| GERARD J.F. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| GERMAIN P. | LAEPSI**** |
| GIMENEZ G. | CREATIS** |
| GOBIN P.F. (Prof. émérite) | GEMPPM*** |
| GONNARD P. | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| GONTRAND M. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| GOUTTE R. (Prof. émérite) | CREATIS** |
| GOUJON L. | GEMPPM*** |
| GOURDON R. | LAEPSI****. |
| GRANGE G. (Prof. émérite) | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| GUENIN G. | GEMPPM*** |
| GUICHARDANT M. | BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE |
| GUILLOT G. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |

| | |
|---------------------------------|---|
| GUINET A. | PRODUCTIQUE ET INFORMATIQUE DES SYSTEMES MANUFACTURIERS |
| GUYADER J.L. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| GUYOMAR D. | GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE |
| HEIBIG A. | MATHEMATIQUE APPLIQUEES DE LYON |
| JACQUET-RICHARDET G. | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| JAYET Y. | GEMPPM*** |
| JOLION J.M. | RECONNAISSANCE DE FORMES ET VISION |
| JULLIEN J.F. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures |
| JUTARD A. (Prof. émérite) | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| KASTNER R. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Géotechnique |
| KOULOUMDJIAN J. (Prof. émérite) | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| LAGARDE M. | BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE |
| LALANNE M. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES STRUCTURES |
| LALLEMAND A. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et thermique |
| LALLEMAND M. (Mme) | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Energétique et thermique |
| LAREAL P (Prof. émérite) | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Géotechnique |
| LAUGIER A. (Prof. émérite) | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| LAUGIER C. | BIOCHIMIE ET PHARMACOLOGIE |
| LAURINI R. | INFORMATIQUE EN IMAGE ET SYSTEMES D'INFORMATION |
| LEJEUNE P. | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| LUBRECHT A. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| MASSARD N. | INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE |
| MAZILLE H. (Prof. émérite) | PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE |
| MERLE P. | GEMPPM*** |
| MERLIN J. | GEMPPM*** |
| MIGNOTTE A. (Mle) | INGENIERIE, INFORMATIQUE INDUSTRIELLE |
| MILLET J.P. | PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE |
| MIRAMOND M. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Hydrologie urbaine |
| MOREL R. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES FLUIDES ET D'ACOUSTIQUES |
| MOSZKOWICZ P. | LAEPSI**** |
| NARDON P. (Prof. émérite) | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| NAVARRO Alain (Prof. émérite) | LAEPSI**** |
| NELIAS D. | LAMCOS |
| NIEL E. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| NORMAND B. | GEMPPM |

| | |
|---|---|
| NORTIER P. | DREP |
| ODET C. | CREATIS** |
| OTTERBEIN M. (Prof. émérite) | LAEPSI**** |
| PARIZET E. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| PASCAULT J.P. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| PAVIC G. | VIBRATIONS-ACOUSTIQUE |
| PECORARO S. | GEMPPM |
| PELLETIER J.M. | GEMPPM*** |
| PERA J. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Matériaux |
| PERRIAT P. | GEMPPM*** |
| PERRIN J. | INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE |
| PINARD P. (Prof. émérite) | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| PINON J.M. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| PONCET A. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| POUSIN J. | MODELISATION MATHEMATIQUE ET CALCUL SCIENTIFIQUE |
| PREVOT P. | INTERACTION COLLABORATIVE TELEFORMATION TELEACTIVITE |
| PROST R. | CREATIS** |
| RAYNAUD M. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Transferts Interfaces et Matériaux |
| REDARCE H. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| RETIF J-M. | CEGELY* |
| REYNOUARD J.M. | UNITE DE RECHERCHE EN GENIE CIVIL - Structures |
| RICHARD C. | LGEF |
| RIGAL J.F. | MECANIQUE DES SOLIDES |
| RIEUTORD E. (Prof. émérite) | MECANIQUE DES FLUIDES |
| ROBERT-BAUDOUY J. (Mme) (Prof. émérite) | GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES |
| ROUBY D. | GEMPPM*** |
| ROUX J.J. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON – Thermique de l'Habitat |
| RUBEL P. | INGENIERIE DES SYSTEMES D'INFORMATION |
| SACADURA J.F. | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON - Transferts Interfaces et Matériaux |
| SAUTEREAU H. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| SCAVARDA S. (Prof. émérite) | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| SOUIFI A. | PHYSIQUE DE LA MATIERE |
| SOUROUILLE J.L. | INGENIERIE INFORMATIQUE INDUSTRIELLE |
| THOMASSET D. | AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE |
| THUDEROZ C. | ESCHIL – Equipe Sciences Humaines de l'Insa de Lyon |
| UBEDA S. | CENTRE D'INNOV. EN TELECOM ET INTEGRATION DE SERVICES |

| | |
|---------------------------------|------------------------|
| VELEX P. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| VERMANDE P. (Prof émérite) | LAEPSI |
| VIGIER G. | GEMPPM*** |
| VINCENT A. | GEMPPM*** |
| VRAY D. | CREATIS** |
| VUILLERMOZ P.L. (Prof. émérite) | PHYSIQUE DE LA MATIERE |

Directeurs de recherche C.N.R.S.

| | |
|----------------------|------------------------------------|
| BERTHIER Y. | MECANIQUE DES CONTACTS |
| CONDEMINÉ G. | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| COTTE-PATAT N. (Mme) | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| ESCUDE D. (Mme) | CENTRE DE THERMIQUE DE LYON |
| FRANCIOSI P. | GEMPPM*** |
| MANDRAND M.A. (Mme) | UNITE MICROBIOLOGIE ET GENETIQUE |
| POUSIN G. | BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE |
| ROCHE A. | INGENIERIE DES MATERIAUX POLYMERES |
| SEGUELA A. | GEMPPM*** |
| VERGNE P. | LaMcos |

Directeurs de recherche I.N.R.A.

| | |
|------------|--|
| FEBVAY G. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| GRENIER S. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |
| RAHBE Y. | BIOLOGIE FONCTIONNELLE, INSECTES ET INTERACTIONS |

Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M.

| | |
|--------------------|---------------------------|
| KOBAYASHI T. | PLM |
| PRIGENT A.F. (Mme) | BIOLOGIE ET PHARMACOLOGIE |
| MAGNIN I. (Mme) | CREATIS** |

| | |
|--------------------|--|
| * CEGELY | <i>CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON</i> |
| ** CREATIS | <i>CENTRE DE RECHERCHE ET D'APPLICATIONS EN TRAITEMENT DE L'IMAGE ET DU SIGNAL</i> |
| *** GEMPPM | <i>GROUPE D'ETUDE METALLURGIE PHYSIQUE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX</i> |
| **** LAEPSI | <i>LABORATOIRE D'ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DES PROCEDES ET SYSTEMES INDUSTRIELS</i> |

Mars 2004

Écoles Doctorales

| SIGLE | ECOLE DOCTORALE | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE |
|---------------|---|--|
| | <u>CHIMIE DE LYON</u> | M. Denis SINOU Université Claude Bernard Lyon 1 Lab Synthèse Asymétrique UMR UCB/CNRS 5622 Bât 308 2 ^{ème} étage 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.81.83 sinou@univ-lyon1.fr |
| E2MC | <u>ECONOMIE, ESPACE ET MODELISATION DES COMPORTEMENTS</u> | M. Alain BONNAFOUS Université Lyon 2 14 avenue Berthelot MRASH Laboratoire d'Economie des Transports 69363 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Alain.Bonnafous@mrash.fr |
| E.E.A. | <u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> | M. Daniel BARBIER INSA DE LYON Laboratoire Physique de la Matière Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.64.43 Daniel.Barbier@insa-lyon.fr |
| E2M2 | <u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 | M. Jean-Pierre FLANDROIS UMR 5558 Biométrie et Biologie Evolutive Equipe Dynamique des Populations Bactériennes Faculté de Médecine Lyon-Sud Laboratoire de Bactériologie BP 1269600 OULLINS Tél : 04.78.86.31.50 Jean-Pierre.Flandrois@biomserv.univ-lyon1.fr |
| EDIIS | <u>INFORMATIQUE ET INFORMATION POUR LA SOCIETE</u> http://www.insa-lyon.fr/ediis | M. Lionel BRUNIE INSA DE LYON EDIIS Bâtiment Blaise Pascal 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.60.55 lbrunie@if.insa-lyon.fr |

| | | |
|-----------------------|---|---|
| <p>EDISS</p> | <p><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> http://www.ibcp.fr/ediss</p> | <p>M. Alain Jean COZZONE IBCP (UCBL1) 7 passage du Vercors 69367 LYON Cedex 07 Tél : 04.72.72.26.75 cozzone@ibcp.fr</p> |
| | <p><u>MATERIAUX DE LYON</u> http://www.ec-lyon.fr/sites/edml</p> | <p>M. Jacques JOSEPH Ecole Centrale de Lyon Bât F7 Lab. Sciences et Techniques des Matériaux et des Surfaces 36 Avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél : 04.72.18.62.51 Jacques.Joseph@ec-lyon.fr</p> |
| <p>Math IF</p> | <p><u>MATHEMATIQUES ET INFORMATIQUE FONDAMENTALE</u> http://www.ens-lyon.fr/MathIS</p> | <p>M. Franck WAGNER Université Claude Bernard Lyon1 Institut Girard Desargues UMR 5028 MATHEMATIQUES Bâtiment Doyen Jean Braconnier Bureau 101 Bis, 1^{er} étage 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.27.86 wagner@desargues.univ-lyon1.fr</p> |
| <p>MEGA</p> | <p><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://www.lmfa.ec-lyon.fr/autres/MEGA/index.html</p> | <p>M. François SIDOROFF Ecole Centrale de Lyon Lab. Tribologie et Dynamique des Systèmes Bât G8 36 avenue Guy de Collongue BP 163 69131 ECULLY Cedex Tél :04.72.18.62.14 Francois.Sidoroff@ec-lyon.fr</p> |

« Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles. »

Sénèque

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels (LAEPSI) de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, sous la direction de Messieurs Pierre Moszkowicz, Professeur et Directeur du laboratoire, et Rémy Bayard, Maître de Conférences. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur soutien et leur confiance. Rémy, un grand MERCI pour avoir accepté de devenir mon « co-boss » en cours de route ... merci pour tes conseils et ta gentillesse, ainsi que tous les « extra thèse ».

Je tiens à associer à mes remerciements Monsieur Alain Navarro, Professeur émérite, pour son accueil dans le laboratoire et sa participation au jury; ainsi que Mesdames Lyliane Faure et Hélène Métivier, Maîtres de conférences, et Monsieur Rémy Gourdon, Professeur, pour leur soutien et leur aide dans la rédaction de ce mémoire et autres travaux scientifiques.

Dans le cadre d'un programme EURODOC de la région Rhône-Alpes, j'ai été accueilli pendant six mois au Department of Civil and Environmental Engineering de Vanderbilt University (Nashville, TN, USA), par Monsieur David Kosson, Professor and Chairman, et Madame Florence Sanchez, Associate professor, auxquels j'adresse mes sincères remerciements pour cette expérience enrichissante. Florence, un grand MERCI pour ta participation au jury, ainsi que pour ta gentillesse, ton aide, ton soutien et tout ce que vous m'avez apporté Hamp et toi depuis le début de cette Aventure ... MERCI encore !!!

Je suis particulièrement honoré de l'attention que Messieurs Philippe Cambier, Directeur de Recherche à l'INRA de Versailles, et Dominique Guyonnet, H.D.R., Chargé de Recherche au BRGM à Orléans, ont bien voulu accorder à ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont aussi à Madame Claire Sahut, Chargé de Recherche au CEA à Cadarache, pour avoir accepté de participer au jury.

Merci à l'Association RE.CO.R.D. et à la région Rhône-Alpes pour le soutien financier, dont ont bénéficié ces travaux.

Je remercie également ma collègue de bureau pendant quatre ans, Sonia, pour son amitié, son soutien et les bons moments passés ensemble ... MERCI encore pour tout !!!

Khalil, MERCI pour ces années de thèse passées ensemble, pour ton amitié ... pour notre fructueuse collaboration scientifique et philosophique ... tu es vraiment un Ami !!!

Hassen, MERCI pour ton aide précieuse et tes conseils avisés lors de la dernière ligne droite ... tu es un super coach !!!

Je remercie pour leur amitié, l'ambiance qu'ils ont fait (et font toujours) régner au laboratoire, les 2 Valérie, Fred, Gwen, Fairouz, Catherine, Soso & Tonio, Armelle, Yu, Nadia, Céline, Marion & Martial, Daniela, Dounya, Fouad, Joacio & Marcele, Cyril,

Richard, Jean-Luc. Je remercie également Géraldine, Nathalie et Julien pour les centaines d'analyses qu'ils ont réalisées.

Je souhaite également remercier ceux qui ont pu croiser ma route au laboratoire, je pense particulièrement à Patrick Rousseaux et Claude Bouster (merci pour vos conseils et les discussions du vendredi soir), Christian Gouin (merci pour tes conseils et ton aide lors des déplacements sur les terrains « aurifères »), René Bressat (merci pour votre gentillesse et votre aide dans la préparation des TP), Patrick Germain (merci pour ton soutien et ton écoute dans les petits moments de blues), Daniel Mathurin, Jean-Pierre Bastide, Karim Lounis, Michèle Bideau, Christine de Brauer, Denise Blanc, Gaëlle Ducom, ... et tous les autres.

Mes midis du mercredi étaient occupés par le foot, je voulais remercier mon équipe du CASI FOOT de l'INSA, et particulièrement mes coéquipiers : Stéphane (l'ambassadeur), Joachim (le défenseur intraitable), Erwan (un ch'ti tacle ?), Franck (la pieuvre rêveuse), Jérôme (on va ...), Marco (une ch'tite photo ?), Pascale et Rodica (nos supportrices), ... et tout le reste de l'équipe. On finira par la gagner cette finale !!!

Merci aux « forumeurs » verts d'asse-online.com, pour l'actualité verte et pour tous ces moments de partage. Noir Désir et Mickey 3D nous porteront, les Verts l'emporteront !!!

Un grand MERCI également à nos Amis pour tout ce que vous nous apportez et pour être toujours à nos côtés : MERCI à vous, Lambert (mon témoin et bien plus encore ...) & Marion, Karine (la « témoïne ») & Régis, Le Cam, Bébert, Sofia & Sylvain, Eric, Manue & Benoît, Soso & Yo, Chloé & Oliv, Kikouillou, Papa John, Le Père Galois, Mon Fab Desp & ma petite Fanny, Christelle, Mon Fab & Ma Mimie, Folco & Jess, Mattieu, Ludo & Isa, Virginie, Céline, Christine, mon Mimi, Le Pan, Petit Duc, Pierre, Florence, Cyril, mes cous' Nico & Pal,

Un grand MERCI à ma famille (Maman, Papa, Xavier & Anne-Laure) et à ma belle-famille (Michele, Robert, Christophe & Géraldine, Olivier) pour m'avoir soutenu pendant ces années et pour avoir toujours été très présent et réconfortant.

A Laetitia, tout mon amour ... MERCI pour tes encouragements, pour tout ce que tu as supporté pendant cette Aventure et pour tout ce que tu m'apportes ... l'amour est vraiment la plus belle chose de la vie !!!

Enfin, j'aurai une pensée pour tous ceux, enseignants ou étudiants, qui ont croisé mon chemin pendant ces cinq années à l'INSA de Lyon, et qui m'ont permis d'avancer

Valorisation scientifique des travaux

Ces travaux de recherche ont fait l'objet de :

PUBLICATIONS (revues internationales)

Chatain V., Sanchez F., Bayard R., Moszkowicz P. *Arsenic behavior in mining soil*. J Phys. IV 107:289-292; 2003.

Chatain V., Bayard R., Sanchez F., Moszkowicz P., Gourdon R. *Effect of indigenous bacterial activity on arsenic mobilization under anaerobic conditions*. Environment International 31(2) 221-226; 2005.

Chatain V., Sanchez F., Bayard R., Moszkowicz P., Gourdon R. *Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil*. Journal of hazardous materials; 2005 (sous presse).

COMMUNICATIONS

Chatain V., Sanchez F., Bayard R., Moszkowicz P., Gourdon R. (2001) *Méthodologie d'évaluation de la mobilité potentielle de polluants inorganiques présents dans les sols pollués* - Acte du 4^{ème} Congrès International GRUTTE : « mobilité et traitements des polluants dans l'environnement », Limoges, France, 22 - 23 novembre 2001, pp. 140-144. Communication orale.

Chatain V., Bayard R., Sanchez F., Gourdon R., Moszkowicz P. (2002) *Assessment of the potential mobility of inorganic pollutants in contaminated soils - Application to a mining site contaminated with arsenic* - Proceedings of the 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS), (Halm, D. & Grathwohl, P. editors, Tübingen, Germany), pp. 71-76. ISSN: 0935-4948. Communication orale.

Chatain V., Bayard R., Sanchez F., Moszkowicz P., Gourdon R. (2002) *Caractérisation de la mobilité potentielle de l'arsenic présent dans un sol pollué* - Journée Technique : « L'arsenic et ses impacts environnementaux », Pau, France, Septembre 2002 (APESA Publications), pp. 39-40. Communication par affiche.

Chatain V., Sanchez F., Bayard R., Moszkowicz P. (2003) *Arsenic behavior in a mining soil* - Proceedings of the XII International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET), Grenoble, France, 26-30 May 2003, 4p. Communication orale.

Chatain V., Bayard R., Sanchez F., Gourdon R., Moszkowicz P. (2003) *Biochemical leaching of arsenic in a mining soil under anaerobic conditions* - Proceedings of the 2nd European Bioremediation Conference, Chania (Crete), Greece, 30 June - 5 July 2003, pp. 308-311. Communication par affiche.

RAPPORT

Chatain V., Moszkowicz P. *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques présents dans les sols pollués - 2ème phase*. Rapport RE.CO.R.D. 00.505/2A, Villeurbanne, France : Association RE.CO.RD. (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets), 2002, 62p.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| REMERCIEMENTS | 10 |
| VALORISATION SCIENTIFIQUE DES TRAVAUX | 12 |
| TABLE DES MATIÈRES | 14 |
| LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES ET NOTATIONS UTILISÉS..... | 19 |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS..... | 20 |
| LISTE DES TABLEAUX..... | 22 |
| LISTE DES FIGURES | 24 |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE | 26 |
| I. SITES ET SOLS POLLUÉS : CONTAMINATION PAR DES POLLUANTS INORGANIQUES | 28 |
| I.1. Préambule..... | 29 |
| I.2. Gestion des sites industriels pollués..... | 30 |
| I.2.1. Le point sur quelques définitions | 30 |
| I.2.2. Gestion des sites industriels pollués en France..... | 32 |
| I.2.2.1. Inventaire des sites industriels pollués (Janvier 2004)..... | 33 |
| I.2.2.2. Réglementation française s’appliquant aux sites industriels pollués..... | 35 |
| I.2.2.3. Démarche méthodologique d’évaluation de la pollution | 37 |
| I.2.2.3.1. Diagnostic initial et Evaluation Simplifiée des Risques (ESR)..... | 37 |
| I.2.2.3.2. Diagnostic approfondi et Evaluation Détaillée des Risques (EDR) | 38 |
| I.2.4. Conclusion | 39 |
| I.3. Les Eléments en Traces Minéraux (ETM) dans les sols issus de sites industriels pollués..... | 40 |
| I.3.1. Introduction | 40 |
| I.3.2. Les éléments en traces minéraux..... | 41 |
| I.3.2.1. Généralités | 41 |
| I.3.2.2. Toxicité..... | 42 |
| I.3.3. Principaux constituants du sol et interactions avec les éléments en traces minéraux..... | 43 |
| I.3.3.1. Constituants minéraux et organiques du sol | 44 |
| I.3.3.1.1. Fraction minérale | 44 |
| I.3.3.1.1.1. Argiles | 45 |
| I.3.3.1.1.2. Carbonates | 46 |
| I.3.3.1.1.3. Oxydes et hydroxydes de fer, d’aluminium et de manganèse | 46 |
| I.3.3.1.2. Matière organique du sol | 46 |
| I.3.3.1.3. Complexes argilo-humiques du sol | 47 |
| I.3.4. Principaux mécanismes d’interaction entre les éléments en traces minéraux et le sol..... | 47 |
| I.3.4.1. Adsorption | 48 |
| I.3.4.1.1. Adsorption physique ou physisorption | 48 |
| I.3.4.1.1.1. Adsorption physique non spécifique | 49 |

| | |
|---|-----------|
| I.3.4.1.1.2. Adsorption physique spécifique | 49 |
| I.3.4.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption | 50 |
| I.3.4.2. Complexation | 50 |
| I.3.4.3. Précipitation et co-précipitation | 52 |
| I.3.5. Principaux facteurs influençant la rétention des éléments en traces minéraux | 53 |
| I.3.5.1. Facteurs physico-chimiques | 53 |
| I.3.5.1.1. pH | 53 |
| I.3.5.1.2. Conditions d'oxydo-réduction | 54 |
| I.3.5.1.3. Force ionique | 54 |
| I.3.5.2. Facteurs microbiologiques : effets directs et indirects | 55 |
| I.3.6. Conclusion | 56 |
| I.4. Problématique de l'arsenic dans les sols issus de sites pollués du secteur minier | 57 |
| I.4.1. Introduction | 57 |
| I.4.2. Généralités | 58 |
| I.4.2.1. Propriétés | 58 |
| I.4.2.2. Distribution dans l'environnement | 58 |
| I.4.2.2.1. Sources naturelles | 58 |
| I.4.2.2.2. Sources anthropiques | 60 |
| I.4.2.3. Toxicité | 61 |
| I.4.3. L'arsenic dans le secteur minier | 63 |
| I.4.3.1. Principaux procédés de l'extraction métallurgique des minerais d'or | 64 |
| I.4.3.2. Arsenic : sous-produit et résidu de nombreuses exploitations minières et métallurgiques | 66 |
| I.4.4. Spéciation et mobilité de l'arsenic dans les sols | 66 |
| I.4.4.1. Spéciation de l'arsenic | 66 |
| I.4.4.1.1. Arsenic inorganique | 67 |
| I.4.4.1.2. Arsenic organique | 68 |
| I.4.4.2. Mobilité de l'arsenic inorganique dans les sols | 69 |
| I.4.4.2.1. Principaux mécanismes de rétention de l'arsenic dans les sols | 69 |
| I.4.4.2.1.1. Adsorption | 69 |
| I.4.4.2.1.1.1. Adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse | 69 |
| I.4.4.2.1.1.2. Adsorption sur les argiles | 71 |
| I.4.4.2.1.1.3. Adsorption sur les carbonates de calcium | 71 |
| I.4.4.2.1.1.4. Rôle de la matière organique | 72 |
| I.4.4.2.1.1.5. Rôle des phosphates et autres espèces compétitrices | 72 |
| I.4.4.2.1.2. Précipitation | 73 |
| I.4.4.2.2. Influence des facteurs bio-physico-chimiques sur le comportement de l'arsenic dans les sols | 74 |
| I.4.4.2.2.1. pH | 74 |
| I.4.4.2.2.2. Potentiel d'oxydo-réduction | 74 |
| I.4.4.2.2.3. Activité microbienne | 75 |
| I.4.4.2.2.3.1. Réduction bactérienne de l'arsenic | 76 |
| I.4.4.2.2.3.2. Oxydation bactérienne de l'arsenic | 76 |
| I.4.4.2.2.3.3. Désorption bactérienne de l'arsenic | 76 |
| I.4.5. Conclusion | 78 |
| II. EVALUATION EXPÉRIMENTALE DE LA MOBILISATION POTENTIELLE DE L'ARSENIC ET D'AUTRES CONSTITUANTS INORGANIQUES PRÉSENTS DANS LES ÉCHANTILLONS DE SOLS SÉLECTIONNÉS | 80 |
| II.1. Préambule | 81 |
| II.2. Matériels et méthodes | 84 |
| II.2.1. Origine, échantillonnage et caractérisation physico-chimique des échantillons de sols sélectionnés (S6 et S6n) | 84 |
| II.2.1.1. Prélèvement, échantillonnages et conservation des échantillons | 84 |
| II.2.1.1.1. Prélèvement et échantillonnage primaire | 84 |
| II.2.1.1.2. Échantillonnage secondaire et conservation des échantillons | 85 |

| | |
|--|------------|
| II.2.1.2. Caractérisation physico-chimique du sol et de sa pollution | 85 |
| II.2.1.2.1. Humidité résiduelle des échantillons de sol..... | 85 |
| II.2.1.2.2. Mesures électrochimiques | 85 |
| II.2.1.2.3. Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) | 86 |
| II.2.1.2.4. Détermination de la matière organique | 87 |
| II.2.1.2.4.1. Perte au feu..... | 87 |
| II.2.1.2.4.2. Carbone et matières organiques | 87 |
| II.2.1.2.4.3. Azote organique et rapport carbone organique sur azote total..... | 87 |
| II.2.1.2.5. Détermination de la répartition granulométrique des sols | 87 |
| II.2.1.2.6. Analyse multiélémentaire du sol et de sa pollution..... | 88 |
| II.2.1.2.6.1. Méthodes d'extraction et analyses | 88 |
| II.2.1.2.6.1.1. Fusion alcaline | 88 |
| II.2.1.2.6.1.2. Mise en solution par attaques acides | 89 |
| II.2.1.2.6.2. Dosage du soufre total..... | 89 |
| II.2.1.2.7. Analyse minéralogique..... | 89 |
| II.2.1.2.7.1. Diffraction des rayons X | 90 |
| II.2.1.2.7.2. Microscopie électronique à balayage | 90 |
| II.2.1.2.8. Analyses quantitatives dans les solutions..... | 91 |
| II.2.1.2.8.1. Dosage des métaux, des alcalins et alcalino-terreux (traces ou éléments majeurs en solution) et de l'arsenic total..... | 91 |
| II.2.1.2.8.2. Dosage des anions..... | 92 |
| II.2.1.2.8.3. Spéciation chimique de l'arsenic en solution..... | 92 |
| II.2.2. Procédure méthodologique d'évaluation de la mobilité potentielle d'éléments inorganiques dans les sols pollués de sites industriels..... | 93 |
| II.2.2.1. Test de lixiviation NF X 31-210 | 93 |
| II.2.2.2. Test de percolation en colonne CEN/TC292/WG6 | 93 |
| II.2.2.3. Caractérisation qualitative des différentes formes de fixation des espèces inorganiques étudiées dans un sol selon un protocole d'extractions séquentielles..... | 94 |
| II.2.2.3.1. Principe et objectif..... | 94 |
| II.2.2.3.2. Mode opératoire..... | 94 |
| II.2.2.4. Détermination quantitative des fractions soluble, mobile et mobilisable pour chaque élément inorganique considéré..... | 97 |
| II.2.2.4.1. Principe et objectif..... | 97 |
| II.2.2.4.2. Mode opératoire..... | 98 |
| II.2.2.4.2.1. Extractions simples à l'eau déminéralisée et au chlorure de calcium | 98 |
| II.2.2.4.2.2. Extraction simple à l'EDTA à pH 7,5 | 99 |
| II.2.2.4.2.2.1. Titration préliminaire | 99 |
| II.2.2.4.2.2.2. Procédure..... | 99 |
| II.2.2.5. Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques | 100 |
| II.2.2.5.1. Principe et objectif..... | 100 |
| II.2.2.5.2. Mode opératoire..... | 100 |
| II.2.2.5.2.1. Titration préliminaire | 101 |
| II.2.2.5.2.2. Procédure d'évaluation de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques | 101 |
| II.2.2.6. Etude de la dynamique de mobilisation en absence de convection..... | 102 |
| II.2.2.6.1. Principe et objectif..... | 102 |
| II.2.2.6.2. Mode opératoire..... | 102 |
| II.2.2.6.3. Exploitation des résultats : détermination de la nature du mécanisme contrôlant les transferts de matière..... | 104 |
| II.3. Résultats et discussion | 107 |
| II.3.1. Caractérisation physico-chimique préliminaire des échantillons de sols sélectionnés..... | 107 |
| II.3.1.1. Paramètres physico-chimiques globaux | 107 |
| II.3.1.2. Détermination de la texture des sols par analyse granulométrique | 108 |
| II.3.1.3. Analyse minérale multiélémentaire..... | 109 |
| II.3.1.4. Eléments préliminaires d'analyse minéralogique..... | 111 |
| II.3.1.4.1. D.R.X. | 111 |
| II.3.1.4.2. M.E.B. | 112 |
| II.3.1.5. Discussion et conclusion | 114 |

| | |
|---|------------|
| II.3.2. Procédure méthodologique d'évaluation de la mobilité potentielle des éléments inorganiques majeurs | 115 |
| II.3.2.1. Test de lixiviation NF X31-210 | 115 |
| II.3.2.2. Test de percolation en colonne CEN/TC292/WG6 | 116 |
| II.3.2.3. Fractionnement opérationnel des éléments inorganiques présents dans un sol pollué selon une procédure d'extractions séquentielles | 118 |
| II.3.2.4. Détermination quantitative des fractions soluble, mobile et mobilisable | 120 |
| II.3.2.5. Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sols S6 et S6n et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques étudiées | 124 |
| II.3.2.5.1. Capacité de neutralisation acido-basique | 124 |
| II.3.2.5.2. Influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques étudiées | 125 |
| II.3.2.6. Caractérisation de la dynamique de mobilisation en absence de convection (CGLT) | 128 |
| II.3.2.6.1. Mise en œuvre expérimentale | 128 |
| II.3.2.6.2. Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats | 129 |
| II.3.2.6.3. Teneurs en éléments lixiviés et cinétique de mobilisation | 130 |
| II.3.2.6.4. Représentation des émissions et des flux de polluants | 130 |
| II.3.2.6.5. Conclusion | 131 |
| II.4. Conclusion..... | 133 |
| | |
| III. ETUDE DE L'INFLUENCE DE FACTEURS BIO-PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA MOBILISATION POTENTIELLE DE L'ARSENIC | 134 |
| | |
| III.1. Préambule..... | 135 |
| | |
| III.2. Matériels et méthodes..... | 136 |
| III.2.1. « Fractionnement opérationnel » de l'arsenic dans les sols d'études, selon des procédures d'extractions séquentielles spécifiques..... | 136 |
| III.2.2. Extractions simples complémentaires, en vue d'une vérification de la sorption de l'arsenic sur les (oxy)hydroxydes de fer | 139 |
| III.2.2.1. Principe et objectif..... | 139 |
| III.2.2.2. Mode opératoire..... | 139 |
| III.2.3. Influence de conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, sur la mobilité potentielle de l'arsenic | 140 |
| III.2.3.1. Effets de conditions réductrices induites chimiquement sur la mobilité potentielle de l'arsenic | 140 |
| III.2.3.1.1. Principe et objectifs | 140 |
| III.2.3.1.2. Mode opératoire..... | 141 |
| III.2.3.2. Effet de l'activité bactérienne endogène sur la mobilisation de l'arsenic en conditions anaérobies..... | 142 |
| III.2.3.2.1. Principe et objectif..... | 142 |
| III.2.3.2.2. Mode opératoire..... | 143 |
| | |
| III.3. Résultats et discussion..... | 145 |
| III.3.1. « Fractionnement opérationnel » de l'arsenic dans les sols d'études, selon des procédures d'extractions séquentielles spécifiques..... | 145 |
| III.3.2. Extractions simples complémentaires en batch, en vue d'une vérification de la sorption de l'arsenic sur les (oxy)hydroxydes de fer..... | 148 |
| III.3.3. Influence de conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, sur la mobilité potentielle de l'arsenic | 150 |
| III.3.3.1. Effets de conditions réductrices induites chimiquement sur la mobilité potentielle de l'arsenic | 150 |
| III.3.3.1.1. Effet de l'ajout de différentes concentrations d'ascorbate de sodium | 150 |
| III.3.3.1.2. Influence de variations de pH en présence d'une concentration constante d'ascorbate de sodium | 153 |
| III.3.3.1.3. Effet de l'ajout de différentes concentrations de borohydrure de sodium..... | 154 |
| III.3.3.1.4. Influence de variations de pH en présence d'une concentration constante de borohydrure de sodium..... | 156 |
| III.3.3.1.5. Conclusion..... | 158 |

| | |
|--|------------|
| III.3.3.2. Effet de l'activité bactérienne endogène sur la mobilisation de l'arsenic en conditions anaérobies | 158 |
| III.4. Conclusion | 162 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE | 164 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 167 |
| ANNEXES..... | 183 |
| Annexe 1 : Identification des dangers des éléments traces pour la santé animale et humaine (H : homme; A : Animal. *Seulement pour la voie respiratoire) (d'après Bourrelier & Berthelin, 1998) | 184 |
| Annexe 2 : Limites de détections et précisions des mesures sur solides en ICP-MS et ICP-AES.... | 185 |
| Annexe 3 : Diffractogramme sur un échantillon des sols S6 et S6n, de granulométrie comprise entre 0 et 2 mm..... | 186 |
| Annexe 4 : Cartographie X élémentaire sur des échantillons de différentes granulométries du sol S6 | 187 |

Liste des principaux symboles et notations utilisés

| Notation | Définition | Dimension |
|-------------------------------|--|-----------|
| A | Aire du lit granulaire | L^2 |
| C | Concentration volumique | M/L^3 |
| C_o | Concentration volumique disponible | M/L^3 |
| C_m | Concentration massique disponible | M/M |
| d | Densité sèche du matériau | M/L^3 |
| D (ou D_{mol}) | Coefficient de diffusion | L^2/T |
| d_{hkl} | Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, | L |
| D_{obs} | Coefficient de diffusion observé | L^2/T |
| E_i | Emission mesurée par intervalle de temps | M/L^2 |
| Eh (ou pe) | Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel de l'électron libre | |
| g | Accélération de la gravité | L/T^2 |
| h | Hauteur du lit granulaire | L |
| H_i | Taux d'Humidité initiale | $\%$ |
| H_r | Taux d'humidité relative (teneur massique en eau) | $\%$ |
| H_{sat} | Taux d'humidité à saturation | $\%$ |
| I | Force ionique | M/L^3 |
| J (ou J_n) | Flux de matière transportée par unité de surface | M/L^2T |
| K_S | Produit de solubilité | |
| L/S | Ratio liquide / solide | L^3/M |
| L/s | Ratio liquide / surface d'échange | L^3/L^2 |
| m | Masse cumulée de soluté lixivié ou émission | M |
| M_{sat} | Masse de sol saturé mise en œuvre | M |
| M_{sol} | Masse de sol humide mise en œuvre | M |
| pH | Potentiel hydrogène | |
| r | Rayon de la particule | L |
| t | Temps de contact | T |
| t_i | Temps de contact sur la période i | T |
| T_i | Temps moyen sur une période i | T |
| V | Volume d'eau total | L^3 |
| V_{initial} | Volume d'eau déminéralisée initial | L^3 |
| λ | Longueur d'onde du rayonnement X | L |
| θ | Angle de diffraction | |
| η | Viscosité de la phase liquide | M/LT |
| ρ_p | Densité de la particule | M/L^3 |
| ρ_l | Densité de fluide | M/L^3 |

Liste des abréviations

| Notation | Définition |
|-----------------|--|
| ADEME | Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie |
| AFNOR | Agence Française de NORmalisation |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| As (III) | Arsénites |
| As (III) | Arséniates |
| BCR | Bureau Communautaire des Références |
| BRGM | Bureau de Recherches Géologiques et Minières |
| CCA | Cuivre Chrome Arsenic |
| CEC | Capacité d'Echange Cationique |
| CECM | Centre d'Etudes et de Caractérisations Microstructurales |
| CEE | department of Civil and Environmental Engineering |
| CEN | Comité Européen de Normalisation |
| CEREGE | Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement |
| CGLT | Compact Granular Leach Test |
| DMA | DiMéthylArsinique |
| DRX | Diffraction des Rayons X |
| DSMA | DiSodium MéthaneArsonate |
| EDR | Evaluation Détaillée des Risques |
| EDTA | Ethylène Diamine Tétraacétique Acide |
| ENH | Electrode Normale à Hydrogène |
| ESR | Evaluation Simplifiée des Risques |
| ETM | Eléments en Traces Minéraux |
| EDS | Energy Dispersive Spectrum |
| FASP | Forum Actualités Sites Pollués (http://www.fasp.info) |
| HPLC | High-Performance Liquid Chromatography |
| IAS | Ions Adsorbés Spécifiquement |
| ISO | International Organization for Standardization |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| ICP-AES | Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Spectrométrie d'émission atomique à plasma d'induction) |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse à plasma d'induction) |
| IDP | Ions Déterminant le Potentiel |
| INERIS | Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques |
| INRA | Institut Nationale de la Recherche Agronomique |
| IRSN | Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| LAEPSI | Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels |
| LD | Limite de détection |
| MATE | Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement |
| MEB | Microscopie Electronique à Balayage |
| MSMA | MonoSodium MéthaneArsonate |
| PF | Perte au Feu |
| POLDEN | Pollution, Déchets, Environnement |
| pcn | point de charge nulle |
| pcz | point de charge zéro |
| ppm | parties par million (mg.L ⁻¹ ou mg.kg ⁻¹) |

| | |
|---------------|---|
| RECORD | REseau de COopération et de Recherche sur les Déchets |
| rpm | rotations par minute |
| SARM | Service d'Analyse des Roches et Minéraux |
| S6 | Sol S6 |
| S6n | Sol S6n |
| TGAP | Taxe Générale sur les Activités Polluantes |
| US EPA | United States Environmental Protection Agency |
| VCI | Valeurs de Constat d'Impact |
| VDSS | Valeurs de Définition de Source-Sol |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1 : Valeurs guides néerlandaises établies pour un sol standard (10 % de matières organiques, 25 % d'argiles) (d'après Ministry of Housing, 1994)..... | 33 |
| Tableau 2 : Répartition géographique des sites pollués recensés en France en Janvier 2004 (d'après http://www.environnement.gouv.fr)..... | 34 |
| Tableau 3 : Les 10 polluants majoritaires des sites pollués répertoriés par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable en Janvier 2004 (d'après http://www.environnement.gouv.fr)..... | 34 |
| Tableau 4 : VDSS et VCI de quelques polluants inorganiques (d'après MATE, 2002)..... | 38 |
| Tableau 5 : Classification en fonction de l'affinité des ions métalliques pour différents ligands (d'après Nieboer & Richardson, 1980)..... | 41 |
| Tableau 6 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'élément arsenic (d'après Laperche <i>et al.</i> , 2003)..... | 58 |
| Tableau 7 : Contenus en arsenic dans la lithosphère ainsi que dans les sols et sédiments (d'après Fengxiang <i>et al.</i> , 2003)..... | 59 |
| Tableau 8 : Principaux minéraux arséniés dans l'environnement (d'après O'Neill, 1995; Matera, 2001; Smedley & Kinniburgh, 2002; Laperche <i>et al.</i> , 2003)..... | 60 |
| Tableau 9 : Principales utilisations modernes des composés arséniés (d'après Nriagu & Azcue, 1990)..... | 61 |
| Tableau 10 : Constantes de dissociation des acides phosphorique et arsénique (d'après O'Neill, 1995)..... | 73 |
| Tableau 11 : Protocole d'extractions séquentielles adapté de Tessier <i>et al.</i> (1979)..... | 96 |
| Tableau 12 : Protocole d'extractions séquentielles adapté du BCR (d'après Ure <i>et al.</i> , 1993; Quevauviller, 1994; Quevauviller <i>et al.</i> , 1998)..... | 97 |
| Tableau 13 : Estimation des volumes (mL) de base et d'EDTA (0,05 mol.L ⁻¹) à ajouter pour 8 g de sol sec S6 dont l'humidité résiduelle est de 0,08 mL.g ⁻¹ sol sec..... | 100 |
| Tableau 14 : Principaux paramètres utilisés pour la mise en œuvre du CGLT..... | 104 |
| Tableau 15 : Principaux paramètres physico-chimiques des sols S6 et S6n..... | 107 |
| Tableau 16 : Répartition granulométrique en 6 fractions des sols S6 et S6n avant et après décarbonatation..... | 109 |
| Tableau 17 : Analyse minérale multiélémentaire des sols S6 et S6n..... | 110 |
| Tableau 18 : Abondance relative des phases cristallisées observées par D.R.X. dans la fraction brute (0 à 2 mm) des sols S6 et S6n..... | 112 |
| Tableau 19 : Caractérisation initiale du sol S6 - Essai de lixiviation selon la procédure normalisée NF X 31-210 (d'après ADEME, 2003)..... | 116 |
| Tableau 20 : Caractérisation initiale du sol S6 - Essai de percolation en colonne (d'après, ADEME, 2003)..... | 117 |
| Tableau 21 : Extractions simples sur les sols S6 et S6n : teneurs extraites en mg.L ⁻¹ et principales caractéristiques chimiques (temps de contact : 48 h)..... | 121 |
| Tableau 22 : Paramètres utilisés lors de la mise en œuvre du CGLT - Sol S6..... | 128 |
| Tableau 23 : Protocole d'extractions séquentielles (sur la base des travaux de Tessier <i>et al.</i> , 1979 et Shuman, 1985; modifié par Matera, 2001)..... | 137 |
| Tableau 24 : Protocole d'extractions séquentielles (sur la base des travaux de Zeien et Brümmer, 1989; modifié par Wenzel <i>et al.</i> , 2001)..... | 138 |
| Tableau 25 : Composition des erlenmeyers utilisés dans les différents essais de biolixiviation anaérobie..... | 144 |
| Tableau 26 : Comparaison des teneurs extraites au NaOH (1 mol.L ⁻¹) et à l'eau déminéralisée et principales caractéristiques chimiques des solutions des sols S6 et S6n (ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 h)..... | 148 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 27 : Extraction simple au K_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sur les sols S6 et S6n : teneurs en solution et principales caractéristiques chimiques (ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 h)..... | 149 |
| Tableau 28 : Teneurs finales en solution des éléments étudiés et principales caractéristiques chimiques des solutions de sol dans les différents essais, après 84 jours de biolixiviation anaérobie (ratio L/S : 10 mL/g, température : $30\pm 2^\circ\text{C}$, Conc. en mg.L^{-1} et (% extrait du contenu total initial)). | 159 |

Liste des figures

| | |
|--|-----|
| Figure 1 : Le sol multiphasique et ses principaux constituants de la phase solide (d'après Yong <i>et al.</i> , 1992)..... | 44 |
| Figure 2 : Schéma de la double couche de Gouy-Stern (d'après Duchaufour, 1997). | 49 |
| Figure 3 : Représentation schématique des propriétés de surface des oxydes de fer en fonction du pH (d'après Herbillon, 1994)..... | 51 |
| Figure 4 : Spéciation et mobilité des éléments en traces minéraux (d'après Bourg, 1988).. | 56 |
| Figure 5 : Principales étapes du traitement d'un minerai d'or sulfuré et arsénié, comportant une extraction hydrométallurgique (cyanuration et adsorption sur charbon actif) (schéma modifié d'après Michel, 1985). | 64 |
| Figure 6 : Diagramme Eh-pH pour les espèces aqueuses d'arsenic du système As-O ₂ -H ₂ O à 25°C et une pression totale de 1 bar (Encadrées en gris clair : espèces d'As (V) ; et encadrées en noir : espèces d'As (III) (d'après Brookins, 1988; Smedley & Kinniburgh, 2002)..... | 68 |
| Figure 7 : Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans les sols (d'après Bhumbla & Keefer, 1994; Laperche <i>et al.</i> , 2003). | 79 |
| Figure 8 : Principales étapes de la démarche expérimentale (d'après Chatain & Moszkowicz, 2002). | 82 |
| Figure 9 : Prélèvement et criblage du sol S6n..... | 85 |
| Figure 10 : Réacteur utilisé pour la réalisation du test CGLT. | 102 |
| Figure 11 : Courbe granulométrique des sol S6 a) et S6n b) après décarbonatation..... | 109 |
| Figure 12 : Positionnement des sols pollués S6 et S6n par rapport aux valeurs de définition de source-sol (VDSS). | 111 |
| Figure 13 : Cartographie X d'un échantillon de la fraction de 0 à 2 mm du sol S6 (X 200). | 113 |
| Figure 14 : Répartition des éléments : As, Fe, Al, Cu et Zn, dans les différentes fractions, spécifiques au protocole adapté de Tessier <i>et al.</i> (1979), des sols bruts S6 et S6n. | 118 |
| Figure 15 : Répartition des éléments : As, Fe, Al, Cu et Zn, dans les différentes fractions, spécifiques au protocole adapté du BCR, des sols bruts S6 et S6n. | 119 |
| Figure 16 : Extractions simples sur S6 et S6n : teneurs extraites en mg.kg ⁻¹ de sol sec. | 122 |
| Figure 17 : Extractions simples sur S6 et S6n : teneurs extraites en % du contenu total. | 122 |
| Figure 18 : Courbe de Capacité de Neutralisation Acido-basique des sols S6 et S6n (Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C)..... | 124 |
| Figure 19 : Solubilisation des espèces en fonction du pH (en % du contenu total) - Sols S6 et S6n (Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C).... | 125 |
| Figure 20 : Solubilisation de l'arsenic en fonction du pH - Sols S6 et S6n (LD : Limite de Détection, Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C). | 126 |
| Figure 21 : Solubilisation du fer en fonction du pH - Sols S6 et S6n (LD : Limite de Détection, Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C). | 126 |
| Figure 22 : Solubilisation du cuivre en fonction du pH - Sols S6 et S6n (LD : Limite de Détection, Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C). | 127 |
| Figure 23 : Evolution des conditions de A) pH, de B) Eh et de C) conductivité, des lixiviats du CGLT pendant 130 jours à 20±2°C - Sol S6..... | 129 |
| Figure 24 : Quantités cumulées lixiviées pendant 130 jours, exprimées en A) % du contenu total, et B) mg.kg ⁻¹ de sol sec – Sol S6..... | 130 |
| Figure 25 : Emissions cumulées (mg.m ⁻²) – Sol S6..... | 131 |
| Figure 26 : Emissions cumulées d'arsenic – Sol S6. | 131 |

| | |
|---|-----|
| Figure 27 : Répartition de l'As, du Fe, et de l'Al (en % du contenu total) dans les différentes fractions du protocole d'extractions séquentielles (adapté de Tessier <i>et al.</i> , 1979 et Shuman, 1985, modifié par Matera, 2001) dans les sols S6 et S6n. | 146 |
| Figure 28 : Répartition de l'As, du Fe, et de l'Al (en % du contenu total) dans les différentes fractions du protocole d'extractions séquentielles (adapté de Zeien et Brümmer (1989) et modifié par Wenzel <i>et al.</i> (2001)) dans les sols S6 et S6n. | 147 |
| Figure 29 : Effet de l'ajout d'ascorbate de sodium (●) sur A) le pH, et B) le Eh, de la solution de sol S6. Les valeurs de pH et de Eh dans les conditions dites « naturelles » sont indiquées (□). | 151 |
| Figure 30 : Effet de l'ajout d'ascorbate de sodium (●) sur la solubilisation A) de l'arsenic, et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (□). | 152 |
| Figure 31 : Influence de variations de pH en présence de solutions d'ascorbate de sodium à (●) 0,025 mol.L ⁻¹ et à (○) 0,046 mol.L ⁻¹ sur la solubilisation de A) l'arsenic et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (□). | 153 |
| Figure 32 : Effet de l'ajout de borohydrure de sodium (▲) sur A) le pH, et B) le Eh, de la solution de sol S6. Les valeurs de pH et de Eh dans les conditions dites « naturelles » sont indiquées (□). | 155 |
| Figure 33 : Effet de l'ajout de borohydrure de sodium (▲) sur la solubilisation A) de l'arsenic, et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (□). | 156 |
| Figure 34 : Influence de variations de pH en présence d'une solution de borohydrure de sodium à (▲) 0,046 mol.L ⁻¹ sur la solubilisation de A) l'arsenic, et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (□). | 157 |
| Figure 35 : Evolution des conditions de A) pH, et de B) Eh, de la solution de sol S6 au cours des trois mois d'incubation à 30±2°C en conditions anaérobies. | 159 |
| Figure 36 : Concentrations A) de l'arsenic, et B) du fer, en solution au cours des trois mois d'incubation à 30±2°C en conditions anaérobies (LD : Limite de Détection, ratio L/S : 10 mL/g) – Sol S6. | 160 |

Introduction générale

Les métaux et métalloïdes sont présents naturellement dans les sols. Le développement de l'activité industrielle (exploitations minières, industries métallurgiques et chimiques) et de l'activité agricole (pesticides, engrais, ...) depuis le siècle dernier a entraîné des apports parfois intensifs de ces éléments qui deviennent des polluants pour l'environnement. Même à faibles concentrations, ils peuvent constituer un sérieux problème de santé publique du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif.

L'arsenic est l'un des métalloïdes ubiquistes que l'on trouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants. C'est un oligo-élément essentiel à la vie, dont les besoins pour l'homme ont été estimés entre 10 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ (Jacotot & Le Parco, 1999). Mais du fait de son utilisation directe dans bon nombre d'industries (sidérurgie - fonderie, tannerie, traitement du bois, ...), ou de sa présence dans la roche mère ainsi que les stériles d'exploitations minières, des problèmes d'accumulation de cet élément apparaissent et peuvent conduire à la pollution des sols, des sous-sols, des eaux superficielles et souterraines, où sa concentration peut parfois dépasser la norme actuellement en vigueur pour l'eau potable de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (selon le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001).

Le recensement des sites pollués en France au début des années 1990 a dressé l'état du risque environnemental lié aux transferts potentiels des polluants dans les sols. Le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) ont proposé une première méthodologie simplifiée d'évaluation de ce risque environnemental, en soulignant la nécessité d'une évaluation plus approfondie pour les sites à plus haut risque (MATE, 2000). Mais ces méthodologies expérimentales ne permettent pas d'obtenir une évaluation précise du risque de mobilisation des polluants contenus dans un sol pollué. Dans ce contexte, Le LAEPSI¹ (INSA de Lyon) développe des études pour l'évaluation du risque d'impact environnemental des déchets stabilisés et des polluants présents dans les sols pollués.

Initiés par la Thèse de Doctorat de Claire Blanchard soutenue en 2000 et par un programme de recherche contractuel « sols et sites pollués » liant l'association RECORD² et le LAEPSI, les travaux visent la caractérisation de la mobilité potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère. Il s'agit, du fait du rôle d'« *accumulateurs* » des sols contaminés au regard des pollutions inorganiques, d'évaluer quelles conditions environnementales bio-physico-chimiques sont susceptibles d'induire un fonctionnement de ces systèmes, comme « *sources émettrices* » de contaminants principalement par le biais de l'eau. La partie expérimentale a été effectuée au

¹ Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels, CNRS-FRE 2544, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Bât. S. Carnot, 7, rue de la Physique, 69621 Villeurbanne Cédex, France

² REseau de COopération et de Recherche sur les Déchets, Bât. CEI, 27, bd. du 11 novembre 1918, B.P. 2132, 69603 Villeurbanne Cédex, France

LAEPSI en collaboration avec le CEE³ de Vanderbilt University (Nashville, TN, USA) dans le cadre d'un programme EURODOC de la région Rhône-Alpes.

Le mémoire de Thèse se compose de trois parties :

La Partie I, après quelques rappels terminologiques, présente tout d'abord la gestion des sites industriels pollués (inventaire, législation, diagnostic et évaluation), puis traite des sols contaminés par des espèces inorganiques avant de se focaliser plus en détail sur l'arsenic présent dans les sols issus d'anciennes exploitations minières.

La Partie II est consacrée à une évaluation du « *potentiel* » de mobilisation de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les échantillons des deux sols sélectionnés, issus d'un même site minier aurifère. Une caractérisation préliminaire (principales caractéristiques physico-chimiques, teneurs initiales en métaux, analyses minéralogiques en vue de la détermination des phases porteuses de l'arsenic, ...) des échantillons de sols sélectionnés a tout d'abord été conduite. Puis une procédure méthodologique (basée sur l'utilisation de tests de lixiviation), développée par Blanchard (2000), a été adaptée et mise en œuvre dans l'objectif de caractériser les paramètres nécessaires à cette évaluation.

La partie III vise en une étude de l'influence de facteurs bio-physico-chimiques sur la mobilisation potentielle de l'arsenic. Les conditions de pH et d'oxydo-réduction de la solution de sol gouvernent en effet l'état d'oxydation de l'arsenic et, par conséquent, influent fortement sur sa mobilisation (Masscheleyn *et al.*, 1991). L'étude de l'influence du pH en conditions oxydantes (air ambiant) est une des étapes de la procédure méthodologique. Il a donc semblé utile de mettre en œuvre d'autres tests de lixiviation permettant d'appréhender l'influence de conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, sur la mobilisation potentielle de l'arsenic.

³ department of Civil and Environmental Engineering, Vanderbilt University, Station B-35 1831, Nashville, TN, USA 37235

I. Sites et sols pollués : contamination par des polluants inorganiques

I.1. Préambule

Par l'émergence de textes réglementaires (principe « *pollueur-payeur* », loi sur l'eau, objectifs de réhabilitation des sites industriels, principe de précaution, etc.), la gestion des sites industriels pollués constitue aujourd'hui un enjeu important. Cette prise de conscience de l'importance en nombre, en surface et en diversité, des sites contaminés est relativement récente en France, comparativement à d'autres pays industrialisés, tels que l'Allemagne, les Pays-Bas ou les Etats-Unis par exemple, qui dès le début des années 1980 ont fait de cette problématique un véritable objet de politique nationale (Lecomte, 1998; Venditti, 1998).

Comme décrite sur le site internet du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (<http://www.environnement.gouv.fr>), la gestion française des sites industriels pollués est effectuée dans le cadre de la législation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement. Elle part du principe que ce n'est pas tant la présence de polluants dans les sols qui est problématique, mais le fait que cette pollution est potentiellement mobilisable et donc susceptible d'affecter l'environnement ou une population exposée. Construite sur le passé et l'héritage d'un développement industriel exponentiel de plus de deux siècles aux conséquences environnementales souvent désastreuses, cette politique est fondée sur la définition du traitement d'un site pollué, selon son impact potentiel sur l'homme et l'environnement, et de l'usage auquel il est destiné.

La problématique des sites pollués ne se limite ainsi pas seulement à une dimension locale concernant la dégradation du sol et des ressources en eau, mais s'évalue au regard des risques sanitaires et environnementaux qu'ils représentent, ainsi que sur le handicap qu'ils constituent pour le développement territorial. En effet, l'eau et le sol d'un site pollué ne peuvent plus être utilisés aux fins qui leur sont habituelles telles que l'irrigation, l'abreuvement, la potabilisation pour l'eau, l'agriculture, l'élevage, le support de l'habitat ou de l'activité industrielle. En interdisant tous les usages, le site pollué délimite une aire non appropriable, une zone à l'abandon (Blanc, 1999).

Dans cette partie composée de trois chapitres, nous aborderons ainsi tout d'abord la gestion des sites industriels pollués (inventaire, législation, diagnostic et évaluation), puis nous évoquerons le cas des sols contaminés par des espèces inorganiques avant de nous focaliser plus en détails sur l'arsenic présent dans les sols issus d'anciennes exploitations minières.

I.2. Gestion des sites industriels pollués

I.2.1. Le point sur quelques définitions

Tout d'abord, il paraît utile de préciser quelques définitions. Ces précisions générales proviennent pour la plupart d'un glossaire mis en place sur un site internet nommé : « Forum Actualités Sites Pollués » (<http://www.fasp.info>), conçu à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (<http://www.environnement.gouv.fr>), en collaboration avec l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) et l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire).

Site : « ensemble du secteur géographique sur lequel une pollution de l'environnement est susceptible d'être rencontrée du fait des anciennes activités pratiquées » (<http://www.fasp.info>). Le sol est donc inclus dans le site, les éléments physiques artificiels, (aménagements ou équipements réalisés par l'homme) ou naturels (eaux superficielles ou souterraines, végétation, faune) pouvant s'y ajouter.

Site industriel : « secteur géographique correspondant à l'emprise industrielle (limites de propriété) » (<http://www.fasp.info>).

Site pollué : selon le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, un site pollué est un « site présentant un risque pérenne, réel ou potentiel, pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution de l'un ou l'autre des milieux, résultant de l'activité actuelle ou ancienne » (Razafindratandra & Sévêque, 1998; <http://www.environnement.gouv.fr>; <http://www.fasp.info>).

Quant au Sénat, il définit un site pollué comme un « site qui, du fait d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltration de substances polluantes, présente une pollution susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou l'environnement » (<http://www.senat.fr>).

Selon Lecomte (1998), un site contaminé peut être défini comme « un espace où se sont exercées ou s'exercent des activités de production, de transformation, de transport, de service, ... et qui, du fait de négligence, de défaut de conception ou de maintenance, conduit à l'apparition de dommages et risques immédiats ou différés pour les usagers, les riverains actuels ou futurs et l'environnement ».

On remarque ainsi que ces notions de **contaminant** et de **polluant** sont très proches. Elles sont d'ailleurs employées dans la majorité des textes avec la même signification (Bourrelier & Berthelin, 1998; Rivière, 1998).

Selon Venditti (1998), contrairement au terme contaminant, le terme générique polluant implique que ces éléments chimiques sont susceptibles d'entraîner à faible ou à forte concentration, des phénomènes de toxicité sur les organismes vivants.

Pour Moriarty (1999), un polluant est une « substance qui se retrouve dans l'environnement, au moins en partie comme le résultat des activités humaines et qui a un

effet nocif sur les organismes vivants ». Sur le site internet (<http://www.fasp.info>), la définition suivante de polluant est donnée : « *produit, substance ou composé chimique responsable d'une pollution. On distingue les polluants primaires, rejetés directement dans le milieu naturel, des polluants secondaires qui proviennent de réactions sur les premiers, ou entre eux* ».

Concernant le contaminant, Ramade (1993) le définit comme un « *polluant présent à des quantités décelables dans l'environnement ou dans un organisme* ».

Le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable définit la **pollution** comme « *l'introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances, de préparations, de chaleur ou de bruit dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer :*

- *un danger pour la santé de l'homme,*
- *des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels,*
- *une entrave à un usage légitime de l'environnement* » (<http://www.fasp.info> et <http://www.environnement.gouv.fr>).

Quant à Bourrelier et Berthelin (1998), ils qualifient la pollution de « *contamination qui a pour conséquence une perturbation du milieu ou de l'usage qui en est fait habituellement* » et la **contamination** « *d'apports d'éléments issus de l'extérieur du site qui a pour conséquence une élévation de leur teneur originelle* », sans indication des conséquences que pourraient avoir cette élévation sur le comportement des organismes vivants qui utilisent le site (Venditti, 1998). Sur le site internet (<http://www.fasp.info>), la contamination est définie comme « *la présence anormale d'une substance, de micro-organismes dans un milieu, un objet, ou un être vivant. La notion de contamination est appliquée historiquement et dans l'ordre aux micro-organismes, puis aux substances radioactives* ».

Sol : il peut être défini comme « *la couche supérieure de la croûte terrestre composée de matière minérale, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes* », selon le projet de norme internationale ISO/TC 190 sur la qualité des sols (Bourrelier & Berthelin, 1998).

Le sol constitue une matrice hétérogène, complexe et multiphasique : il existe des échanges dynamiques de matière et d'énergie entre les trois principaux compartiments macroscopiques du sol, solide, liquide et gazeux, qui lui donnent ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques (Razafindratandra & Sévêque, 1998).

Il est important de souligner que « *dans le contexte de la protection du sol, il faut prêter attention au sol superficiel, au sous-sol et aux couches plus profondes, et aux gîtes minéraux associés à l'eau souterraine. Il faut aussi faire attention aux matériaux d'origine anthropique introduits dans ou sur le sol, comme les déchets domestiques ou industriels, les boues, les boues de curage de cours d'eau et les résidus miniers. Ceux-ci sont importants, parce qu'ils peuvent influencer certaines fonctions du sol et constituer une source de substances dangereuses pour le sol et affecter les sols naturels voisins. Les processus pédologiques peuvent, en temps et lieu, intervenir dans ces matériaux anthropiques de la même manière que dans la roche mère naturelle et les dépôts de surface* » (<http://www.fasp.info>).

Il convient également de définir d'autres notions associées aux pollutions des sols et souvent employées avec la même signification telles que danger et risque.

Danger : la notion de danger est liée à la : « *situation ou possibilité pour une substance, du fait de ses caractéristiques ou propriétés intrinsèques, de provoquer des dommages aux personnes, aux biens, à l'environnement* » (<http://www.fasp.info>).

Risque : il a été défini lors d'une consultation mixte d'experts FAO/OMS (1995) comme la « *probabilité d'un effet néfaste et de l'importance d'un tel effet résultant de la présence d'un danger* » (Bourrelier & Berthelin, 1998).

Concernant les pollutions des sols, un risque de pollution est jugé inacceptable quand il « *se rapporte au niveau de risque à ne pas dépasser fixé par l'autorité publique. Dans le cas d'un risque non cancérigène, ce niveau correspondra à une valeur d'indice de risque* » (<http://www.fasp.info>).

Un risque de pollution est défini comme chronique quand il est « *associé à deux types d'effets chroniques* :

- *le polluant peut ne pas s'accumuler de manière significative dans les êtres vivants, mais exercer à chaque exposition des impacts biologiques qui, par leur addition, se traduiront par des manifestations toxiques (c'est le cas du benzène et des HAP cancérigènes),*
- *d'autres contaminants sont plus ou moins fortement accumulés à partir du milieu par les êtres vivants (bioaccumulation correspondant à une certaine biodisponibilité du polluant)* » (<http://www.fasp.info>).

I.2.2. Gestion des sites industriels pollués en France

La politique française en matière de sites pollués peut se résumer selon trois axes d'action :

- prévenir l'apparition de pollution des sols et disposer d'un signal d'alarme par la mise en place de dispositifs de surveillance de l'environnement adaptés, principalement des eaux souterraines, et autour de sites industriels en activité,
- traiter les sites pollués en fonction de leurs impacts et de l'usage auquel ils sont destinés,
- connaître les risques potentiels associés aux sites pollués, tout en veillant à compléter et rendre accessible au plus grand nombre ces informations.

Plusieurs guides méthodologiques justifiant la gestion des sites et sols pollués ont ainsi été élaborés ces dernières années au sein de groupes de travail nationaux pilotés par le Ministère chargé de l'Environnement. L'ensemble de ces travaux peut ainsi être considéré comme une « *boîte à outils méthodologiques* », utile pour répondre aux problèmes posés, tout en recommandant une concertation étroite entre les différentes parties concernées.

Dans le cas de sols à traiter, le guide des Pays-Bas a souvent été pris en référence en dehors de son pays d'origine, pour fixer les seuils de dépollution à atteindre : ces objectifs étant modifiés selon l'utilisation future du site. Ce guide ou "Grille de concentrations en polluants dans les sols" mis en place dès 1983 aux Pays-Bas (Lecomte, 1998) est basé sur le

fait que pour chaque produit, deux teneurs sont données dans l'eau et dans le sol, correspondant à deux niveaux :

- **A**, concentration normale et acceptable dans le milieu;
- **C**, seuil de tolérance maximal, équivalent à une menace sérieuse pour l'environnement et déclenchant une intervention sur le site pollué.

Les valeurs limite A et C sont illustrées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : *Valeurs guides néerlandaises établies pour un sol standard (10 % de matières organiques, 25 % d'argiles) (d'après Ministry of Housing, 1994).*

| Métal ou métalloïde | Niveau A | Niveau C |
|---------------------|--|---|
| | (mg.kg ⁻¹ de matière sèche) - critère de référence - risque négligeable | (mg.kg ⁻¹ matière sèche) - critère d'intervention - risque intolérable |
| Arsenic | 29 | 55 |
| Cadmium | 0,8 | 12 |
| Chrome | 100 | 380 |
| Cuivre | 36 | 190 |
| Mercure | 0,3 | 10 |
| Nickel | 35 | 210 |
| Plomb | 85 | 510 |
| Zinc | 140 | 720 |

I.2.2.1. Inventaire des sites industriels pollués (Janvier 2004)

Depuis 1994, dans le cadre du recensement des sites et sols pollués du territoire français (France et DOM TOM), le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable a répertorié 3735 sites industriels pollués (recensés fin janvier 2004) (Tableau 2) (<http://www.environnement.gouv.fr>). Ces inventaires ont trois principaux objectifs :

- recenser, de façon large et systématique, tous les sites industriels abandonnés ou non, susceptibles d'engendrer une pollution de l'environnement,
- conserver la mémoire de ces sites,
- fournir des informations utiles aux acteurs de l'urbanisme, du foncier et de la protection de l'environnement.

Quatre ans auparavant, le Ministère en avait recensé 15 % de moins. L'actualisation permanente de ce recensement découle d'une meilleure connaissance de la pollution des sols et permet d'appréhender les actions menées par l'administration et les responsables de ces sites pour prévenir les risques et les nuisances.

Les sites inventoriés peuvent être regroupés en 4 catégories selon le ministère :

- les sites traités et libres de toute restriction d'usage (10 % des sites répertoriés),
- les sites traités avec restriction d'usage (42 % des sites). La pollution est compatible avec l'usage actuel mais des précautions sont nécessaires avant d'envisager de changer l'activité du site ou de faire des travaux de réhabilitation.
- Les sites en activité devant faire l'objet d'un diagnostic (8% des sites) : dans ce cas de figure, la pollution n'est pas avérée mais compte tenu du type d'activité passée ou présente, il est nécessaire de réaliser un diagnostic.

- les sites en cours d'évaluation ou de travaux (40 % des sites).

Parmi les sites de l'inventaire, 1422 (38 %) ont un impact constaté, 679 (18 %) sont sans impact, et le reste n'est pas encore caractérisé.

Tableau 2 : Répartition géographique des sites pollués recensés en France en Janvier 2004 (d'après <http://www.environnement.gouv.fr>).

| Régions | Nombre de sites | Régions | Nombre de sites |
|-------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| Alsace | 233 | Limousin | 38 |
| Aquitaine | 227 | Lorraine | 285 |
| Auvergne | 70 | Languedoc Roussillon | 70 |
| Bourgogne | 85 | Midi Pyrénées | 177 |
| Basse Normandie | 65 | Nord Pas-de-Calais | 505 |
| Bretagne | 56 | Provence Alpes Cote d'Azur | 163 |
| Centre | 136 | Pays de la Loire | 90 |
| Champagne Ardenne | 150 | Picardie | 159 |
| Corse | 5 | Poitou Charentes | 56 |
| Franche Comte | 76 | La Réunion | 13 |
| Guadeloupe Guyane | 16 | Rhône Alpes | 478 |
| Martinique | | | |
| Haute Normandie | 191 | TOM | 1 |
| Ile de France | 390 | | |

Le Tableau 2 confirme une répartition géographique des sites assez cohérente avec l'activité industrielle passée et présente des régions. Les régions : Nord Pas-de-calais, Rhône Alpes et Ile de France, rassemblent, à elles seules, plus de 35 % des sites recensés.

Parmi les polluants les plus fréquemment rencontrés (seuls ou en mélange), présentés dans le Tableau 3, les polluants inorganiques tels que le plomb, le chrome, le zinc, le cuivre, l'arsenic, le nickel et le cadmium sont les principaux polluants inorganiques rencontrés dans les sols pollués. L'arsenic, polluant cible de notre étude, est rencontré dans environ 10 % des sites français répertoriés.

Tableau 3 : Les 10 polluants majoritaires des sites pollués répertoriés par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable en Janvier 2004 (d'après <http://www.environnement.gouv.fr>).

| Polluants | % de sites répertoriés |
|---|------------------------|
| Hydrocarbures | 37,9 |
| Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) | 15,7 |
| Plomb | 15,4 |
| Zinc | 10,0 |
| Solvants halogénés | 12,3 |
| Chrome | 13,0 |
| Cuivre | 12,2 |
| Arsenic | 10,1 |
| Nickel | 8,4 |
| Cadmium | 5,5 |

I.2.2.2. Réglementation française s'appliquant aux sites industriels pollués

A la différence du cadre réglementaire bien développé en matière de prévention des rejets issus des installations industrielles, la France ne dispose pas de textes législatifs spécifiques concernant la protection du sol et le traitement des sites industriels pollués (Blanc, 1999).

Les particularités physiques du sol, qui tiennent à sa complexité et à son hétérogénéité, peuvent expliquer, au niveau national comme au niveau européen, ce vide juridique concernant la gestion globale des sites pollués. Le sol ne bénéficie donc pas d'un régime juridique spécifique, encore moins d'une législation d'ensemble, ni en droit national, ni à l'échelle européenne. Chaque pays a mis en place sa propre politique en matière de gestion des sites pollués suivant sa perception des problèmes environnementaux, ses conditions économiques et sociales, son savoir-faire technologique, sa culture,

En France, comme rappelé sur le site internet : « Forum Actualités Sites Pollués » (<http://www.fasp.info>), le problème des sites et sols industriellement pollués est encadré juridiquement par les textes de base suivants, par ordre chronologique :

- **la loi du 29 décembre 1892** relative aux dommages causés à la propriété privée par l'exécution des travaux publics (Journal Officiel du 30 décembre 1892),
- **la loi du 19 décembre 1917** relative aux établissements dangereux, incommodes ou insalubres.
- **la loi du 2 août 1961**, sur les pollutions atmosphériques, modifiant la loi du 19 décembre 1917,
- **le code minier**.

Plus récemment, le cadre réglementaire français est fixé par un ensemble de dispositions législatives, dont on retiendra les textes suivants :

- **la loi du 15 juillet 1975** sur les déchets : « *toute personne qui produit des déchets de nature à porter atteinte à la santé de l'homme et à l'environnement est tenue d'en assurer l'élimination* »,
- **la loi du 11 juillet 1976** sur les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) : « *Les installations pouvant présenter des dangers ou inconvénients ... pour la santé (...) ou pour la protection de l'environnement ... doivent être autorisées. Cette autorisation est subordonnée à la réalisation d'une étude d'impact qui présente les mesures qui suppriment, limitent et compensent les inconvénients de l'installation ...* » ; d'autres mesures ont été ajoutées par la suite, notamment l'obligation d'information de l'acheteur et de remise en état du site,
- **la loi du 3 janvier 1992** sur l'eau, qui instaure l'obligation de prévention pour éviter la pollution des eaux superficielles ou souterraines.
- **la loi du 2 février 1995** sur le renforcement de la protection de la nature, qui instaure le principe de précaution,
- **la loi du 30 juillet 2003** sur la prévention des risques technologiques et naturels et à la réparation des dommages. Suite à la mise en liquidation de la société Metaleurop Nord, la loi du 30 juillet 2003 introduit de nouveaux dispositifs législatifs visant,

d'une part, à mieux anticiper, dans la vie des entreprises, les problèmes de pollution des sols et, d'autre part, à mettre en place des mécanismes de garanties financières visant à assurer la remise en état des sites pollués en fin d'activité. De tels dispositifs devraient permettre d'éviter que des situations analogues à celles de Metaleurop ne se reproduisent (<http://www.fasp.info>).

Cette politique de gestion des sites industriels est précisée par une série d'arrêtés et de circulaires adressés aux préfets (<http://www.senat.fr/rap/100-261/100-26121.html>), tels que :

- **la circulaire du 3 décembre 1993** énonce les principes de la politique nationale de recherche et de réhabilitation des sites pollués, avec la recherche systématique des sites potentiellement pollués, l'usage de la notion de risque, ou fondement de la démarche, et un traitement adapté à l'impact effectif du site sur l'environnement,
- **la circulaire du 3 avril 1996** pose le principe du recensement des sites potentiellement pollués et des sites industriels en activité,
- **la circulaire du 7 juin 1996** traite des procédures de réhabilitation, et précise les conditions de saisie de l'ADEME (dans le cas des « sites orphelins »),
- **la circulaire du 16 mai 1997** fait référence aux sites pollués par des substances radioactives,
- **l'arrêté du 2 février 1998** relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (<http://www.fasp.info>),
- **la circulaire du 10 décembre 1999** décrit les deux catégories de risques à envisager et les objectifs de la réhabilitation. Les objectifs de réhabilitation sont choisis en fonction de l'usage envisagé du site, c'est-à-dire celui auquel le détenteur le destine, et selon les techniques disponibles. Le principal problème est l'impact, potentiel ou avéré, de la pollution sur l'Homme ou l'environnement. Le risque est défini comme la combinaison de trois facteurs : le danger, qui prend en compte la quantité de matière polluante et sa nocivité, le transfert des substances polluantes depuis le site vers la ou les cibles, et les caractéristiques de la (ou des) cible(s). C'est une étude spécifique au site qui détermine les objectifs de traitement, celui-ci devant réduire le risque à un niveau jugé acceptable. Elle est menée selon la méthodologie de l'Évaluation Détaillée des Risques (E.D.R.) et prend en compte les cibles suivantes : l'Homme et la ressource en eau, qui doivent être protégés en priorité, les écosystèmes et les biens matériels. « Cette méthode d'appréciation du risque se distingue de celle de certains pays voisins qui appuient leur politique sur des critères de concentrations dans les sols. (...) au-delà d'une teneur donnée d'un polluant particulier, le sol est considéré comme pollué. De plus en plus, on observe une évolution de cette approche dans les pays étrangers qui tend à se rapprocher de la démarche française. Les valeurs guides utilisées sont établies à partir d'évaluation de risques pour des scénarios d'exposition. Etre au-delà d'une valeur entraîne une action » d'après le rapport du Sénat sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé du 12 avril 2001.
- **L'arrêté du 29 mai 2000** modifiant l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des

installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. Il modifie certaines valeurs limites de rejets (métaux, métalloïdes, ...) et précise que : « *Dans le cas d'un rejet d'une (ou de) substance(s) susceptible(s) de s'accumuler dans le sol telle(s) que les métaux, l'étude doit, en sus, examiner les effets dus à cette accumulation en tenant notamment compte des dépôts antérieurs éventuels et de la durée de vie potentielle de l'installation* » (<http://www.fasp.info>).

I.2.2.3. Démarche méthodologique d'évaluation de la pollution

Depuis 1994, une méthodologie nationale de gestion et réhabilitation des sites pollués, basée sur les principes de l'évaluation des risques, est développée en vue d'assurer une cohérence nationale.

Cette approche méthodologique s'articule en deux phases dictées par les documents, disponibles auprès des éditions du BRGM, intitulés :

- classeur « **gestion de sites (potentiellement) pollués** », comprenant les guides « **diagnostic initial** » et « **évaluation simplifiée des risques** » (BRGM, 2000a),
- classeur « **diagnostic approfondi et évaluation détaillée des risques sur un site pollué** » (BRGM, 2000b).

I.2.2.3.1. Diagnostic initial et Evaluation Simplifiée des Risques (ESR)

Le diagnostic initial correspond à une étude des sols, comprenant 2 phases : une phase documentaire afin de collecter toutes les informations sur le site ; et une phase d'investigations légères sur le terrain afin de vérifier et valider les premières hypothèses émises lors de la phase documentaire (BRGM, 2000a).

Les résultats issus de ce diagnostic initial sont utilisés pour mener, si besoin est, l'Evaluation Simplifiée des Risques (ESR), dans laquelle la santé humaine est considérée comme cible. Cette évaluation a pour objectif, à partir d'une quarantaine de paramètres simples et de renseignements faciles à obtenir, d'apprécier les risques présentés par les sites étudiés. À ce niveau, une appréciation détaillée n'est pas recherchée : l'objectif est de déterminer la nécessité (ou non) de poursuivre les investigations. L'ESR permet ainsi de classer les sites en trois catégories (Darmendrail, 2001) :

- « *classe 3 : les sites dits « banalisables », ne nécessitant pas d'autre action qu'une surveillance de l'évolution de l'usage du site et de son environnement ;*
- *classe 2 : les sites à suivre, pour lesquels il sera nécessaire de définir et mettre en place un dispositif de surveillance adapté (piézomètres, campagnes régulières d'analyses...) et, éventuellement, des dispositions de maîtrise d'urbanisme ;*
- *classe 1 : les sites nécessitant des investigations approfondies ».*

Parmi les paramètres retenus, des valeurs guides ont notamment été mises en place en matière de pollution des eaux et des sols. Ces valeurs, présentées milieu par milieu (eau et sol) et par type d'usage du milieu sensible (résidentiel avec culture d'un jardin potager) ou non sensible (industriel ou commercial) ne s'appliquent que dans le strict cadre de l'ESR, et

ne représentent pas des seuils de réhabilitation ou de dépollution (MATE, 2002). Concernant le milieu sol (en tenant compte du bruit de fond géochimique) peuvent être distinguées les Valeurs de Définition de Source-Sol (VDSS) permettant de définir si un sol peut être une source de pollution, et des Valeurs de Constat d'Impact (VCI) permettant de constater l'impact de la pollution du milieu sol en fonction de l'usage de celui-ci. Concernant quelques polluants inorganiques fréquemment rencontrés, ces valeurs sont illustrées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : VDSS et VCI de quelques polluants inorganiques (d'après MATE, 2002).

| Métaux et assimilés | VDSS (mg.kg ⁻¹ matière sèche) | VCI sol (mg.kg ⁻¹ matière sèche) | |
|---------------------|---|--|--------------------|
| | | Usage sensible | Usage non sensible |
| Arsenic | 19 | 37 | 120 |
| Cadmium | 10 | 20 | 60 |
| Chrome | 65 | 130 | 7 000 |
| Cuivre | 95 | 190 | 950 |
| Mercure | 3,5 | 7 | 600 |
| Nickel | 70 | 140 | 900 |
| Plomb | 200 | 400 | 2 000 |
| Zinc | 4 500 | 9 000 | - |

1.2.2.3.2. Diagnostic approfondi et Evaluation Détaillée des Risques (EDR)

Le diagnostic approfondi a pour but d'évaluer l'impact potentiel du site sur différentes cibles, non plus seulement la santé de l'homme, mais l'environnement au sens large.

L'Évaluation Détaillée des Risques (EDR), basée sur l'usage actuel et prévisible du site, permet d'identifier ceux qui présentent des risques jugés inacceptables et de définir une stratégie de traitement. Dans tous les cas, il revient aux responsables (exploitant à l'origine de la pollution, dernier exploitant, détenteur,...) de faire cesser les dommages générés par ces pollutions, en application de la législation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement. Pour faciliter les décisions des acquéreurs d'anciens sites industriels, l'article L.514-20 de la loi du 11 juillet 1976 relative aux installations classées pour l'environnement a prévu qu'« un terrain sur lequel une installation soumise à autorisation a été exploitée ne peut être vendu sans que le vendeur informe par écrit l'acheteur de cette exploitation des dangers ou inconvénients importants qui en résultent ».

Lorsque le responsable d'un site est défaillant (insolvabilité, disparition, etc.) et que la pollution du site présente un risque pour l'environnement et la sécurité des personnes, l'Etat intervient pour mettre le site en sécurité. Ces interventions sont financées par la TGAP (Taxe Générale sur les Activités Polluantes) et sont toujours associées à un recours juridique contre le responsable.

Enfin, aujourd'hui, l'arrêt d'une activité doit obligatoirement s'accompagner d'une remise en état du site de telle manière qu'il ne présente plus de risques pour la santé publique et l'environnement (BRGM, 2000b).

I.2.4. Conclusion

Depuis 1994, la politique française en matière de gestion de sites pollués est basée principalement sur les principes de l'évaluation des risques environnementaux et sanitaires. Cette démarche aboutit ainsi à la gestion des risques qui, selon Duong (1998), est un processus d'intégration des investigations réalisées lors de l'évaluation des risques avec l'ingénierie, la politique, et les aspects non techniques pour prendre des décisions (évaluation, sélection et application) sur le besoin de réhabilitation d'un site donné ou pour établir des priorités pour un ensemble de sites.

Concernant les pollutions par des espèces inorganiques, la gestion des risques intègre deux approches : la première implique un suivi et une maîtrise des flux des éléments en traces minéraux vers les divers compartiments des écosystèmes, dont le sol ; la seconde intègre tous les déterminants de la qualité et de l'utilisation des sols (Bourrelier & Berthelin, 1998). C'est précisément dans le cadre de la première approche que s'intègrent nos travaux pour apporter de nouveaux éléments méthodologiques et de connaissance pour la caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic (« *polluant cible de l'étude* ») et d'autres constituants inorganiques présents dans un sol pollué (« *source émettrice* »). Comme le soulignent Lemièrre *et al.* (2001), l'atteinte d'une cible dépend étroitement du comportement des polluants dans les milieux traversés lors de leur migration : les propriétés intrinsèques des polluants, les milieux traversés, les interactions entre les polluants et le milieu ainsi que les conditions locales (pluviométrie, végétation, micro-organismes, ...) sont autant de facteurs influençant la migration des polluants. La connaissance du comportement des polluants a donc un rôle majeur dans une démarche d'évaluation des risques.

I.3. Les Eléments en Traces Minéraux (ETM) dans les sols issus de sites industriels pollués

I.3.1. Introduction

En tant que compartiment de l'écosystème terrestre à l'interface de l'atmosphère, de l'hydrosphère, de la lithosphère et de la biosphère, le sol occupe une position clé dans le fonctionnement et la régulation des grands cycles biogéochimiques, du cycle de l'énergie et celui de l'eau.

Différentes fonctions essentielles peuvent lui être attribuées :

- une fonction biologique de par sa position centrale dans le fonctionnement de la biosphère,
- une fonction alimentaire en tant que support de la production végétale,
- une fonction d'échange et de filtre vis-à-vis de l'air et de l'eau de par sa nature poreuse granulaire, lui conférant ainsi un rôle épurateur.

En théorie, le sol est un système capable de se modifier, de se renouveler lentement et donc de s'auto-épurer. Mais, les perturbations dues aux activités anthropiques (rejets atmosphériques, déchets enfouis, épandages, ...) ont conduit à altérer cette capacité auto-épuratrice du sol, lui conférant de surcroît une nouvelle fonction d'accumulateur de polluants.

Dans le rapport de l'Académie des Sciences intitulé « Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion », Bourrelier et Berthelin (1998) soulignent ainsi que : *« les limites de la capacité « accumulatrice et épuratrice » des sols ont rarement été atteintes au cours de l'époque préindustrielle, mais l'inquiétude provient de la forte augmentation des contaminations liées au « système technique » de la société actuelle, et de la mise en doute du caractère durable des sols »*. Les questions posées actuellement portent donc plus particulièrement sur les risques liés au fonctionnement induit ou non du sol, comme source émettrice de contaminants dans la chaîne alimentaire ou dans l'eau.

Ces interrogations prennent d'autant plus d'importance dans le cas de pollutions par des métaux lourds et métalloïdes (éléments en traces minéraux) car, à l'inverse des polluants organiques en partie biodégradables, ces éléments sont souvent piégés dans les sols sous des formes variées et mal connues, laissant envisager un risque lié à leurs libérations potentielles.

Ainsi dans ce chapitre, après une précision terminologique des notions d'éléments en traces minéraux dans les sols, nous évoquerons les différents types d'interactions possibles entre ces éléments et la matrice physique. Le cas de l'arsenic sera évoqué plus en détails dans le chapitre suivant.

I.3.2. Les éléments en traces minéraux

I.3.2.1. Généralités

Les **métaux** (hormis le mercure) sont à température ambiante (25°C) des solides ductiles et malléables, 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 ont également une propriété chimique commune : leurs oxydes forment avec l'eau des hydrates basiques dont la basicité augmente généralement avec le poids atomique. Ils diffèrent donc en cela des métalloïdes dont les oxydes forment avec de l'eau des acides.

L'appellation « **métaux lourds** » est relativement floue (Gadd, 1992). Cette terminologie est souvent employée pour désigner un groupe de 65 micropolluants minéraux, de densité supérieure à 5 et pouvant former des sulfures (Adriano, 1986; Bourrelier & Berthelin, 1998; Crine, 1993). L'arsenic (métalloïde) et le sélénium (élément non métallique) sont ainsi souvent classés abusivement dans cette catégorie (Brown & Lester, 1979).

Nieboer et Richardson (1980), après modification de la classification de Pearson (1963), proposaient d'abandonner le terme métaux lourds au profit d'une classification (Tableau 5) séparant les ions métalliques en trois classes. Ces trois classes nommées A, B et C se différencient par la stabilité des complexes formés par des ions métalliques avec divers ligands.

Tableau 5 : *Classification en fonction de l'affinité des ions métalliques pour différents ligands (d'après Nieboer & Richardson, 1980).*

| | |
|-----------------|--|
| Classe A | Métaux ayant une forte affinité vis à vis des ligands contenant des atomes d'oxygène (O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...) |
| Classe B | Métaux ayant une forte affinité vis à vis des ligands contenant des atomes d'azote ou du soufre (S^{2-} , CN^- , RS^- , R_2S , R_3As , H^- , ...) |
| Classe C | Classe intermédiaire des métaux se liant indifféremment aux ligands à base d'oxygène, d'azote ou de soufre. |

L'expression « **Eléments en Traces Minéraux** » (ETM) paraît être un bon compromis pour définir à la fois des éléments métalliques indispensables, des métaux non indispensables et des éléments non métalliques (Bourrelier & Berthelin, 1998).

Par la suite, nous emploierons le plus souvent, par souci de simplification, le terme générique « **métaux** », mais nous parlerons d'éléments en traces minéraux pour désigner les constituants inorganiques faisant l'objet de notre étude, c'est-à-dire principalement : As, Fe et Cu.

Dans les sols, les métaux sont naturellement présents, sous des formes relativement peu mobiles et à faibles ou très faibles teneurs. Leur origine est liée à leur présence dans la roche mère, à des apports et des enrichissements associés aux phénomènes d'érosion, d'altération, d'éruption et de retombées volcaniques (Bourrelier & Berthelin, 1998). Mais ils ont aussi été souvent extraits de gisements ou déplacés d'un sol à l'autre par des actions anthropiques. Trois sources anthropiques majeures d'éléments en traces minéraux dans les sols et l'environnement peuvent être distinguées (Alloway, 1995; Evans, 1989) :

- les sources directes d'origine agricole comme les amendements organiques, les engrais minéraux, et les pesticides ;
- les sources indirectes par transport atmosphérique d'émissions des véhicules à moteur ou industrielles (activités minières, métallurgiques, dépôts de résidus urbains ou industriels) ;
- les sources par ruissellement des eaux superficielles sur des surfaces imperméabilisées chargées.

Les éléments les plus souvent impliqués dans les pollutions appartiennent aux classes B et classes C du Tableau 5, tels que Hg, Ag, Pb, Cu, Ni, Zn et Cd.

I.3.2.2. Toxicité

De précédentes études ont déjà montré que l'accumulation des métaux dans les sols a pour conséquence des effets préoccupants sur l'équilibre des écosystèmes et sur leurs populations (Bernard, 1997; Salomons *et al.*, 1995).

La toxicité des métaux pour les micro-organismes du sol est principalement due à leur capacité à établir des complexes stables avec les protéines ce qui peut altérer les sites actifs ou déplacer des co-facteurs métalliques essentiels (Bernard, 1997). Certaines activités enzymatiques microbiennes du sol sont particulièrement sensibles à l'apport de métaux (McGrath *et al.*, 1995): l'activité nitrogénase des bactéries fixatrices d'azote, les enzymes impliquées dans la biodégradation de composés organiques, D'autres effets toxiques des métaux pour les micro-organismes sont également relevés tels que : la création de complexes spécifiques pouvant perturber les fonctions cellulaires, la compétition entre les cations métalliques et les nutriments essentiels sur les sites disponibles de la membrane cellulaire, ... (Bernard, 1997; Salomons *et al.*, 1995).

La toxicité de différents éléments en traces minéraux pour un même organisme est donc difficile à établir, car elle dépend du type de sol, de la disponibilité de chaque minéral dans ce sol, de l'état physiologique du micro-organisme, ... (Baath, 1992). Le degré de tolérance est hiérarchisé : les champignons sont plus tolérants que les bactéries non actinomycètes, ces dernières elles-mêmes plus tolérantes que les actinomycètes. Doelman *et al.* (1994) soulignent qu'en règle générale, les eucaryotes sont plus résistants aux éléments en traces minéraux que les procaryotes.

Les différents types d'effets possibles de neuf éléments en traces minéraux sur l'homme et l'animal sont présentés dans le tableau de l'Annexe 1. Bourrelier et Berthelin (1998) soulignent que ces effets toxiques dépendent étroitement de l'espèce considérée, de la voie d'exposition (inhalation, ingestion, pénétration cutanée, ...) et des niveaux d'expositions. Il est ainsi distingué une toxicité aiguë (absorption en forte dose sur un court laps de temps) et une toxicité chronique (absorption à faible dose sur temps plus long). Il est important de

souligner que la teneur ou dose n'est pour les éléments qu'une des caractéristiques de sa toxicité : dans de nombreux cas, il est essentiel de connaître sa spéciation⁴, déterminante pour sa mobilité⁵ et sa biodisponibilité⁶. C'est le cas par exemple de l'arsenic, beaucoup plus toxique (et plus soluble) sous forme de As (III) que sous la forme de As (V) (Azcue & Nriagu, 1995; Masscheleyn *et al.*, 1991).

D'après Bourrelier et Berthelin (1998), quatre éléments se détachent nettement en ce qui concerne les risques pour la santé de certaines tranches de la population : le mercure, le plomb, la cadmium et l'arsenic. D'autres éléments souvent étudiés ne présentent des risques pour la santé que dans des situations rares, voire exceptionnelles : c'est le cas du chrome et du nickel, éléments en traces minéraux relativement abondants ; ou du sélénium, zinc et cuivre, oligo-éléments indispensables, dont la carence alimentaire présente un risque plus courant que la toxicité par excès (Bourrelier & Berthelin, 1998).

I.3.3. Principaux constituants du sol et interactions avec les éléments en traces minéraux

Le sol est la formation superficielle qui recouvre l'écorce terrestre. Il se forme sous l'effet de l'altération de la roche mère (ou minéraux primaires) soumise à des agressions physico-chimiques, mécaniques et climatiques (température, humidité...) et biologiques (Duchaufour, 1997). Le sol constitue un milieu hétérogène, multiphasique, meuble et d'épaisseur variable. Il est constitué de trois phases dont les proportions, la structure et l'organisation varient d'un sol à un autre (Figure 1) :

- phase solide constituée d'éléments minéraux (sables, limons, argiles, oxydes et hydroxydes métalliques) et d'une fraction organique (organismes vivants, débris végétaux et animaux, humus),
- phase liquide constituée par l'eau contenue dans le sol dans laquelle sont dissoutes les substances solubles,
- phase gazeuse ayant une composition très proche de celle de l'atmosphère terrestre mais généralement enrichie en CO₂ par l'activité respiratoire des micro-organismes du sol.

⁴ La **spéciation** des éléments représente leur distribution selon les différentes formes chimiques qui ensemble constituent la teneur totale de l'élément dans le milieu (Bourg, 1988).

⁵ La **mobilité** d'un élément est son aptitude à migrer dans l'espace, à passer d'une forme chimique à une autre, ou à passer dans les compartiments (solide, liquide et gazeux) du sol où il est de moins en moins retenu énergétiquement, le compartiment ultime étant représenté par la phase liquide, voire dans certains cas par l'« atmosphère » du sol (Juste, 1988).

⁶ Une espèce chimique (ion ou molécule électriquement neutre) est dite **biodisponible** dans le sol si elle peut être transférée dans un organisme vivant (Juste, 1988). Cela nécessite qu'elle puisse se déplacer (diffusion moléculaire, convection, ...) dans la solution de sols jusqu'à une membrane biologique, dont le franchissement constitue l'absorption.

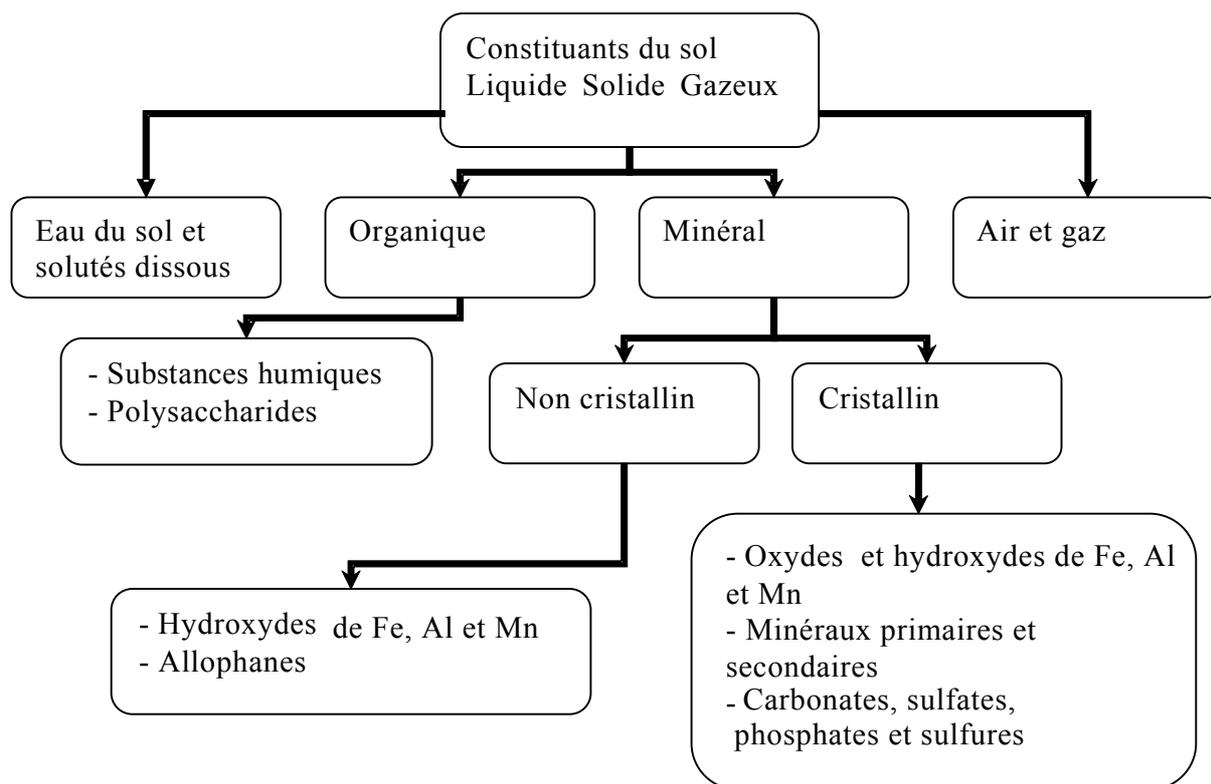


Figure 1 : *Le sol multiphasique et ses principaux constituants de la phase solide (d'après Yong et al., 1992).*

I.3.3.1. Constituants minéraux et organiques du sol

Le sol est donc un milieu très complexe où il est possible de distinguer pour la fraction solide une partie dite « *inerte* » constituée essentiellement des minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas...) qui proviennent de la roche mère et une partie dite « *active* » constituée des argiles et des matières organiques (Duchaufour, 1997).

I.3.3.1.1. Fraction minérale

Duchaufour (1997) différencie dans la fraction minérale, selon la période de formation et l'abondance dans les différentes fractions granulométriques du sol, des minéraux :

- appelés « *primaires* » (quartz, feldspaths, micas, ...) hérités de la roche mère (plus abondants dans les fractions grossières ou moyennes),
- nouveaux dits « *secondaires* » (argiles, oxydes libres, ...) qui constituent l'essentiel de la fraction fine et résultent de « l'altération », c'est-à-dire de l'altération biogéochimique de certains minéraux primaires. L'ensemble de ces minéraux secondaires constitue « *le complexe d'altération* ».

Au sein de la fraction minérale, les principaux constituants susceptibles de retenir les éléments en traces minéraux sont les argiles, les carbonates et les oxydes et hydroxydes de fer, aluminium et manganèse.

I.3.3.1.1.1. Argiles

Les argiles sont généralement décrites en termes pédologiques et granulométriques comme les particules du sol dont le diamètre est inférieur à 2 μm . Ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phyllites), provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol dépourvus de divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium (Duchaufour, 1997). Les argiles les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, la vermiculite et les chlorites.

Elles présentent une surface de contact très importante et une forte réactivité physico-chimique du fait des caractéristiques physico-chimiques suivantes : particules élémentaires de très petite taille, structure phylliteuse et présence de charges négatives sur les feuillets.

La structure cristalline des argiles correspond à une superposition de feuillets constitués de couches tétraédriques à base de Si-O (combinaison de tétraèdres, à noyau de silicium encadré par des atomes d'oxygènes, formant des mailles hexagonales) et de couches octaédriques à base de Al-OH ou Mg-OH (combinaison d'octaèdres, à noyau d'aluminium ou magnésium encadré par des groupements -OH), entre lesquels se placent divers cations tels que K^+ , Na^+ et Ca^{2+} (Alloway, 1995).

Le nombre de couches octaédriques et tétraédriques combinées dans les feuillets, ainsi que les substitutions cationiques dans la structure phylliteuse permettent de les différencier. Duchaufour (1997) propose trois types de structure de feuillets :

- **Feuillets à deux couches** : c'est la structure de feuillets la plus simple, formée par la superposition de deux couches, une tétraédrique (notée *ct*) et l'autre octaédrique (notée *co*) à base de Al-OH. Ce type correspond aux kaolinites. Cette structure de feuillets est aussi dite 1/1 ou *ct-co*.
- **Feuillets à trois couches** (2/1 ou *ct-co-ct*) : cette structure comporte trois couches : deux tétraédriques encadrant une octaédrique. La couche octaédrique aura une composition différente selon les argiles. Elle sera à base de Al-OH dans le cas des illites et smectites-montmorillonites, et à base de Mg-OH dans le cas des vermiculites.
- **Feuillets à quatre couches** (2/1/1 ou *ct-co-ct-co*) : un quatrième feuillet à base de Al-OH ou Mg-OH s'ajoute aux trois feuillets du type précédent. Ce type correspond aux chlorites. Les cations compensateurs qui saturent plus ou moins la surface des argiles influencent l'adsorption par un effet de compétition entre des cations métalliques et les cations initialement présents dans le sol.

Ainsi, du fait de leur structure en feuillets, de leur grande surface spécifique et de leur propriété de charges, les argiles sont des agents importants de rétention des métaux dans le milieu (Alloway, 1995). Elles adsorbent majoritairement les cations métalliques et dans une moindre mesure les anions.

L'adsorption des cations est principalement due à deux sortes de phénomènes : des substitutions internes aux feuillets ou des échanges entre cations avec les protons et les ions OH^- des sites actifs (Schindler *et al.*, 1987). Concernant l'adsorption des anions, cette partie sera illustrée dans le chapitre suivant par l'étude de l'arsenic.

I.3.3.1.1.2. Carbonates

Les carbonates possèdent un double rôle dans les sols. D'une part, ils contrôlent partiellement le pH par leurs équilibres de dissolution, une teneur élevée rendant le sol alcalin et favorisant certains modes de fixation (Duchaufour, 1997). D'autre part, leur surface peut être le siège de phénomènes de rétention des métaux principalement selon deux mécanismes : la précipitation conduisant à une croissance de la phase solide (Brümmer *et al.*, 1986) et l'adsorption répondant à une accumulation de matière entre les phases solide et liquide.

I.3.3.1.1.3. Oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse

Les cations de fer (III), d'aluminium, et de manganèse donnent aux pH les plus fréquents des sols (c'est-à-dire, pour des valeurs de pH comprises entre 5 à 8) des hydroxydes insolubles qui tendent vers des formes amorphes ou cristallines appelées (oxy)hydroxydes. Les (oxy)hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse composent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération. Ces éléments sont libérés au cours des différents processus d'altération, sous forme soluble et complexée, et peuvent évoluer plus ou moins vite vers des insolubles, amorphes ou cristallisés. Ils s'associent aux autres éléments du complexe d'altération en particulier les argiles (Duchaufour, 1997).

Ils sont présents en abondance dans de nombreux sols et jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption des ions métalliques à cause de leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (Sposito, 1989). 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 (Herbillon, 1994; Stumm & Sulzberger, 1992). En effet, la surface de ces oxydes est souvent représentée comme une séquence de groupes hydroxydes qui se forment quand les molécules d'eau sont adsorbées à la surface (Gao & Mucci, 2001). Comme les groupes fonctionnels aqueux, ces groupes peuvent se protoner et se déprotoner. Selon la valeur du pH, ils sont donc, soit des échangeurs d'anions, soit des échangeurs de cations, soit encore des espèces neutres (Herbillon, 1994; Stumm & Sulzberger, 1992). Les oxydes de manganèse diffèrent des oxydes de fer et d'aluminium car ce sont principalement des échangeurs de cations. Ils sont aussi et surtout impliqués dans les phénomènes d'adsorption spécifique qui concernent tant des cations, que des anions ou des molécules neutres (Herbillon, 1994), comme nous le verrons dans les paragraphes suivants.

I.3.3.1.2. Matière organique du sol

La matière organique du sol se décompose en deux fractions distinctes :

- la fraction organique vivante, composée de la microflore du sol, de sa faune et des racines des plantes supérieures,
- la fraction organique morte, constituée des débris organiques d'origines animale ou végétale, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des micro-organismes du sol.

Dans la première fraction, des polymères organiques de type hydrates de carbone (cellulose, hémicellulose, lignine, ...) sont retrouvés.

La deuxième fraction est par contre constituée d'une grande variété de polymères organiques beaucoup plus complexes et moins bien définis. Les « *composés humiques* », qui se distinguent par leur structure et leur persistance représentent seulement une partie de l'humus (Sposito, 1989). Parmi ces composés, on distingue principalement trois familles de molécules, dont les proportions varient suivant les sols : les humines, les acides fulviques et les acides humiques (Barriuso *et al.*, 1985; Wershaw, 1993).

La forte affinité des composants organiques du sol pour les métaux est principalement due à la présence de nombreux groupements réactifs (carboxyles : -COOH, alcools : -OH, carbonyles -C=O, ...) susceptibles de former des complexes (Yong *et al.*, 1992).

I.3.3.1.3. Complexes argilo-humiques du sol

Dans les sols, les argiles et les substances humiques sont intimement liées. Elles forment des complexes argilo-humiques qui contribuent à la formation de micro-agrégats de diamètre inférieur à 20 µm (Duchaufour, 1997). Les micro-agrégats confèrent au sol sa structure. Ils peuvent être apparentés à un ciment qui, s'il se trouve en quantité suffisante et en présence d'ions flocculants dans la phase aqueuse du sol (Ca^{2+} en milieu neutre ou légèrement alcalin, Al^{3+} en milieu acide), enrobe des particules minérales plus grossières pour former des agrégats bien individualisés. On parle alors d'une structure « *en grumeaux* ». Dans le cas contraire, le « *ciment* » est dispersé et la structure est dite « *particulaire* ». Les fractions minérales et organiques s'organisent ainsi en structures comportant des vides (macroporosité) dans lesquels pénètrent et circulent l'eau et l'air du sol. Cette organisation détermine la nature et la vitesse des échanges solide-liquide et solide-gaz.

I.3.4. Principaux mécanismes d'interaction entre les éléments en traces minéraux et le sol

A cause de ses propriétés physico-chimiques, le sol est une « *matrice d'échange* », capable soit de prélever des ions aux solutions qui sont à son contact, soit de leur en fournir.

Les principaux mécanismes intervenant dans la rétention des éléments en traces minéraux dans les sols sont les suivants : l'adsorption et la complexation, sur des surfaces minérales ou organiques, et la précipitation conduisant à la formation d'une nouvelle phase minérale (Evans, 1989). Le terme générique décrivant la fixation d'un soluté sur une surface est la « *sorption* ».

Selon Alloway (1995), l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité dans les sols. La phase adsorbante des sols est constituée d'un mélange d'échangeurs, d'où l'appellation de « *complexe absorbant* », à charge globalement négative qui recouvre l'ensemble des colloïdes (argiles, minéraux amorphes et matière organique) (Espiau, 1994; Duchaufour, 1997).

I.3.4.1. Adsorption

Le terme générique « **adsorption** » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et des surfaces solides, sans le développement d'un arrangement moléculaire à trois dimensions (Sposito, 1989). L'adsorption se distingue alors de la précipitation, définie comme la croissance d'une structure tridimensionnelle qui se répète dans l'espace, et de l'absorption, qui implique la diffusion d'une espèce à l'intérieur d'un solide (Bourrelier & Berthelin, 1998).

L'adsorption est donc la rétention à la surface des particules solides du sol, de molécules ou ions présents dans la phase aqueuse. Elle peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer et, dans une moindre mesure, sur la silice (minéraux primaires du sol). Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique ou l'adsorption chimique.

I.3.4.1.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est due à l'existence de charges électriques non neutralisées à la surface et/ou à l'intérieur de certains minéraux ou colloïdes. Une particule de sol possède en effet une charge totale intrinsèque, résultante de deux types de charges : celles dues aux imperfections cristallines à l'intérieur du solide et appelées « **charges permanentes** » ; et celles dues à l'adsorption préférentielle de certains ions de la solution environnante ou à une dissolution non congruente, appelées « **charges variables** » (Espiau, 1994).

Par exemple, dans le cas des argiles 2/1, des substitutions isomorphiques (Si^{4+} remplacé par Al^{3+} en position tétraédrique ou Mg^{2+} se substituant à Al^{3+} en position tétraédrique) entraînent l'apparition de charges permanentes sur les surfaces basales de ces minéraux argileux (Pedro, 1994). L'apparition de charges variables est en revanche liée aux interactions à l'interface matrice solide / ions de la solution environnante, mais il y a lieu de distinguer deux cas en fonction du rôle de ces ions (Espiau, 1994):

- ils confèrent une charge à la surface adsorbante, parmi lesquels peuvent être distingués :
 - o les ions déterminant le potentiel (I.D.P.) qui sont identiques à ceux constituant le solide ;
 - o les ions adsorbés spécifiquement (I.A.S.) par l'établissement d'une liaison chimique, mais qui n'appartiennent pas au solide. Ces ions conservent leur charge et la confèrent au solide.
- Ils ne participent pas à la création de charges à la surface du solide, ils sont qualifiés d'ions indifférents.

Des modèles (tels que ceux du type : Helmutz, Gouy et Chapman, Stern) permettent de décrire l'interaction de la surface chargée d'un matériau avec des solutions d'électrolytes. Le fondement commun de ces modèles est l'assimilation des surfaces chargées à des surfaces planes dont les grandes dimensions permettent de négliger les effets de bord. Les surfaces équipotentielles sont alors parallèles à la surface chargée (Espiau, 1994). Ainsi par exemple lorsqu'un colloïde présentant une surface électronégative est placé dans une suspension aqueuse, les ions chargés positivement forment une « **double couche** » (dite de Gouy-Stern) au sein de la couche d'eau de solvatation, entourant le colloïde électronégatif

et compensant les charges négatives. Cette double couche est formée d'une « **couche dense** » accolée à la surface électronégative du colloïde, peu mobile et d'une « **couche diffuse** », plus mobile, donc facilement échangeable. A l'extérieur de cette couche d'eau, se trouvent les ions « **libres** », au sein de la solution du sol (Figure 2) (Duchaufour, 1997).

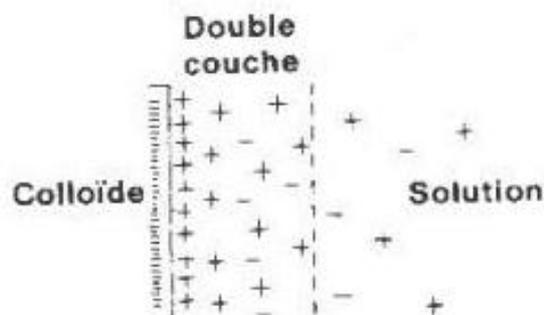


Figure 2 : Schéma de la double couche de Gouy-Stern (d'après Duchaufour, 1997).

Les cations (ou anions) peuvent ainsi être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbés par la surface chargée négativement (ou positivement) des particules du sol. Les ions interagissent soit dans la couche dense soit dans la couche diffuse de la double couche de Gouy-Stern.

I.3.4.1.1.1. Adsorption physique non spécifique

On parle d'adsorption non spécifique lorsque des ions, qualifiés d'**ions indifférents**, réagissent dans la couche diffuse, en jouant simplement le rôle d'ions compensateurs de charges sans que leur propre charge ne soit conférée à la surface de la particule solide (Espiau, 1994). Dans ce cas, les ions sont principalement retenus par des **forces électrostatiques** (liaisons de Coulomb).

I.3.4.1.1.2. Adsorption physique spécifique

L'adsorption spécifique fait référence au cas où des ions, tels que des IDP, sont adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique et confèrent une charge à la surface adsorbante. On appelle alors couche électrique fixe la surface du minéral et couche électrique mobile les ions de charge opposée attirés par la couche fixe (De Marsily, 1981). Ce type d'adsorption est parfois appelé **adsorption spécifique de faible affinité** (quelques kJ.mol^{-1}) pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) (Yong *et al.*, 1992). L'adsorption physique spécifique a lieu principalement dans la couche dense de la double couche de Gouy-Stern, les **forces électromagnétiques** (liaisons de van der Waals) prédominent à cause de la surface de contact plus importante.

I.3.4.1.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle est essentiellement le résultat de l'établissement des liaisons de type ionique⁷ qui s'établissent entre cations (ou anions) et charges négatives (ou positives) de surface. Mais il peut également s'établir des liaisons covalentes de coordination⁸ entre atomes d'oxygènes (-O) et métaux de transition par exemple, l'un et l'autre de ces éléments pouvant appartenir, soit à la surface du solide, soit à l'ion adsorbé ; ou encore des liaisons hydrogène mettant en jeu les groupement hydroxylés (-OH) de la surface et ceux des ions complexes hydroxylés de la solution (Espiau, 1994).

L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergies supérieures à 50 kJ.mol⁻¹), qui a lieu généralement entre la couche de surface de la particule et la couche dense de la double couche de Gouy-Stern. Les IAS occupent cette position (Espiau, 1994). La première couche d'ions de la solution est donc liée chimiquement à la surface du solide et les couches supplémentaires sont maintenues par des forces électromagnétiques de type : Van der Waals.

Lorsque les charges de surface sont dues à la fois aux IDP et aux IAS, le point de charge nulle ($p_{cn} = p_{cz}$ (point de charge zéro) = pH pour lequel les charges de surface s'annulent) est la donnée qui permet le mieux de caractériser la surface des particules composant le sol. La diminution de l'adsorption à partir de certain pH peut être expliquée en terme d'interactions électrostatiques (Stumm & Morgan, 1996). Ainsi, lorsque le pH est supérieur au point de charge nulle, la surface des différentes particules du sol est négative et l'adsorption des cations est facilitée par les attractions électrostatiques de type Coulomb. Lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle, la surface des différentes particules du sol est positive et l'adsorption des cations va entrer en compétition avec les répulsions coulombiennes. Dans ce cas, l'adsorption de ces espèces est attribuée à la formation de liaisons spécifiques entre adsorbant et adsorbé. Les phénomènes inverses d'adsorption sont observés dans le cas des anions. C'est le cas par exemple lorsque le pH est inférieur au p_{cn} , l'adsorption des anions de la forme pentavalente de l'arsenic ($H_2AsO_4^-$ et $HAsO_4^{2-}$) est facilitée par les liaisons de Coulomb. Les phénomènes d'adsorption sont donc très dépendants des conditions de pH du sol.

I.3.4.2. Complexation

La formation de complexes conditionne pour une grande part l'état chimique sous lequel se trouvent les ions en solution et en particulier les cations métalliques. Bourg (1988) distingue ainsi la « **complexation de surface** » qui a pour conséquence l'adsorption du métal sur la matrice solide, et la « **complexation en solution** » qui favorise la mobilité du métal.

⁷ Un transfert d'électrons entre atomes résulte en une attraction électrostatique entre les ions résultants de charge opposée.

⁸ Partage plus ou moins égal d'électrons provenant d'un seul des atomes partenaires.

Les complexes, en tant que tels, sont des entités chimiques qui comportent au moins une liaison de coordination. Une telle liaison s'établit entre un atome (singulier ou d'une molécule) « *donneur* », appelé ligand, disposant d'au moins une paire d'électrons libres (comme NH₃) (Stumm & Morgan, 1996), et un atome ou ion métallique « *accepteur* » possédant au moins une orbitale vide. La molécule d'eau elle-même est le ligand le plus rencontré dans les écosystèmes, ainsi que les anions comme : OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, CN⁻, ...

La plupart des ligands inorganiques sont « *mono-dentés* » : ils ne peuvent former qu'une seule liaison de complexation. A l'inverse, un ligand est dit « *multidenté* » lorsqu'il peut fournir plusieurs doublets électroniques, c'est le cas en particulier des ligands organiques (Evans, 1989). Le nombre d'atomes ligands caractérise le caractère nucléophile du ligand : la capacité de coordination multiple (ligand multidenté) est liée directement au nombre d'atomes ligands et induit une stabilité supérieure à celle des liaisons monodentées (Yong *et al.*, 1992). La complexation par coordination avec des ligands multidentés est désignée par le terme chélation. La chélation est essentiellement réalisée dans la fraction organique du sol principalement par les groupements carboxyliques des acides humiques et fulviques des matières organiques (Alloway, 1995). Mais les substances humiques renferment un mélange très complexe de groupes fonctionnels (groupes carboxyles, phénols, alcools et carbonyles) dont les capacités de complexation avec les métaux peuvent varier considérablement (Evans, 1989). La stabilité des complexes formés augmente avec le pH (ionisation croissante des groupes fonctionnels), avec la température et est également soumise à variation selon l'hydratation des groupes fonctionnels (Yong *et al.*, 1992).

La formation de complexes de surface est décrite par des phénomènes d'adsorption non spécifique (formation de complexes de sphère externe, par un échange d'ions qui est de nature purement électrostatique) mais aussi et surtout par des phénomènes d'adsorption spécifique (formation de complexes de sphère interne, impliquant une réaction chimique par échange de ligands et modifiant le point de charge nulle de la surface impliquée) (Stumm & Sulzberger, 1992; Bourrelier & Berthelin, 1998; Herbillon, 1994). Prenons le cas par exemple des oxydes de fer, qui sont des colloïdes à charges variables. En fonction du pH, ils peuvent devenir soit des échangeurs d'anions (A⁻), soit des échangeurs de cations (C⁺), soit encore des espèces neutres selon que leur surface adsorbe ou non les protons de la solution (Figure 3).

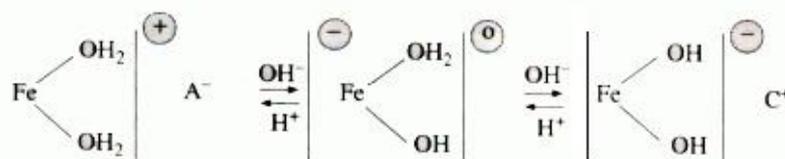


Figure 3 : Représentation schématique des propriétés de surface des oxydes de fer en fonction du pH (d'après Herbillon, 1994).

La Figure 3 illustre l'existence d'un point de charge nulle, pour lequel ces oxydes ne sont pas chargés. Une caractéristique que les oxydes de fer partagent avec ceux d'aluminium, et qui les distingue des autres colloïdes silicatés ou organiques des sols, est de posséder un point de charge nulle très élevé (valeurs de pH comprises entre 8 et 9 environ). Dans la plupart des environnements pédologiques, les oxydes de fer sont donc susceptibles de

posséder des surfaces participant à l'échange d'anions (Herbillon, 1994). Ils sont également et surtout impliqués dans des phénomènes d'adsorption spécifique, qui consiste en des réactions chimiques de surface (formation de complexes de sphère interne) impliquant des anions comme les phosphates, les sulfates, des anions d'acides organiques même de poids moléculaire élevé et des cations de métaux lourds (Stumm & Sulzberger, 1992; Herbillon, 1994).

La complexation des métaux peut résulter ainsi en une adsorption du métal par adsorption du complexe formé, ou en une solubilisation du métal si le complexe formé est très soluble (Wang *et al.*, 1997). Le comportement du complexe métallique est par conséquent complètement différent de celui du métal libre, ce qui explique l'influence de la concentration en phase liquide de complexes solubles sur la fixation du métal (Hébrard-Labit, 1999).

I.3.4.3. Précipitation et co-précipitation

Les séquences de dissolution/précipitation sont très importantes pour la rétention des éléments en traces minéraux dans les sols, même si elles sont généralement moins rapides que la plupart des réactions d'adsorption/désorption (Bourg, 1988). La **précipitation** se traduit, soit par un accroissement de la surface solide, soit par la formation d'une nouvelle phase solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel (Sposito, 1989); elle correspond ainsi au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide (inverse de la dissolution) selon l'équilibre :



où, *A* et *B* représentent des espèces dans la phase liquide et *n* et *m* leurs stoechiométries respectives.

La précipitation peut se produire dans l'eau des pores ou à la surface des particules de sol et elle est généralement favorisée par une augmentation de pH et par une concentration élevée en soluté (Evans, 1989; Yong *et al.*, 1992).

Quant à la **co-précipitation**, elle peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments.

Selon Evans (1989), les cations métalliques précipitent le plus souvent avec les oxydes, les hydroxydes et les carbonates, et dans une moindre mesure avec les sulfures, les phosphates et les silicates. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité. Dans le cas de la précipitation d'une espèce $A_n B_m$ ils peuvent ainsi s'exprimer sous la forme suivante :

$$K_s = \{A\}^n \cdot \{B\}^m \quad (\text{I.2})$$

où, $\{A\}$ et $\{B\}$ représentent les activités des espèces dans la phase liquide et *n* et *m* leurs stoechiométries respectives. L'espèce formée précipite lors du dépassement du produit de solubilité (K_s).

I.3.5. Principaux facteurs influençant la rétention des éléments en traces minéraux

Il a été montré précédemment que la rétention des éléments en traces minéraux dans les sols peut s'expliquer par plusieurs mécanismes physico-chimiques impliquant une grande variété de facteurs. La diversité des mécanismes mis en jeu rend difficile l'étude exhaustive des facteurs bio-physico-chimiques affectant le comportement des éléments dans les sols. Les principaux facteurs sont présentés dans les paragraphes suivants au regard des mécanismes d'interactions sol / éléments en traces minéraux.

I.3.5.1. Facteurs physico-chimiques

I.3.5.1.1. pH

Dans les sols, les protons sont fournis essentiellement par la dissociation du $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, qui provient de la respiration des racines et de la microflore. L'oxydation des sulfures favorise la diminution du pH. A l'inverse, l'hydrolyse des minéraux altérables consomme les protons et conduit à une augmentation de pH (Bourrelier & Berthelin, 1998).

Le pH est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté (effet direct) mais aussi sur l'adsorbant et sur le milieu liquide (effet indirect).

- **Effet direct** : l'acidité de la solution du sol augmente généralement la solubilité des éléments en traces minéraux en modifiant l'équilibre de répartition des métaux entre la phase liquide (élément solubilisé) et solide (précipité). Le pH du milieu influence ainsi leur spéciation et leur mobilité. Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ...), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des particules du sol et donc augmente la fixation des cations par le sol (Alloway, 1995). Au contraire, lorsque les éléments sont stables sous forme anionique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , ...), la solubilité augmente avec le pH (Bourg & Loch, 1996).
- **Effet indirect** : en condition acide, les sites échangeables sont occupés par les protons H^+ entraînant alors la libération des espèces adsorbées sur la matière organique et les argiles (phénomène de compétition entre les protons et les cations métalliques). Les carbonates tels que la calcite se dissolvent partiellement lorsque le pH augmente, entraînant ainsi la libération des éléments qui leur sont associés. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe I.3.4.1.2., le pH influence également fortement les phénomènes d'adsorption entre les particules du sol et les éléments en traces minéraux, car il détermine la charge de surface des particules solides (Evans, 1989). En effet, 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. L'association de protons avec la surface à faible pH lui confère ainsi une charge positive, tandis que la dissociation de protons, en conditions moins acides, lui confère une charge négative (Evans, 1989).

Pour évaluer le risque de mobilisation de ces éléments dans le sol, il apparaît aussi important de connaître *le pouvoir tampon du sol*, c'est-à-dire sa capacité à maintenir le

niveau de pH naturel malgré l'apport de substances acides ou basiques (Yong *et al.*, 1992), et conserver ainsi des conditions favorables à l'immobilisation des éléments.

1.3.5.1.2. Conditions d'oxydo-réduction

Dans les sols, les principaux éléments mis en jeu dans les réactions d'oxydo-réduction sont : C, N, O, S, Mn et Fe (Bourrelier & Berthelin, 1998). Il existe 3 voies par lesquelles les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des éléments en traces minéraux dans les sols (Bourrelier & Berthelin, 1998) :

- le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI) nettement plus mobile (effet direct) ;
- la formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément : la solubilisation des oxydes, (oxy)hydroxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, en conditions réductrices et à pH acide, est d'ailleurs considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (effet indirect) (Bourrelier & Berthelin, 1998);
- le changement de l'état d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément pour former un complexe soluble (effet indirect) : l'oxydation des sulfures en sulfates, par exemple, permet de solubiliser les éléments associés. Inversement la réduction des sulfates en sulfures en conditions très réductrices, peut conduire à la précipitation de sulfures métalliques dont le produit de solubilité est très faible (Alloway, 1995).

Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réductrices de la solution de sol ; des conditions réductrices ont en effet tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminuent (Alloway, 1995). La mobilité des éléments en traces minéraux sera donc fortement influencée, directement et indirectement comme précisé précédemment, par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) (Bourg & Loch, 1996).

1.3.5.1.3. Force ionique

La solution du sol se compose d'eau, de substances minérales dissoutes constituées essentiellement de divers anions (nitrates, bicarbonates, chlorures, sulfates) et cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+), et de matières organiques dissoutes dont la composition est similaire à celle des acides humiques et fulviques (Koskinen & Harper, 1990). La présence de matières organiques dissoutes endogènes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration (totale) en un cation augmente avec la formation de complexes organo-métalliques (Salomons *et al.*, 1995).

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 de l'élément par la matrice est faible. La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption de l'élément par le sol, en favorisant la formation de complexes d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant, l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie

répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément (Espiau, 1994; Pantsar-Kallio & Manninen, 1997).

I.3.5.2. Facteurs microbiologiques : effets directs et indirects

Les micro-organismes présents dans le sol se différencient par leur très grande diversité métabolique (Gadd, 1992; Berthelin *et al.*, 1994; Ehrlich, 1996). Leur métabolisme repose sur des réactions d'oxydo-réduction au cours desquelles des molécules ou ions, appelés donneurs ou substrats, sont oxydés aux dépens d'autres, appelés accepteurs, qui, eux, sont réduits par les micro-organismes. La quantité d'énergie que les cellules peuvent récupérer en réalisant ces réactions est directement proportionnelle à la différence de potentiel existant entre les couples donneur et accepteur (Berthelin *et al.*, 1994).

Deux principaux types de micro-organismes du sol peuvent être distingués : les micro-organismes dits « *chimolithotrophes* » et les micro-organismes dits « *chimioorganotrophes* », selon qu'ils utilisent, en tant que source d'énergie nécessaire à leur croissance, soit des produits minéraux, ou alors des produits organiques, respectivement.

Les micro-organismes agissent sur la mobilité des éléments en traces minéraux dans le sol par la mise en œuvre de diverses voies métaboliques qui influent sur leur spéciation et aboutissent, soit à leur solubilisation dans la phase liquide, soit à leur précipitation (Berthelin *et al.*, 1994; Bayard *et al.*, 2002).

Par ailleurs, certains micro-organismes ont la capacité d'utiliser comme donneur ou comme accepteur d'électrons des éléments ou composés métalliques (Lovley, 1993; Stolz *et al.*, 2002). Ils peuvent ainsi catalyser, c'est à dire accélérer considérablement, des modifications de la valence et/ou de la forme chimique des éléments ou composés en question. Les micro-organismes ont alors une action directe sur les polluants métalliques dont le métabolisme peut entraîner des changements considérables de solubilité. Dans d'autres cas, l'activité microbienne du sol à partir de substrats autres que les polluants considérés est susceptible d'induire des modifications importantes des conditions physico-chimiques (pH et Eh notamment) de l'environnement des espèces métalliques (Ehrlich, 1996; Berthelin *et al.*, 1994). La modification de cet environnement et/ou la libération de métabolites organiques ou inorganiques par les micro-organismes peuvent modifier la solubilité des polluants métalliques. On parle alors de l'action indirecte des micro-organismes du sol (Bayard *et al.*, 2002).

I.3.6. Conclusion

Dans les sols, les éléments en traces minéraux existent donc sous différentes formes physico-chimiques, du fait d'interactions entre solutés et surfaces réactives minérales, organiques ou biologiques. Ces interactions influencent la spéciation des éléments en traces minéraux, affectant de fait leur mobilité (Bourg, 1988). Ils peuvent ainsi être rencontrés dans les sols sous forme d'ions libres (hydratés), sous forme de divers complexes avec des ligands organiques ou inorganiques, sous forme adsorbée ou co-précipitée (Bourg, 1988; Evans, 1989) (Figure 4). Ils sont ainsi associés de façon variée aux différents constituants du sol (Baize, 1997), comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents.

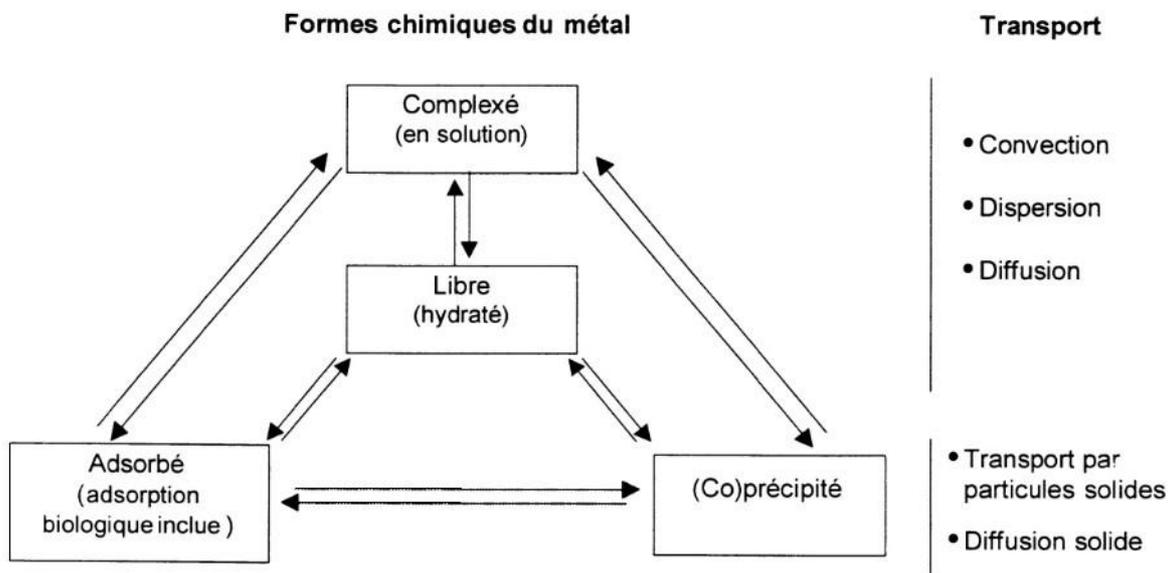


Figure 4 : Spéciation et mobilité des éléments en traces minéraux (d'après Bourg, 1988).

Comme le souligne Baize (1997), la répartition de ces éléments dans les différents compartiments (solide, liquide et gazeux) du sol n'est pas figée au cours du temps ; ils passent d'une forme à l'autre, en permanence mais avec des vitesses variables, sous l'influence de facteurs externes. L'ensemble des réactions subies par l'élément modifie, en augmentant sa mobilité (complexation soluble) ou au contraire en participant à sa rétention (précipitation ou adsorption), son transfert de la phase solide à la solution de sol (Baize, 1997; Bourg, 1988).

I.4. Problématique de l'arsenic dans les sols issus de sites pollués du secteur minier

I.4.1. Introduction

L'arsenic, élément désigné parfois sous les noms d'arsenic noir, de régule d'arsenic ou de cobolt (ou Kobolt) tire son nom du grec « *αρνησ* » qui signifie : « *mâle* ». Cette étymologie se rattacherait à d'anciennes idées philosophiques, mal étayées scientifiquement certes, faisant état de l'antagonisme des sexes jusque dans le règne minéral lui-même : l'arsenic, principe actif mâle dans le langage alchimique était capable de s'unir avec le cuivre, principe femelle dédié à Vénus, pour donner un alliage blanc comparable à l'argent. Les chinois connaissaient l'arsenic dès le 17^{ème} siècle : le Pen Ts'ao Kan Mu (ou Kang Mu), encyclopédie de la matière médicale, le décrit et fait même mention de ses propriétés toxiques (mises à profit pour détruire les souris et les insectes dans les plantations de riz) et des moyens propres à reconnaître si tel individu fut empoisonné par ledit arsenic (Pascal, 1958).

L'arsenic est principalement connu au travers de la toxicité de bon nombre de ses composés (AsH_3 gaz, $(\text{CH}_3)_3\text{As}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , ...), même s'il y a des différences de toxicité importantes entre ses différentes formes, et que les espèces les plus couramment rencontrées dans les sols ne sont pas les plus toxiques (O'Neill, 1995). C'est un métalloïde naturellement présent dans l'environnement (volcanisme, altération de la roche mère). Il est également utilisé par l'homme dans l'industrie et dans l'agriculture, principalement comme produit phytosanitaire, pour le traitement du bois, et dans la verrerie. Il est également un sous-produit de l'extraction minière (notamment lors de l'extraction du Cu, Ag et Au). L'arsenic peut aussi être présent dans d'autres activités métallurgiques où il constitue soit une impureté, soit un coproduit (Bourrelier & Berthelin, 1998). Cette activité anthropique a contribué à l'accumulation de cet élément et conduit à la pollution des différents compartiments environnementaux.

Ainsi dans ce chapitre, après une brève présentation générale de l'arsenic dans l'environnement, nous évoquerons plus en détails, du fait de la nature des sols d'études, une des sources anthropiques d'apport et d'accumulation de ce métalloïde dans l'environnement qu'est l'activité minière, et enfin nous conclurons sur sa spéciation et sa mobilité dans les sols.

I.4.2. Généralités

I.4.2.1. Propriétés

Selon la classification périodique des éléments, l'arsenic (As – Z = 33 – masse molaire : 74,9 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). L'électronégativité de cet élément est trop élevée pour lui donner un caractère métallique : il appartient au groupe des métalloïdes.

L'As existe dans la nature sous de nombreux états de valence, du fait de sa structure électronique [Ar]3d¹⁰4s²4p³ avec 3 électrons non appariés sur la couche électronique la plus externe. L'arsenic peut donc exister dans l'environnement sous différents degrés d'oxydation stables : (+5), (+3), (0) et (-3) (Matera, 2001). Quelques propriétés physico-chimiques de ce métalloïde sont récapitulées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : *Quelques propriétés physico-chimiques de l'élément arsenic (d'après Laperche et al., 2003).*

| | |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Numéro atomique | 33 |
| Masse atomique (g.mol ⁻¹) | 74,9216 |
| Point de sublimation (°C) | 613 |
| Densité | 5,73 |
| Valences | (+5), (+3), (0) et (-3) |
| Rayons ioniques (Å) | |
| As ³⁺ | 0,58 |
| As ⁵⁺ | 0,46 |

La chimie de l'arsenic est très complexe. En effet, celui-ci présente tantôt une fonction « *métalloïde* » (acides oxygénés comparables à ceux des séries phosphorées dans lesquelles à l'état ionisé, le métalloïde figure dans l'anion), tantôt une fonction « *métal* » (les sels d'arsenic sont comparables aux sels d'antimoine où le métal constitue le cation).

I.4.2.2. Distribution dans l'environnement

I.4.2.2.1. Sources naturelles

L'arsenic est un élément ubiquiste que l'on trouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants (Laperche *et al.*, 2003). L'activité volcanique, les feux de forêts et l'altération des roches constituent des apports naturels d'arsenic dans l'environnement. Les principales sources naturelles sont les roches (selon Bhumba et Keefer (1994), 99 % de l'arsenic total présent dans l'environnement y sont contenus) du fait de la facilité avec laquelle cet élément est capable de se substituer à la silice, l'aluminium ou le fer dans les réseaux cristallins des minéraux silicatés.

Dans les sols, la distribution de l'arsenic varie avec le type de sol en relation avec la nature de la roche mère (Smith *et al.*, 1998) (quantités supérieures dans les roches sédimentaires, par rapport aux roches ignées et métamorphiques (Smedley & Kinniburgh,

2002). La teneur moyenne de l'arsenic dans la croûte terrestre (lithosphère) à la surface de la terre est comprise, selon les auteurs, entre 2 et 5 mg.kg⁻¹ (Tamaki & Frankenberger, Jr., 1992), ou entre 1 et 3,4 mg.kg⁻¹ (Fengxiang *et al.*, 2003) (Tableau 7). Dans les sols, la concentration moyenne est de l'ordre de 5 mg.kg⁻¹ (Backer & Chesnin, 1975), et entre 5 et 10 mg.kg⁻¹ (Fengxiang *et al.*, 2003) (Tableau 7). Au niveau français, grâce aux travaux de prospections minières (en raison de son association avec une large variété de minéraux et de son indication de l'or et l'argent en particulier), de très nombreuses données sur l'abondance de l'arsenic dans les sols sont disponibles, indiquant des concentrations comprises entre 2 mg.kg⁻¹ (fond géochimique) et plus de 1000 mg.kg⁻¹ (anomalies géochimiques : en particulier dans les roches sous-jacentes des zones à sulfures ou sulfoarséniures (arsénopyrites) (Barbier, 2001).

Tableau 7 : *Contenus en arsenic dans la lithosphère ainsi que dans les sols et sédiments (d'après Fengxiang et al., 2003).*

| Lithosphère / sols / sédiments | Concentration moyenne (mg.kg⁻¹) |
|---|---|
| Lithosphère | 1 - 3,4 |
| Sols mondiaux | 5 - 10 |
| Sols à usage agricole (U.S.A.) | <10 |
| Sols non pollués (Canada) | 4,8 - 13,6 |
| Sols pollués par la métallurgie (Canada) | 50 - 100 |
| Sols pollués par les pesticides (Canada) | 54 |
| Sols pollués par les conservateurs du bois (Canada) | 6000 |
| Sédiments océaniques | 5 - 40 |
| Sédiments des lacs et rivières | <20 |
| Sédiments pollués par l'industrie minière (Canada) | 100-5000 |

L'arsenic est présent dans plus de 200 espèces minérales correspondant à l'arsenic élémentaire, à des arsénates, des sulfures et sulfosels, des arséniures, des arsénites, et des oxydes (O'Neill, 1995; Smedley & Kinniburgh, 2002). Une liste des principaux minéraux arséniés est donnée dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Principaux minéraux arséniés dans l'environnement (d'après O'Neill, 1995; Matera, 2001; Smedley & Kinniburgh, 2002; Laperche et al., 2003).

| Type | Principales caractéristiques | Principaux minéraux (nom, composition) | |
|-------------------|---|--|---|
| Elémentaire | Rare - Veines hydrothermales | Arsenic | As |
| Arséniate | Les plus abondants des minéraux arséniés (environ 60 %) - Produits d'oxydation de l'arsénopyrite et autres minéraux arséniés (pharmacosidérite) ; minéraux secondaires (scorodite), ... | Scorodite | FeAsO ₄ .2H ₂ O |
| | | Pharmacosidérite | Fe ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₃ .6H ₂ O |
| | | Pharmacolite | CaHAsO ₄ |
| Sulfure, sulfosel | Environ 20% des minéraux arséniés - stables en conditions réductrices Veines minérales (arsénopyrite) ; veines hydrothermales, points chauds, produits de sublimations volcaniques, argiles et boues (orpiment et réalgar), ... | Arsénopyrite (mispickel) | FeAsS |
| | | Orpiment | As ₂ S ₃ |
| | | Réalgar | AsS |
| Arsénite | Stables en conditions thermodynamiques restreintes Minéraux secondaires | Armangite | Mn ₃ (AsO ₃) ₂ |
| | | Finnemanite | Pb ₅ (AsO ₃) ₃ Cl |
| Arséniure | Métallurgie extractive (Löllingite et Skutterudite), roches métamorphiques (Skutterudite) | Skutterudite (Cobaltite) | CoAs ₃ |
| | | Löllingite | FeAs ₂ |
| Oxyde | Forte solubilité – Minéraux secondaires formés par l'oxydation de l'arsenic natif (arsenolite), du réalgar (claudetite), de l'arsénopyrite et autres minéraux arséniés (arsenolite et claudetite) | Claudetite | As ₂ O ₃ |
| | | Arsenolite | As ₂ O ₃ |

Des associations très fréquentes avec le soufre sont notées, traduisant un comportement chalcophile (Juillot, 1998). L'arsenic a ainsi tendance à s'associer soit avec des dépôts de phases minérales porteuses de sulfures, soit en tant que minéraux arséniés proprement dit, soit en tant que constituant mineur d'autres minéraux contenant du soufre. Dans ces zones, les concentrations dans les sols en arsenic sont souvent supérieures à 100 mg.kg⁻¹ et celles des eaux de surface ou souterraines peuvent atteindre 100 à 5000 µg.L⁻¹ (Coste, 2002).

1.4.2.2.2. Sources anthropiques

Les activités humaines qui ont contribué aux apports d'arsenic dans les sols et l'environnement sont issues des industries du secteur primaire et du secteur secondaire (Smith et al., 1998). L'arsenic est ainsi utilisé dans l'agriculture et de nombreuses industries telles que l'industrie du bois, du verre, la fabrication de produits pharmaceutiques, ou la

métallurgie. Les principales utilisations actuelles des composés arséniés sont rappelées dans le Tableau 9 (Azcue & Nriagu, 1994). Quelques sources anthropiques sont ainsi brièvement évoquées dans ce paragraphe et une partie plus importante sera consacrée à l'arsenic en contexte minier dans les paragraphes suivants du fait de l'origine des sols étudiés.

Tableau 9 : Principales utilisations modernes des composés arséniés (d'après Nriagu & Azcue, 1990).

| Secteurs | Utilisations |
|--------------|---|
| Agriculture | Pesticides, insecticides, défoliants, herbicides, raticides, traitement du bois. |
| Bétail | Compléments alimentaires, préventions de maladies (dysenterie, ...) |
| Médecine | Traitement de la syphilis, de l'amibiase, de perturbations du sommeil, ... |
| Electronique | Composition des semi-conducteurs, cellules solaires, montres digitales, ... |
| Industrie | Fabrication du verre, céramiques, synthèse de produits pharmaceutiques, catalyse, pyrotechniques, ... |
| Métallurgie | Alliages non ferreux (agents durcisseurs du cuivre et du plomb), piles et batteries, ... |

Selon Fengxiang *et al.* (2003), les composés arséniés ont été massivement utilisés dans le domaine agricole (environ 90 %) pendant plus d'un siècle jusqu'aux années 1940. Ils sont encore à l'heure actuelle utilisés dans le traitement du bois.

Cette utilisation accrue dans le traitement du bois se traduit par des concentrations très importantes dans les sols, comme souligné dans le Tableau 7 pour des sols canadiens.

Malgré sa toxicité, l'arsenic reste encore utilisé dans le domaine agricole en tant qu'herbicide principalement sous la forme de monosodium méthaneearsonate (MSMA : $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{HNa}$) et de disodium méthaneearsonate (DSMA : $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{HNa}_2$), de défoliant principalement sous la forme d'acide arsénique (H_3AsO_4) et d'acide diméthylarsinique (DMA : $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$) (Azcue & Nriagu, 1994), et associé à des engrais à base de phosphates (O'Neill, 1995).

Dans l'industrie du traitement du bois pour sa conservation, l'arsenic est principalement employé dans des fongicides comme les CCA (Cuivre Chrome Arsenic), où il est présent dans la solution prête à l'emploi à une concentration maximale d'environ 1 % initialement sous la forme d'anhydride arsénique (As_2O_5). Ce traitement du bois est réservé à des usages extérieurs avec des expositions répétées ou permanentes aux humidifications (Laperche *et al.*, 2003). Aux Etats-Unis, l'US EPA (United States Environmental Protection Agency) a d'ailleurs récemment décidé d'interdire l'utilisation de ces CCA pour un usage privé (US EPA, 2002).

I.4.2.3. Toxicité

L'étude de la toxicité de l'arsenic est complexe car l'arsenic est considéré comme un oligo-élément essentiel au métabolisme des organismes vivants (végétaux, animaux, hommes, ...) (Neuzil, 1990; Jain & Ali, 2000; Laperche *et al.*, 2003), mais nombreux de ses composés sont toxiques (Bissen & Frimmel, 2003). Les besoins en arsenic pour l'homme

ont été évalués entre 10 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ d'après Jacotot et Le Parco (1999) cités par Matera (2001).

Les hommes sont exposés à l'arsenic par quatre compartiments environnementaux que sont l'air, l'eau, les aliments et le sol (Caussy, 2003). Dans les sols, la concentration moyenne d'arsenic est comprise entre 5 et 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tableau 7), tandis que dans l'air sa concentration est d'environ 0,02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (World Health Organization and International Programme on Chemical Safety, 2001). La voie principale d'absorption est la voie orale, suivie de la voie par inhalation, alors que l'absorption par voie cutanée est faible. L'arsenic absorbé se distribue dans tous les organes. Son métabolisme est généralement associé à une phase de méthylation. L'arsenic et les métabolites méthylés sont éliminés par le rein dans les urines (élimination de 46 à 63 % de la dose absorbée en 4 à 5 jours) (Bisson, 2002). Les possibilités de méthylation, et donc d'élimination de l'arsenic du corps, sont limitées à une dose absorbée maximale comprise entre 400 et 500 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ (Bissen & Frimmel, 2003). La sensibilité à l'arsenic varie en fonction des individus et de leur degré d'exposition. Ainsi, un sujet humain non exposé à l'ingestion d'arsenic meurt à partir d'une dose comprise entre 0,1 et 0,3 $\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$, alors qu'un autre soumis à une exposition chronique pourra supporter l'ingestion de concentrations supérieures à 1 $\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$, sans manifestations d'empoisonnement aigu (Bissen & Frimmel, 2003).

La toxicité biologique de l'arsenic dépend de sa forme chimique, de son degré d'oxydation et donc de sa biodisponibilité, c'est-à-dire sa capacité à être libéré des différents compartiments environnementaux (air, sol, eau et aliments) et à atteindre les organes cibles de l'hôte (Caussy, 2003). Ainsi, parmi les formes inorganiques, l'As (+III) est considéré comme plus toxique que As (+V). Ces formes inorganiques sont elles-mêmes considérées comme étant plus toxiques que les formes méthylées. La biométhylation, c'est-à-dire la transformation biologique d'arsenic inorganique en un composé organique avec un ou plusieurs groupements méthyles, est souvent considérée comme un processus de détoxification. La toxicité de l'arsenic varierait comme suit (Laperche *et al.*, 2003) :

$\text{AsH}_3_{\text{gaz}}$, As (-III) > As (III) > As (V) > composés méthylés **(I.3)**

Cependant des études récentes (Aposhian *et al.*, 2000; Mass *et al.*, 2001) tendent à contredire cet ordre de toxicité, car des espèces méthylées d'arsenic trivalent pourraient être plus toxiques que As (III) inorganique. Mais, la forme la plus toxique de l'arsenic reste le gaz arsine (AsH_3) dont l'inhalation à une teneur supérieure à 250 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ d'air est mortelle quasi-instantanément (Laperche *et al.*, 2003).

Le mécanisme létal diffère selon la forme trivalente ou pentavalente de l'arsenic inorganique. Dans le cas de l'arsenic trivalent, le principal effet toxique est lié à l'inhibition du complexe enzymatique pyruvate déshydrogénase. Il interfère aussi avec le métabolisme du glucose et son entrée dans la cellule inhibe également la glutathion synthétase, la glucose-6-phosphate déshydrogénase et la glutathion réductase (Bisson, 2002). Quant à la forme pentavalente, sa toxicité est principalement due à sa transformation en arsenic trivalent. Elle peut également entrer en compétition avec les ions phosphates dans les réactions cellulaires et jouer le rôle de découpleur des phosphorylations oxydatives,

inhibant la synthèse d'ATP (adénosine triphosphate) (Gorby, 1994; Bisson, 2002; Bissen & Frimmel, 2003).

L'arsenic possède une toxicité aiguë et une toxicité chronique. Les effets aigus de l'absorption d'arsenic se traduisent quelques minutes après l'ingestion typiquement par des troubles gastro-intestinaux (World Health Organization and International Programme on Chemical Safety, 2001), accompagnés d'une instabilité hémodynamique et/ou d'une encéphalopathie aiguë (Bisson, 2002). Dans certains cas, les symptômes dus à une exposition courte et rapide peuvent conduire à un choc vasculaire entraînant la mort (Caussy, 2003).

Quant à l'empoisonnement chronique aux formes inorganiques de l'arsenic, il induit de nombreux effets cutanés, cardiovasculaires, hématologiques, cancérigènes, digestifs, sur le système nerveux central, le foie, le métabolisme du sucre et la fonction de reproduction aussi bien chez l'homme que l'animal (Bisson, 2002). Lors de l'exposition quotidienne à de très faibles concentrations d'arsenic (ingestion comprise entre 0,01 et 0,1 mg.kg⁻¹ ou inhalation comprise entre 0,007 et 0,613 mg.m⁻³), les effets cutanés sont l'indicateur le plus sensible (Bisson, 2002). La peau étant un des organes cibles, des changements typiques au niveau de l'épiderme apparaissent, caractérisés en particulier par une hyper pigmentation et un durcissement de la peau en particulier au niveau des extrémités (mélanodermie, hyperkératose) (Caussy, 2003).

Ainsi, l'un des plus désastreux problèmes mondiaux liés à l'arsenic concerne la contamination des eaux souterraines à la fois par des sources géologiques et anthropiques (World Health Organization, 2001). Il est ainsi estimé que plus de trente millions de personnes ont été exposées aux eaux souterraines contaminées par l'arsenic à différentes teneurs, et qu'au moins 250 000 personnes présentent d'ores et déjà les symptômes d'une intoxication chronique dans 5 pays du sud-est asiatique (Inde, Bangladesh, Myanmar, Népal et Thaïlande), le pays le plus touché par cette catastrophe étant le Bangladesh (Caussy, 2003).

I.4.3. L'arsenic dans le secteur minier

L'arsenic est naturellement présent dans de nombreux minerais sous forme de minéraux en tant que composant majeur ou inclus dans les sulfures (Coste, 2002). Il est ainsi présent dans de nombreux gisements de plomb, d'argent, de cobalt, de zinc, de cuivre et d'or et peut être libéré lors des processus de grillage et de raffinage des minerais.

L'arsenic est ainsi principalement extrait en tant que sous-produit de nombreuses exploitations minières et métallurgiques (mines d'or, fonderies de cuivre, ...). Il est alors utilisé comme matière première dans de nombreuses industries (pesticides, traitement du bois, pharmaceutiques, ...), mais on le retrouve également en tant que résidu dans les rejets atmosphériques (fonderies, centrales thermiques) et dans de nombreux déchets miniers (Coste, 2002; Le Hécho, 2002).

Comme le souligne le BRGM (Clozel *et al.*, 2002), la vente d'arsenic n'a jamais été la raison de l'ouverture d'une mine. Il représente plutôt un surcoût, du fait de sa présence qui accompagne quasi-systématiquement la production de concentrés valorisables, entraînant la mise en place d'opérations spécifiques pour l'éliminer du 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 dans le cas des mines d'or, l'extraction de l'or à partir de minerais contenant des sulfures (pyrite (FeS_2) et arsénopyrite (FeAsS), principalement) libère des quantités importantes d'arsenic dans l'environnement en raison du traitement du minerai et de l'oxydation pendant le stockage.

I.4.3.1. Principaux procédés de l'extraction métallurgique des minerais d'or

Les minerais d'or présentent deux caractéristiques générales : d'une part, l'or y est pratiquement toujours présent sous sa forme métallique, souvent allié à l'argent, mais rarement lié chimiquement aux éléments associés (sulfures de fer, arsenic, antimoine, cuivre, plomb, ou zinc) ; d'autre part, les teneurs des minerais exploités sont toujours très basses, dépassant rarement 10 g.t^{-1} (Michel, 1985).

Dans les mines d'or françaises pour des minerais sulfurés et arséniés, les principaux procédés d'extraction employés sont la pyrométallurgie (métallurgie extractive) et/ou la cyanuration (extraction hydrométallurgique) (Coste, 2002).

Ces procédés font suite à l'extraction des minerais de la mine, suivie d'une concentration et d'une préparation des minerais principalement par flottation et grillage (Figure 5).

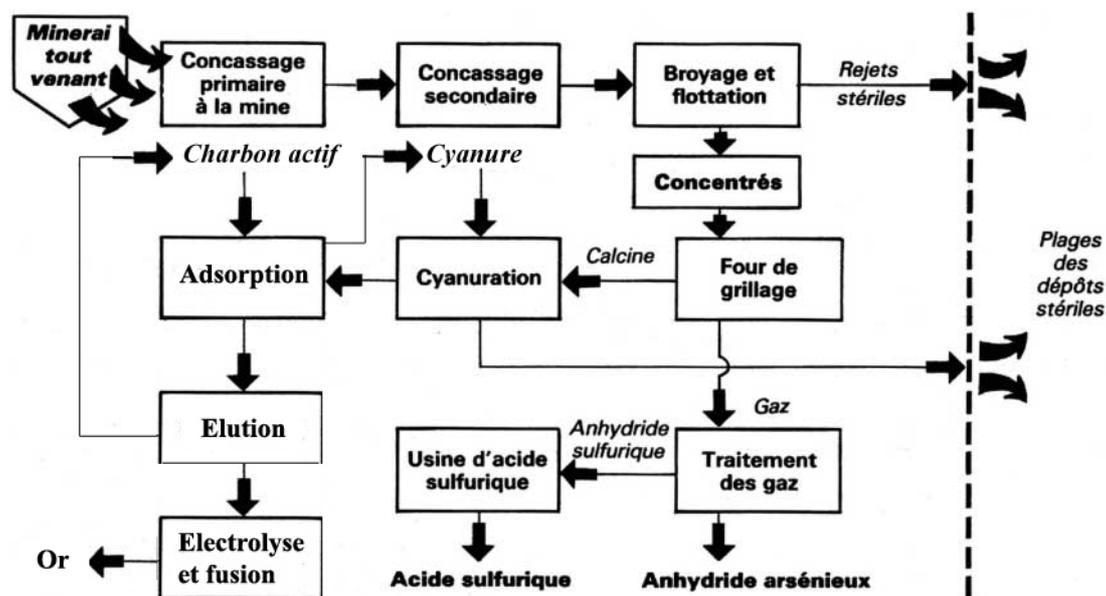


Figure 5 : Principales étapes du traitement d'un minerai d'or sulfuré et arsénié, comportant une extraction hydrométallurgique (cyanuration et adsorption sur charbon actif) (schéma modifié d'après Michel, 1985).

L'étape de flottation permet une concentration du minerai et consiste généralement en une simple séparation par décantation du concentré de sulfures enrichi en or et de produits stériles envoyés aux plages de dépôts (Michel, 1985).

Le grillage vise à éliminer sous forme gazeuse des éléments du minerai (SO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , ZnO ...), autres que CO_2 et H_2O , ou à transformer la matière afin d'appliquer, ensuite, des méthodes pyrométallurgiques ou hydrométallurgiques (Blazy & Jdid, 1998).

Dans le cas d'un traitement hydrométallurgique ultérieur, le grillage a pour but essentiel l'obtention d'un produit calciné plus ou moins poreux, facilitant ainsi la mise en solution de l'or. Alors que dans le cas d'un traitement pyrométallurgique, un grillage agglomérant peut être réalisé afin de modifier les caractéristiques physiques du minerai. Dans tous les cas, le grillage permet une désulfuration partielle et une épuration du minerai. En effet, une partie du soufre des sulfures est brûlée et passe dans les gaz sous la forme de SO₂, ainsi qu'une fraction notable d'autres constituants volatils tels que l'arsenic, le bismuth, l'antimoine lorsqu'ils sont présents dans le minerai. Les gaz doivent donc être traités avant leur émission dans l'atmosphère (Michel, 1985; Blazy & Jdid, 1998).

L'extraction par pyrométallurgie consiste, après broyage du minerai et concentration par flottation des sulfures et de l'or, puis agglomération du concentré par grillage, à le fondre dans un four pour obtenir des mattes (sulfures de fer contenant du cuivre et de l'or) vendues pour l'or contenu. Le soufre, l'arsenic et le bismuth peuvent également être récupérés pour la vente. Pour des raisons écologiques et économiques, la pyrométallurgie est généralement abandonnée au profit de la cyanuration en cuves, utilisant la solubilité de l'or dans les cyanures alcalins.

Lors du traitement hydrométallurgique par cyanuration et adsorption sélective et préférentielle de l'or dans les particules poreuses de charbon actif, dont les principales étapes sont résumées dans la Figure 5, 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 parallèles (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 représentée par l'équation I.4 d'Elsner (Michel, 1985):



La réaction entraîne la formation de soude. Il est d'ailleurs nécessaire d'opérer en milieu basique (pH supérieur à 10), afin d'éviter la décomposition du cyanure par l'acide carbonique présent dans l'eau (Michel, 1985). L'adsorption sur charbon actif permet 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.

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

Reste à extraire l'or du charbon et réactiver celui-ci pour réemploi. Cette opération d'éluion peut être effectuée par percolation à chaud (70°C) d'une solution de soude (1 à 2 % en masse) et d'alcool (10 à 20 %), suivie de son électrolyse, dépôt sur une cathode de laine de fer, et fusion de celle-ci en lingots. La réactivation des grains de charbon est obtenue par chauffage, à l'abri de l'air, à une température de 600 à 750°C afin d'éliminer les contaminants organiques et de recréer une nouvelle surface active (Michel, 1985).

I.4.3.2. Arsenic : sous-produit et résidu de nombreuses exploitations minières et métallurgiques

L'arsenic contenu dans les minerais n'est jamais entièrement récupéré sous forme de sous-produit, car un pourcentage non négligeable reste dispersé sur les exploitations minières et métallurgiques sous la forme de résidu de divers produits lors des différentes étapes d'exploitation et de traitements du minerai (Coste, 2002).

Dans les exploitations minières françaises, l'arsénopyrite, sulfure de fer arsénié, est majoritairement rencontrée et fournit le sous-produit arsénolite (As_2O_3). Généralement lors des étapes d'extraction et de concentration, si les minerais ne subissent 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, c'est lors du grillage que l'arsenic est transformé et séparé en un sous-produit sous forme réduite +III, très soluble : l'arsénolite (As_2O_3) (Clozel *et al.*, 2002). Comme le souligne Coste (2002), un minerai d'or est ainsi avant tout un minerai d'arsenic avec une production de l'ordre d'une demi tonne d' As_2O_3 par kilogramme d'or fondu.

L'arsenic fait en revanche figure de résidu au niveau des unités : d'extractions de la mine (exhaure, lixiviats et poussières), de flottation (dépôts de stériles), de grillage (effluents gazeux contenant du dioxyde de soufre et de l'arsenic, récupération de l'arsenic par refroidissement des gaz et production d'acide sulfurique par le dioxyde de soufre) et de traitements des concentrés par pyrométallurgie ou par cyanuration. On le retrouve également associé à des phases porteuses « anthropiques », telles que les scories et laitiers, où il est présent sous formes de sulfures (mattes), ou bien en constituant à part entière des verres, dans les traitements par pyrométallurgie (Clozel *et al.*, 2002). Par altération météorique induisant un processus d'oxydation et un Drainage Minier Acide (DMA), ces résidus remobilisés peuvent ainsi engendrer un important relargage d'arsenic dans le réseau hydrographique (Coste, 2002).

I.4.4. Spéciation et mobilité de l'arsenic dans les sols

L'arsenic, existant sous une grande variété de composés organiques et inorganiques dans les sols, est majoritairement présent sous la forme d'arsénite (As III) ou d'arséniate (As V) (Masscheleyn *et al.*, 1991). Ses propriétés bio-physico-chimiques (mobilité, biodisponibilité, et toxicité) dans les sols sont liées à sa spéciation (Van Herreweghe *et al.*, 2003).

I.4.4.1. Spéciation de l'arsenic

Originellement, le terme de spéciation concerne plus particulièrement les formes et associations chimiques solubles et vise à définir les modes d'associations entre anions et cations en solution (Conil & Clozel, 1999). Concernant les phases solides, cette notion de spéciation vise à définir les modes d'association et de localisation des cations ou anions sur ou dans la matrice (Conil & Clozel, 1999).

Templeton *et al.* (2000), cités par Matera (2001), ont fourni une explication concernant la notion de spéciation des métaux, retenue par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), selon laquelle : « la spéciation d'un élément est la distribution de cet élément entre ses différentes formes chimiques dans un système ». Le terme de « *spéciation* » est donc différencié des termes « *analyse de spéciation* » et « *fractionnement* » se référant à des activités analytiques (Matera, 2001).

1.4.4.1.1. Arsenic inorganique

La configuration électronique de l'arsenic entraîne la possibilité de le rencontrer dans l'environnement sous quatre degrés d'oxydation : (-3), (0), (+3) et (+5). L'arsenic natif (0) est rare, l'arsenic au degré d'oxydation (-3) n'est rencontré que dans les milieux très réducteurs où sa formation serait catalysée par une activité microbiologique (Tamaki & Frankenberger, Jr., 1992; O'Neill, 1995). Dans les sols, les composés d'arsenic sont majoritairement présents sous la forme d'espèces inorganiques, correspondant aux arsénites (As (III)) ou aux arséniates (As (V)) (Masscheleyn *et al.*, 1991), du fait de leur grande solubilité dans l'eau et de leur possibilité de changer d'états de valence suivant les conditions acido-basiques et oxydo-réductrices du milieu (Smith *et al.*, 1998). Les arsénites sont plus toxiques, plus solubles et plus mobiles que les arséniates, principalement du fait de l'adsorption préférentielle des arséniates sur les minéraux du sol (Pierce & Moore, 1982).

En absence de dioxygène, l'arsénite (As (III)) peut se présenter dans les sols sous les formes : H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$, AsO_3^{3-} . En présence de dioxygène, la forme oxydée stable de l'arsenic dans les sols est l'arséniate (As (V)), principalement sous les formes : H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} .

Les principales espèces chimiques de l'arsenic présentes dans les eaux sont des oxyanions ou des composés neutres inorganiques (Laperche *et al.*, 2003). Les équilibres en solutions aqueuses de l'acide arsénique (As V) et de l'acide arsénieux (As III) sont donnés dans les équations I.5 à I.10 suivantes (O'Neill, 1995) :

Acide arsénique :



Acide arsénieux :



Les espèces aqueuses de l'arsenic thermodynamiquement stables pour des valeurs de pH modérées (4 à 8, classiquement rencontrées dans les sols) correspondent pour As (III) à la forme inorganique neutre H_3AsO_3 , et pour As (V) aux formes anioniques HAsO_4^{2-} et H_2AsO_4^- (Figure 6) (Smith *et al.*, 1998).

Comme le soulignent Masscheleyn *et al.* (1991) et Carbonell-Barrachina *et al.* (1999), le pH et le potentiel d'oxydo-réduction gouvernent l'état d'oxydation de l'arsenic dans les sols, et par conséquent, l'influence sur sa mobilisation est encore plus importante. L'influence du pH et du Eh sur les formes chimiques en solution de l'arsenic est décrite par le diagramme de stabilité de la Figure 6.

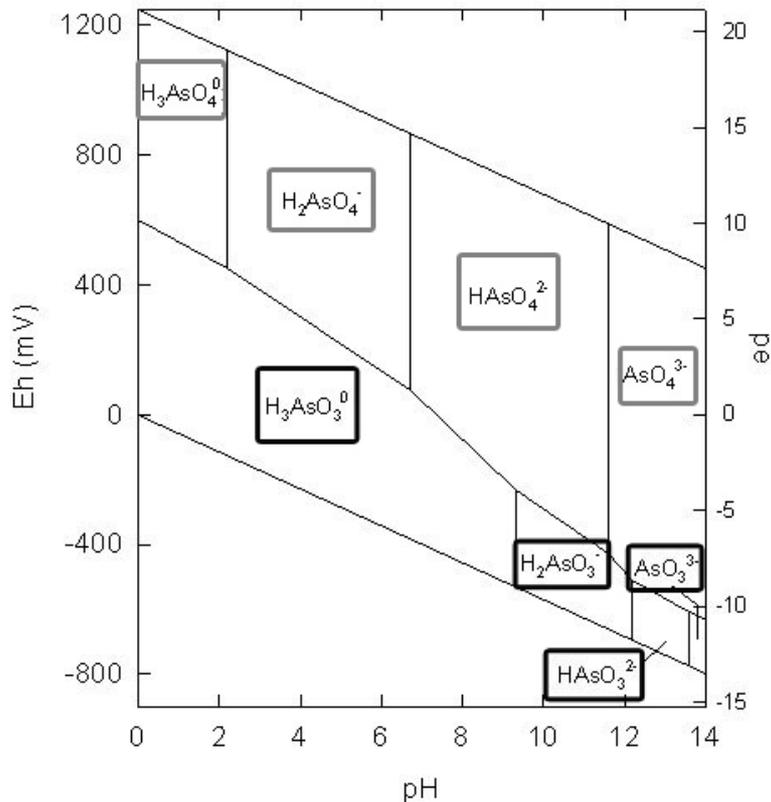


Figure 6 : Diagramme Eh-pH pour les espèces aqueuses d'arsenic du système As-O₂-H₂O à 25°C et une pression totale de 1 bar (Encadrées en gris clair : espèces d'As (V) ; et encadrées en noir : espèces d'As (III) (d'après Brookins, 1988; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Les changements d'état d'oxydation liés aux variations des conditions acido-basiques et oxydo-réductrices sont en général des réactions lentes, ce qui explique que les espèces rencontrées dans les eaux interstitielles ne correspondent pas toujours à la distribution thermodynamique attendue (Le Hécho, 2002).

Dans les solutions de sols, l'arsenic total pourra ainsi être composé des espèces suivantes (Sadiq, 1997):

$$[\text{As total}] = [\text{H}_3\text{AsO}_4^0] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{AsO}_2^-] + [\text{HAsO}_2^0] + [\text{AsO}_3^{3-}] + [\text{HAsO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_3^-] + [\text{H}_3\text{AsO}_3^0] \quad (\text{I.11})$$

1.4.4.1.2. Arsenic organique

Les formes organiques de l'arsenic co-existent dans les sols à la fois sous des états trivalents et pentavalents, principalement du fait de réactions de méthylation microbienne

des oxyanions d'arsenic. Cette méthylation peut ainsi conduire à la formation de composés tels que : l'acide monométhylarsinique (MMAA, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), le diméthylarsine (DMA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$), et le triméthylarsine (TMA, $(\text{CH}_3)_3\text{As}$) (O'Neill, 1995), ainsi que l'arsine gazeux (AsH_3) (Smith *et al.*, 1998).

Les réactions de méthylation dépendent à la fois des espèces arséniées, des micro-organismes telluriques et des conditions physico-chimiques du milieu (Smith *et al.*, 1998; Tamaki & Frankenberger, Jr., 1992). Les bactéries conduisent seulement à la formation de diméthylarsine (DMA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$) stable en l'absence d'oxygène, alors qu'en comparaison les champignons sont capables de transformer les composés organiques et inorganiques d'arsenic dans des formes volatiles de méthylarsines (Smith *et al.*, 1998; Tamaki & Frankenberger, Jr., 1992).

La présence de ces composés méthylés dans les sols peut également être liée à un apport anthropique principalement agricole (pesticides, fertilisants, engrais, ...) (Laperche *et al.*, 2003).

I.4.4.2. Mobilité de l'arsenic inorganique dans les sols

La mobilité des espèces arséniées dans les sols dépend principalement de la présence et l'importance des composés adsorbants du sol et des conditions bio-physico-chimiques du milieu (Bissen & Frimmel, 2003). Les équilibres géochimiques, mettant en jeu de nombreux processus (précipitation/dissolution, adsorption/désorption et volatilisation) ainsi que des réactions (acido-basiques, oxydo-réductrices et microbiologiques) conditionnent la mobilité potentielle de l'arsenic dans les sols (Le Hécho, 2002). Dans cette partie, seule la mobilité de l'arsenic inorganique dans les sols sera envisagée.

I.4.4.2.1. Principaux mécanismes de rétention de l'arsenic dans les sols

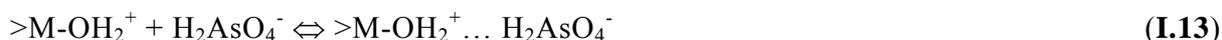
I.4.4.2.1.1. Adsorption

L'adsorption est le mécanisme principal de fixation de l'arsenic sur les particules du sol. Son intensité dépend des propriétés physico-chimiques des sols (pH, capacité d'échange cationique et anionique, ...), ainsi qu'à la concentration en arsenic et à sa spéciation dans la solution de sol et dans la matrice (Yan-Chu, 1994). Parmi les surfaces particulières du sol susceptibles de piéger l'arsenic, peuvent être principalement cités comme pour les cations métalliques : les oxydes et les hydroxydes de Fe (III), d'Al (III), Mn (III/IV), la matière organique, les minéraux argileux ; et/ou les carbonates de calcium (Laperche *et al.*, 2003; Bissen & Frimmel, 2003).

I.4.4.2.1.1.1. Adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse

L'adsorption de l'arsenic sur les oxydes et hydroxydes métalliques est décrite par des phénomènes de complexation de surface. Dans ce type de réaction, l'arsenic va se fixer à la surface du minéral sur les groupements hydroxyles (Laperche *et al.*, 2003).

Schématiquement, les anions arséniés comme AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , etc., peuvent interagir avec les groupements $>\text{M-OH}$ de surface, où M peut être Al et Fe dans les oxydes et hydroxydes selon des réactions comme ci-dessous (Clozel *et al.*, 2002) :



ou



L'arsenic peut également être fixé par les oxydes et hydroxydes de manganèse, mais selon des mécanismes plus complexes que ceux décrits précédemment. L'adsorption de l'arsenic serait liée à des processus d'oxydation de l'arsenic et de réduction du manganèse, comme cela a été montré en présence de dioxydes de manganèse (birnessite, $\delta\text{-MnO}_2$) (Oscarson *et al.*, 1981).

Comme le souligne Sadiq (1997), cette adsorption de l'arsenic sur ces phases minérales est difficile à décrire chimiquement du fait de la difficulté à discriminer les phénomènes réactionnels en présence, la fixation de l'arsenic étant la résultante à la fois d'une adsorption non-spécifique (formation de complexes de sphère externe) mais surtout d'une adsorption spécifique (formation de complexes de sphère interne).

Selon Bissen et Frimmel (2003), la fixation de l'arsenic est principalement liée à la surface spécifique et à la cristallinité des oxydes et hydroxydes. Les oxydes de fer amorphes montrent en effet un pourcentage nettement plus fort de fixation de l'arsenic que les oxydes de fer cristallisés, en accord avec des surfaces spécifiques plus élevées (Bowell, 1994). Cette adsorption de l'arsenic par les oxydes de fer amorphes est liée à leur forme très hydratée qui permet aux autres ions hydratés de diffuser librement à travers la structure sans être limités aux sites de surface externe, comme c'est le cas pour des solides cristallins (Bhumba & Keefer, 1994).

L'adsorption de l'arsenic sur ces surfaces est également particulièrement dépendante du pH et de la spéciation de l'arsenic dans la solution de sol. Les travaux de Pierce et Moore (1982) ont ainsi montré que le maximum d'adsorption de As (III) sur des hydroxydes de fer amorphes est situé pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 8. Elle diminue pour des pH plus faibles. Le maximum d'adsorption de As (V), est atteint pour des valeurs de pH aux environs de 4 et 5, et diminue ensuite pour des pH plus alcalins (Pierce & Moore, 1982). De plus, la quantité en As (III) adsorbée sur les hydroxydes de fer amorphes est moindre comparée à celle de As (V) pour une large gamme de pH. La tendance inverse semble toutefois être observée pour des valeurs de pH supérieures à 8,5 (Laperche *et al.*, 2003). Concernant l'adsorption de l'arsenic sur les hydroxydes d'aluminium amorphes, Manning et Golberg (1997) ont montré que le maximum d'adsorption de As (III) est situé pour des valeurs de pH comprises entre 5,5 et 9, alors que celui de As (V) est compris entre des pH de 7,5 et 9,5. Ce décalage de pH des maxima d'adsorption par rapport aux hydroxydes de fer amorphes s'explique par le point de charge nulle des hydroxydes d'aluminium amorphes (pcn = 9,5) supérieur à celui des hydroxydes de fer (pcn = 8,5, pour la ferrihydrite par exemple) (Laperche *et al.*, 2003).

Du fait d'un pcn relativement faible des hydroxydes de manganèse (pcn = 2,2), la surface souvent chargée négativement de ces hydroxydes rend difficile l'adsorption de As (III) et As (V) (présents sous forme d'oxyanions aux pH habituellement rencontrés), car une

barrière d'énergie élevée devra être franchie pour permettre ce phénomène. Leur capacité d'adsorption est donc plus faible que celle des oxydes de fer (Oscarson *et al.*, 1981). Cependant, la présence de cations en solution peut inverser cette charge et permettre ainsi l'adsorption de l'arsenic (Takematsu *et al.*, 1985).

I.4.4.2.1.1.2. Adsorption sur les argiles

Comme indiqué dans le paragraphe (I.3.3.1.1.1.), les argiles peuvent adsorber les cations et, dans une moindre mesure, les anions. Placées dans une suspension à pH neutre, les particules argileuses présentent une charge négative sur les faces (charge permanente due à une discontinuité du réseau cristallin) et positive (charges variables dues aux groupements hydroxyles (-OH) dépendantes du pH) sur les bords. Les sites d'adsorption des anions sont initialement occupés par des anions tels que des groupements hydroxyles (-OH) et peuvent être activés de la façon suivante (Frost & Griffin, 1977) (où M est le cation octaédrique exposé) :

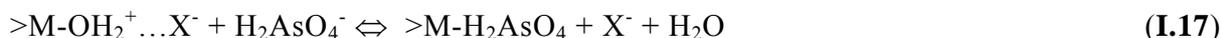
en milieu neutre :



et en milieu acide :



Les argiles alumino-silicatées contribuent donc à l'adsorption des arsénates par des réactions de complexation de surface du type (Matera, 2001) :



Dans les argiles de type kaolinite, montmorillonite et illite, une sorption des oxyanions d'arsenic sur les surfaces argileuses a ainsi été décrite par des phénomènes de complexation de surface (Goldberg & Glaubig, 1988). Il a été montré que le maximum d'adsorption des arsénates à la surface de la montmorillonite et de la kaolinite se situerait pour des valeurs de pH entre 4 et 6, avec une nette diminution pour les valeurs de pH supérieures (Goldberg & Glaubig, 1988). Toutefois l'adsorption des arsénites augmenterait régulièrement dans une plus large gamme de pH comprise entre 4 et 9 avec un maximum d'adsorption autour d'une valeur de pH d'environ 7,5 (Frost & Griffin, 1977; Goldberg & Glaubig, 1988).

Le pH et la spéciation de l'arsenic dans la solution de sol (arséniate ou arsénite) ont donc une influence importante dans les phénomènes intervenant dans sa sorption sur les surfaces argileuses.

I.4.4.2.1.1.3. Adsorption sur les carbonates de calcium

Si les minéraux carbonatés sont instables dans les sols acides, ils jouent un rôle très important dans les mécanismes d'adsorption de l'arsenic dans les sols alcalins, et plus particulièrement, dans les sols calcaires. En effet, Goldberg et Glaubig (1988), ont ainsi observé une adsorption croissante des arsénates, par échange de ligands, sur la calcite pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 12 avec un maximum autour de 10. Sadiq (1997)

souligne également ce rôle majeur joué par les carbonates de calcium dans l'adsorption de l'arsenic en milieu alcalin, du fait des charges positives portées par les surfaces carbonatées dans les sols dont les pH sont supérieurs à 9.

I.4.4.2.1.1.4. Rôle de la matière organique

L'arsenic sous forme d'oxyanions peut notamment présenter une certaine affinité pour la matière organique dans les sols. Il a été montré en effet que des oxyanions peuvent être liés indirectement aux groupes organiques fonctionnels par l'intermédiaire de métaux de liaisons comme les ions métalliques Al^{3+} ou Fe^{3+} (Thanabalasingam & Pickering, 1986; Ko *et al.*, 2004). Un complexe ternaire, par l'intermédiaire de ces cations métalliques de liaison, peut ainsi être envisagé comme mécanisme potentiel de liaisons entre les acides humiques et l'arsenic (Redman *et al.*, 2002).

Une interprétation plus détaillée des interactions entre les acides humiques et l'arsenic semble cependant difficile du fait du manque de connaissances de la structure chimique des acides humiques. Malgré des prétraitements visant à mobiliser les ions métalliques associés aux acides humiques, de petites quantités de métaux (Al, Fe, Ca, Mg, ou Mn) restent présentes, suffisamment pour entraîner la formation de complexes ternaires entre les arsénates, les ions métalliques et les groupes organiques fonctionnels (Ko *et al.*, 2004). Quant aux arsénites, du fait de la présence d'espèces neutres comme H_3AsO_3 pour des valeurs neutres de pH, ils semblent se lier directement aux acides humiques. Le pourcentage des formes d'arsénites organiquement complexées apparaît même plus important que celui d'arsénates, malgré la plus faible formation de complexes ternaires avec les cations métalliques et les acides humiques que dans le cas des arsénates (Ko *et al.*, 2004). La complexation de l'arsenic avec les acides humiques solubles pourraient concerner dans certains sols jusqu'à 40 % et 15 %, des arsénites et arsénates, respectivement, dissous dans les eaux interstitielles (Ko *et al.*, 2004).

I.4.4.2.1.1.5. Rôle des phosphates et autres espèces compétitrices

Le comportement chimique du phosphore est proche de celui de l'arsenic (Smith *et al.*, 1998), tel que la formation d'oxyanions (arsénates et phosphates) pour les états d'oxydation (+V). Les phosphates sont cependant stables sur une gamme de pH et de Eh plus large que les arsénates. Mais, à la différence du phosphore, l'arsenic est plus mobile, son degré d'oxydation varie plus facilement, il peut être méthylié biologiquement et peut aisément former des liaisons avec le soufre et la carbone (O'Neill, 1995).

Les constantes de dissociation de l'acide arsénique et de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) sont très proches (Tableau 10). Ainsi du fait de leur charge identique dans des gammes de pH similaires, ces deux espèces chimiques sont en compétition pour les sites d'adsorption disponibles dans les sols (Matera, 2001).

Tableau 10 : Constantes de dissociation des acides phosphorique et arsénique (d'après O'Neill, 1995).

| | pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a3} |
|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Acide phosphorique | 2,21 | 7,20 | 12,40 |
| Acide arsénique | 2,20 | 6,97 | 11,53 |

Par ailleurs, Thanabalasingam et Pickering (1986) ont mis en évidence le rôle limitant des phosphates dans l'adsorption de l'arsenic par les substances humiques. 60 et 70 % d'arséniates et d'arsénites ont pu être mobilisés par la mise en contact d'un sol avec une solution de phosphates de concentration 10^{-6} mol.L⁻¹. Bhumbla et Keefer (1994) ont également observé une forte adsorption compétitive des phosphates sur les oxydes de fer amorphes ainsi qu'une affinité plus grande des phosphates pour les oxydes d'aluminium par rapport aux arséniates.

D'autre part, en se basant sur les propriétés compétitrices des phosphates avec les arséniates, des études ont été menées afin de développer des protocoles d'extraction permettant de quantifier l'arsenic désorbable (Alam *et al.*, 2001; Matera, 2001). Ces auteurs ont d'ailleurs montré que les phosphates étaient plus efficace pour mobiliser l'arsenic (environ 40 % de l'arsenic total extrait d'un sol contaminé, par une solution de phosphate de potassium à 0,9 mol.L⁻¹) pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 8, gamme pour laquelle la dissolution de l'aluminium, du fer, et du calcium, du sol est minimale. La mobilité de l'arsenic augmente également avec des concentrations croissantes en phosphates (mise en évidence d'une concentration optimale en phosphates de 0,3 mol.L⁻¹ pour le traitement du sol étudié), avec un optimum à la température de 40 °C (Alam *et al.*, 2001).

Concernant les autres anions compétiteurs tels que F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, ou SO₄²⁻, leur présence ne semble pas affecter de façon significative l'adsorption des arséniates sur les sols (Le Hécho, 2002).

I.4.4.2.1.2. Précipitation

Le mécanisme de précipitation/dissolution est également important à considérer lors de changements de pH et de Eh, induits par des processus chimiques ou biologiques (Laperche *et al.*, 2003). C'est le cas par exemple des sols à forte teneur en sulfate, où des sulfures d'arsénites très insolubles, tels le réalgar, l'orpiment ou l'arsénopyrite, peuvent se former en conditions réductrices (Moore *et al.*, 1988; Sadiq, 1997; Gustafsson & Tin, 1994). La solubilité des précipités arséniés dépend à la fois de leur forme chimique et du pH du sol. Ainsi, la solubilité des sulfures d'arsénites, précipités formés en conditions réductrices, diminue avec l'augmentation de pH ; alors que celle des arséniates ferriques, précipités formés en conditions oxydantes, diminue avec la baisse de pH (Gulens *et al.*, 1979).

Cependant, comme le souligne Le Hécho (2002), la mobilité des arséniates serait plutôt liée à des phénomènes d'adsorption/désorption à l'interface solide/liquide qu'à des réactions de précipitation/dissolution.

I.4.4.2.2. Influence des facteurs bio-physico-chimiques sur le comportement de l'arsenic dans les sols

I.4.4.2.2.1. pH

Comme évoqué précédemment, il est couramment admis que la sorption d'arsenic sur les oxydes et hydroxydes métalliques, les minéraux argileux et les acides humiques est fortement dépendante du pH.

Pour des valeurs de pH neutres, les arsénates vont donc avoir tendance à être immobilisés en plus grande quantité que les arsénites sur des phases porteuses de type (oxy)hydroxydes de fer. Dans des conditions oxydantes, la solubilité de l'arsenic sous forme d'oxyanions d'As (V), est faible. Cependant, une importante mobilisation pourra être observée du fait de variations des conditions de pH du milieu, ou de changements d'états d'oxydations de l'arsenic (passage de As (V) à As (III)) (Masscheleyn *et al.*, 1991).

Lors de l'augmentation de pH, quatre processus de mobilisation de l'arsenic peuvent ainsi être envisagés (Matera, 2001):

- si l'on considère un processus d'adsorption non spécifique, une compétition entre les ions hydroxydes (OH^-) et les oxyanions d'arsenic pour les sites d'adsorption disponibles peut se produire (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999).
- L'augmentation des groupements hydroxyles peut également entraîner un déplacement des espèces arsénées de leurs sites de liaison par une réaction d'échange de ligand pour former des liaisons covalentes avec les phases minérales responsables de la mobilisation de l'arsenic (adsorption spécifique) (Jain & Ali, 2000).
- La solubilisation de phases arsénées, telles que des arsénates de fer (scorodite par exemple) stables pour des pH acides.
- La déstructuration du sol, du fait de pH trop élevés pouvant causer une solubilisation de différentes phases constitutives du sol.

Une diminution de pH peut également conduire à une importante mobilisation de l'arsenic lié aux (oxy)hydroxydes de fer du sol principalement selon deux hypothèses (Matera, 2001):

- la formation de complexes solubles $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{AsO}_4^-$ limitant la sorption de l'arsenic sur des composants de la phase solide (Bowell, 1994).
- La solubilisation des phases porteuses de l'arsenic pour des valeurs de pH extrêmes.

I.4.4.2.2.2. Potentiel d'oxydo-réduction

L'arsénate et l'arsénite sont les deux formes majoritaires d'arsenic inorganique rencontrées dans les sols. Les transformations entre les différents états d'oxydation de l'arsenic peuvent se produire à la fois à l'issue d'un processus biotique ou abiotique (Masscheleyn *et al.*, 1991; McGeehan & Naylor, 1994). En conditions oxydantes (+200 à +500 mV par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) (mV vs. ENH)) rencontrées dans des sols bien drainés notamment, la forme prédominante est l'arsénate. Dans des conditions réductrices (Eh inférieur à - 200 mV vs. ENH) rencontrées dans des sols saturés

en eau, par exemple, la quantité d'arsenic soluble est plus élevée que celle observée à +500 mV vs. ENH ; la forme arsénite plus mobile est alors majoritaire (Masscheleyn *et al.*, 1991).

Comme le souligne le paragraphe I.3.5.1.2., la mise en place de conditions réductrices peuvent influencer la mobilité de l'arsenic principalement selon 3 voies :

- la réduction de l'As (V) en As (III) (effet direct), avec des cinétiques de transformation relativement lentes de quelques semaines, d'après les travaux de Onken et Hossner (1995) sur un sol dopé à l'arsenic (Onken & Hossner, 1995);
- la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, principales phases porteuses de l'arsenic (effet indirect), par réduction chimique du Fe (III) en Fe (II) et du Mn (III/IV) en Mn (II) (Bissen & Frimmel, 2003);
- la sulfato-réduction (généralement catalysée par l'activité microbienne) en conditions très réductrices dans les sols riches en soufre, générant des sulfures, susceptibles d'immobiliser l'arsenic et le fer en solution sous la forme de sulfures insolubles (effet indirect) (Moore *et al.*, 1988).

Dans leur article de synthèse sur l'arsenic, Smedley et Kinniburgh (2002) concluent qu'il apparaît difficile, voir impossible, de déterminer précisément les mécanismes responsables de la mobilisation de l'arsenic présent dans un sol contaminé, placé en conditions réductrices. Car, la dissolution réductive et la désorption réductive de l'arsenic lié aux oxydes métalliques et aux argiles semblent jouer un rôle important et ne peuvent pas être expérimentalement distinguées. D'après les mêmes auteurs, la réduction des arsénates devrait normalement être attendue après la réduction des ions ferriques mais avant une réduction des sulfates, du fait des potentiels standard d'oxydo-réduction.

I.4.4.2.2.3. Activité microbienne

Les micro-organismes sont présents dans les sols et peuvent avoir une grande influence sur le cycle des éléments en changeant les degrés d'oxydation de certains composés, ce qui changera leur comportement. L'arsenic est un de ces éléments possédant un cycle biogéochimique complexe, sur lequel les micro-organismes peuvent intervenir directement (transformation de l'arsenic lui même) et indirectement en agissant sur d'autres composés (fer, manganèse et soufre notamment) auxquels l'arsenic est fréquemment lié (Ahmann, 2001):

- As (III) peut être oxydé en As (V);
- As (V) peut être réduit en As (III);
- l'arsenic peut s'adsorber sur les (oxy)hydroxydes de fer, la désorption se fait grâce aux bactéries;
- les formes inorganiques peuvent également être méthylées, et la réaction inverse de déméthylation peut aussi se produire (Leblanc & Personne, 2002).

I.4.4.2.2.3.1. Réduction bactérienne de l'arsenic

Pour se protéger contre les effets toxiques de l'arsenic, certaines bactéries réduisent As (V) au cours d'un mécanisme d'excrétion qui leur permet de résister à cet élément (Laperche *et al.*, 2003), tout en gardant à l'esprit que les bactéries sont généralement dix fois plus résistantes à As (V) qu'à As (III) (Tamaki & Frankenberger, Jr., 1992). Ce processus de détoxification n'explique donc pas à lui seul le fort taux d'arsénites dans l'environnement. Dans une grande diversité d'environnements anoxiques, de nombreux micro-organismes sont en effet capables de générer de l'énergie en couplant l'oxydation du H₂ ou du carbone organique à la réduction d'As (V) en As (III) (Ahmann *et al.*, 1994; Cummings *et al.*, 1999; Dowdle *et al.*, 1996; Macy *et al.*, 1996; Newman *et al.*, 1997; Stolz *et al.*, 2002). Cette réaction de réduction ou **respiration** de l'arsenic est également appelée : **réduction dissimilatrice** (Zobrist *et al.*, 2000). L'arsenic est en effet utilisé comme **accepteur final d'électrons** dans ce processus microbien anaérobie de respiration. La réduction dissimilatrice de As (V) est réalisée par les bactéries endogènes présentes dans les sédiments marins et l'eau douce, ce qui prouve la distribution très large de ce type de métabolisme (Laperche *et al.*, 2003). Elle est également observée au niveau de la transition aérobie/anaérobie dans les sédiments des lacs et des sols (Dowdle *et al.*, 1996).

Cette réduction peut être couplée à la réduction du soufre pour former un précipité de sulfure d'arsenic. Elle peut également être couplée à la méthanogénèse (Laperche *et al.*, 2003).

I.4.4.2.2.3.2. Oxydation bactérienne de l'arsenic

Comme le soulignent Laperche *et al.* (2003), il existe principalement deux voies d'oxydation de l'arsenic : l'**oxydation hétérotrophe** et l'**oxydation autotrophe**.

L'oxydation hétérotrophe est réalisée par des micro-organismes bactériens qui oxydent As (III) en As (V) en présence d'une source de carbone organique nécessaire à leur croissance. Ces bactéries (comme l'espèce : *Alcaligenes faecalis*) n'utilisent pas l'énergie de la réaction pour leur croissance et le mécanisme d'oxydation est un processus de détoxification (Phillips & Taylor, 1976).

L'oxydation autotrophe est réalisée par des micro-organismes, qui sont capables de se développer en utilisant l'arsénite comme donneur d'électrons, le CO₂ comme source de carbone et l'oxygène comme accepteur d'électrons (comme l'espèce: *Pseudomonas arsenoxidans*) (Ilyaletdinov & Abdrashitova, 1981). Cependant, il reste encore à déterminer si les bactéries catalysent seulement les réactions de précipitation chimique, par oxydation de As (III) en As (V) ou si elles utilisent l'arsenic dans leur métabolisme (Laperche *et al.*, 2003).

I.4.4.2.2.3.3. Désorption bactérienne de l'arsenic

L'adsorption de l'arsenic sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, et sa précipitation à la surface des sulfures en condition anaérobie semblent être les deux mécanismes gouvernant la mobilité de l'arsenic dans les milieux aqueux, dans le sol et les sédiments. Par conséquent, l'activité microbienne qui affecte l'abondance des oxydes de fer et de manganèse (Lovley, 1993) joue un rôle important dans la spéciation de l'arsenic. Du

fait de la plus grande mobilité des formes réduites du fer et du manganèse, leurs oxydes et hydroxydes sont très rapidement dissous par réduction dissimilatrice (Lovley, 1993; Lovley & Coates, 1997), entraînant dans le même temps la mobilisation de l'arsenic adsorbé sur ces surfaces (Cummings *et al.*, 1999; Ahmann, 2001) : la réduction du fer (III) et du Mn (III/IV) permet la solubilisation de la phase porteuse et, ainsi la libération de l'arséniate qui devient alors disponible aux réductions chimiques et/ou biologiques.

Pour les sols anoxiques contenant suffisamment de sulfates, la sulfato-réduction microbienne produit des sulfures qui peuvent potentiellement précipiter l'arsenic en composés comme le réalgar ou l'orpiment (Moore *et al.*, 1988). Les procédés d'oxydation correspondant (oxydation du fer (II), de Mn (II) et de S (-II)) peuvent se produire mais sont propres généralement aux environnements acides (Schlegel, 1993) et n'ont pas montré une adsorption plus forte de l'arsenic sur les oxydes métalliques ni une dissolution des sulfures d'arsenic. Si les mécanismes de réduction pour l'arsenic sont bien établis, les mécanismes d'oxydation sont moins bien compris.

I.4.5. Conclusion

L'arsenic est un métalloïde ubiquiste, naturellement présent dans l'environnement (volcanisme, altération de la roche mère). Aux concentrations habituellement rencontrées, il ne présente pas de dangers majeurs pour l'homme.

Dans le milieu naturel, l'arsenic est majoritairement rencontré sous forme anionique. Les deux degrés d'oxydation principaux sont les formes V (arséniates) et III (arsénites), As (III) étant la forme la plus mobile et la plus toxique. Dans les sols, sa concentration moyenne est comprise entre 5 et 10 mg.kg⁻¹ (Fengxiang *et al.*, 2003), mais son utilisation par l'homme dans l'agriculture et certaines industries a contribué à l'accumulation de ce métalloïde pouvant conduire à la pollution du sol et des eaux superficielles et souterraines.

Les activités minières et métallurgiques sont l'une des sources anthropiques libérant des quantités importantes d'arsenic dans l'environnement. Dans les mines d'or, l'extraction de l'or à partir de minerais contenant des sulfures (pyrite (FeS₂) et arsénopyrite (FeAsS), principalement) ne permet pas de récupérer totalement ce métalloïde sous forme de sous-produit (généralement arsénolite (As₂O₃), utilisé comme matière première dans les pesticides, ou l'industrie pharmaceutique, ...), car un pourcentage non négligeable reste dispersé sur les exploitations sous la forme de résidu dans les rejets atmosphériques (fonderies, centrales thermiques) et dans de nombreux déchets miniers (dépôts de stériles, scories et laitiers) issus des différentes étapes d'exploitation et de traitements du minerai (Coste, 2002).

La mobilité et la biodisponibilité de l'arsenic dans les sols sont étroitement liées aux conditions chimiques (pH et Eh) du milieu induites par des processus abiotiques ou biotiques, à la présence d'espèces minérales ou organiques telles que les oxydes, les argiles, les sulfures ou les acides humiques pouvant fixer à leur surface l'arsenic.

La Figure 7 illustre et résume les formes chimiques de l'arsenic et ses transformations chimiques et biologiques (associées notamment à l'activité fongique et bactérienne) dans les sols.

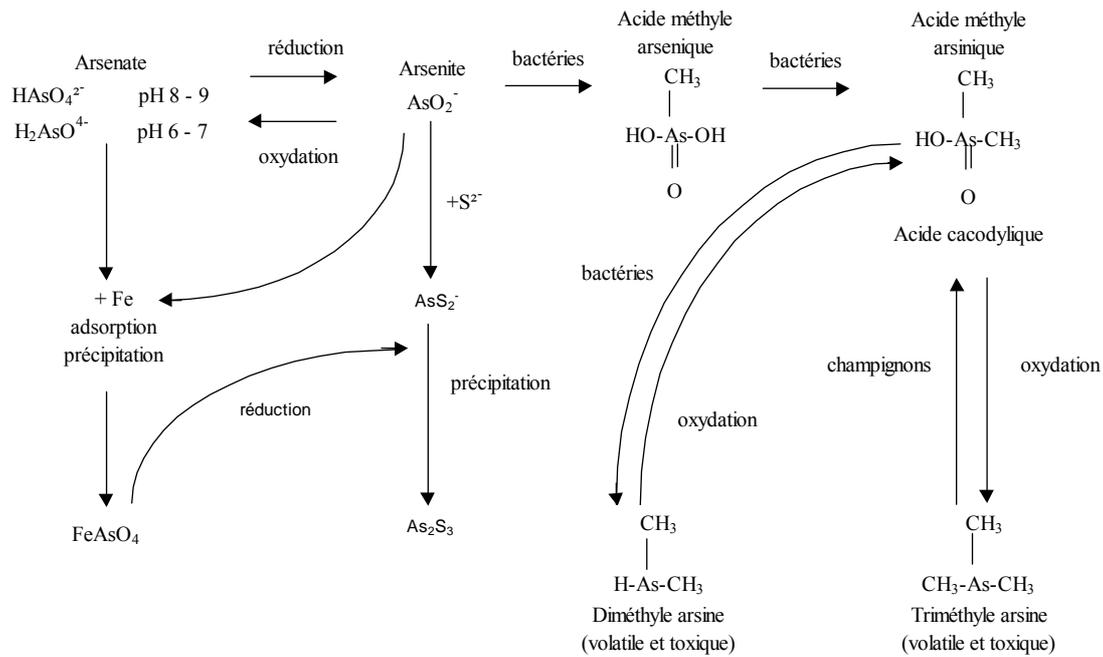


Figure 7 : Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans les sols (d'après Bhumbla & Keefer, 1994; Laperche et al., 2003).

La spéciation et la mobilité de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques dans les sols ont ainsi été examinées dans cette partie bibliographique, mais cette description des phénomènes impliqués dans la mobilisation/rétention de ces éléments en traces minérales ne permet pas de prédire correctement leur devenir dans des sols historiquement contaminés (tels que des sols miniers) et donc le risque de mobilisation des contaminants induit par cette pollution.

Les expérimentations menées dans le cadre de ces travaux de recherche doivent donc nous permettre une meilleure compréhension des mécanismes de fixation de ces éléments dans la matrice granulaire ainsi qu'une évaluation des conditions environnementales biophysico-chimiques susceptibles d'induire un fonctionnement de ces systèmes, comme sources émettrices de contaminants dans les différents compartiments environnementaux.

II. Evaluation expérimentale de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les échantillons de sols sélectionnés

II.1. Préambule

Ces travaux de recherche font suite à une étude RECORD n° 98-0505/1A (Blanchard & Moszkowicz, 1999) ainsi qu'à la Thèse de Doctorat de Claire Blanchard préparée au LAEPSI et soutenue en 2000 (Blanchard, 2000), dont l'objectif était de favoriser la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus de rétention et de mobilisation des polluants inorganiques, afin d'élaborer une méthodologie de caractérisation de leur mobilité potentielle. La méthodologie obtenue, basée sur l'utilisation de tests de lixiviation, a été adaptée et intégrée dans une démarche expérimentale (schématisée et résumée dans la Figure 8) d'évaluation de la mobilisation potentielle des constituants inorganiques présents dans les sols pollués, dans le cadre d'un programme de recherche contractuel « sols pollués » n°00-0505/2A, liant l'association RECORD et le LAEPSI (Chatain & Moszkowicz, 2002).

Cette évaluation expérimentale a été conduite sur deux sols massivement contaminés à l'arsenic issus d'un même site minier aurifère, et prévoit :

- **Une caractérisation préliminaire des échantillons de sols sélectionnés** consistant essentiellement en une détermination des paramètres physico-chimiques globaux, une étude de la texture des sols par analyse granulométrique, une analyse minérale multiélémentaire et une caractérisation minéralogique préliminaire (D.R.X. et M.E.B.-EDS, afin de déterminer les phases porteuses de l'arsenic).
- **Une caractérisation de la mobilisation des espèces inorganiques étudiées** par l'adaptation et la mise en œuvre de tests de lixiviation, classiquement employés et préalablement sélectionnés dans la Thèse de Claire Blanchard (2000), regroupés et organisés principalement en quatre sous étapes :

- o *Fractionnement opérationnel de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols d'études selon une procédure d'extractions séquentielles.*

Deux procédures d'extractions séquentielles couramment utilisées, comme celles de Tessier *et al.* (1979) et du Bureau Commun des Références (BCR, maintenant nommé Programme de Tests et Mesures) (Ure *et al.*, 1993; Quevauviller, 1994; Quevauviller *et al.*, 1998), ont été employées dans ces travaux, afin d'obtenir un « fractionnement opérationnel » (Bermond, 1999) des éléments étudiés entre les différents compartiments du sol, selon un protocole donné.

- o *Détermination quantitative des fractions soluble, mobile et mobilisable.*

La détermination d'une « échelle de mobilité » (Blanchard, 2000) par rapport au contenu total du sol pollué, c'est-à-dire le classement des éléments inorganiques étudiés en 3 fractions (soluble, mobile et mobilisable), est réalisée par trois extractions simples en batch : respectivement, à l'eau déminéralisée, au CaCl₂ (chlorure de calcium, 0,01 mol.L⁻¹) et à l'EDTA (Ethylène Diamine Tétracétique Acide, 0,05 mol.L⁻¹ tamponnée à pH 7,5) (Novozamski *et al.*, 1993; Gupta *et al.*, 1996; Ure, 1996; Kosson *et al.*, 2002).

- o *Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sols étudiés, et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques étudiées.*

Un test paramétrique de lixiviation a ainsi été mis en œuvre selon la procédure opératoire, adaptée du protocole SR002.1 « Alkalinity, solubility and release as a function of pH » développé par Kosson *et al.* (2002). Ce test permet à la fois d'évaluer la capacité du sol à neutraliser une certaine quantité d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH), mais surtout dans un second temps de déterminer l'influence du pH sur le relargage et la solubilité des espèces étudiées présentes dans le sol.

○ **Etude de la dynamique de relargage en contexte non percolant.**

La dynamique de mobilisation en absence de convection a été évaluée par la mise en œuvre d'un test de lixiviation nommé : « Compact Granular Leach Test (CGLT) », test réalisé sur un échantillon de sol compacté. La conception et la réalisation de ce test ont été inspirées d'une norme hollandaise (NNI, 1997), ainsi que des travaux de Garrabrants (1998), et de ceux de Blanchard (2000).

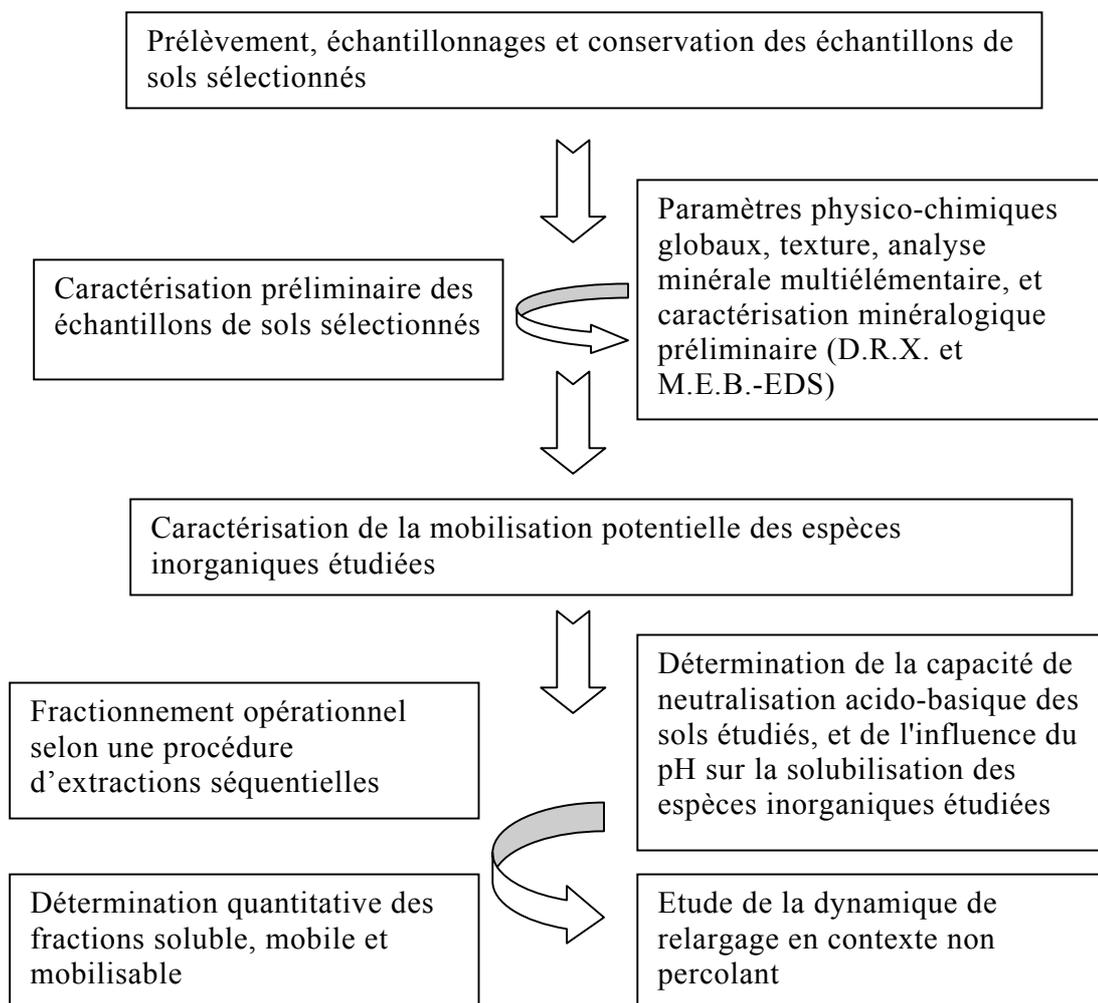


Figure 8 : Principales étapes de la démarche expérimentale (d'après Chatain & Moszkowicz, 2002).

Ainsi, dans cette seconde partie composée de deux chapitres, nous aborderons tout d'abord les matériels et méthodes relatifs à la caractérisation préliminaire ainsi qu'à la procédure méthodologique retenue pour l'évaluation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les échantillons de sols

sélectionnés. Les techniques expérimentales et analytiques mises en œuvre seront également détaillées dans cette partie. Enfin, le deuxième chapitre visera à présenter et discuter les résultats obtenus suite à l'application de cette démarche expérimentale.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Origine, échantillonnage et caractérisation physico-chimique des échantillons de sols sélectionnés (S6 et S6n)

II.2.1.1. Prélèvement, échantillonnages et conservation des échantillons

II.2.1.1.1. Prélèvement et échantillonnage primaire

Deux sols massivement contaminés par l'arsenic ont été sélectionnés. Un échantillon du premier, nommé « S6 », a été prélevé par POLDEN⁹ en 1999 dans le cadre du programme ADEME : « Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » (ADEME, 2003); et un échantillon du deuxième, nommé « S6n », a été prélevé par le LAEPSI en 2002.

Ces deux échantillons ont été prélevés sur un site minier aurifère sélectionné par l'ADEME. Il s'agit non seulement d'un site d'extraction minière mais également d'un site de traitement et de purification des minerais d'or. Les prélèvements ont été effectués à trois années d'intervalle, sur la même zone de prélèvement, dans le but d'appréhender une éventuelle évolution de la matrice au cours du temps.

Le prélèvement et l'échantillonnage primaire du sol S6 par POLDEN en 1999 ont été réalisés selon les étapes suivantes :

- **Prélèvement du sol** : après décaissage à la pelle mécanique et évacuation des 5 premiers centimètres, le sol a été prélevé à la pelle mécanique sur une hauteur d'environ 30 cm et sur une surface d'environ 2 x 4 m.
- **Criblage du sol** : le sol a été criblé à l'aide du godet de la pelle mécanique sur une grille de concasseur à mailles carrées de 25 mm posée sur des tréteaux. Ensuite, manuellement, les cailloux supérieurs à 25 mm ont été éliminés. Un second criblage a été réalisé lors de la première opération d'homogénéisation du sol afin d'éliminer la plus grosse partie des éléments compris entre 20 et 25 mm.
- **Homogénéisation** du sol : constitution d'un nouveau tas par reprise du tas existant, chaque nouvelle pelletée de sol étant versée sur le sommet du tas afin de garantir une répartition homogène. Cette opération a été réalisée deux fois.
- **Remplissage des fûts** : 7 fûts de 60 L ont été remplis en utilisant le principe du pelletage alterné. Tous les fûts ont été remplis à la pelle, en déposant chaque pelletée de sol humide dans un fût différent de telle sorte que tous les fûts contenaient, à un instant t, le même nombre de pelletées de sol, ou une de plus. Chaque fût a été secoué afin de tasser au maximum le sol contenu et rempli jusqu'à environ 2 cm du bord afin de permettre la fermeture du container plastique.

Les mêmes étapes ont été adoptées pour le prélèvement du sol S6n en 2002, excepté le prélèvement et le criblage qui n'ont pas été effectués avec une pelle mécanique, mais manuellement à la pioche et à la pelle (Figure 9).

⁹ POLDEN (Pollution, Déchets, Environnement) - Laboratoire dépendant d'INSAVALOR (filiale de valorisation de l'INSA de Lyon).



Figure 9 : Prélèvement et criblage du sol S6n.

II.2.1.1.2. Echantillonnage secondaire et conservation des échantillons

Après réception des échantillons au laboratoire, l'échantillonnage secondaire a été effectué par quartage de environ 5 kg représentatifs de l'échantillon global. Le sol est disposé en couche mince pendant 12 h à température ambiante, puis homogénéisé par brassage manuel. Le sol est ensuite tamisé sur une maille inférieure à 2 mm et, enfin, quarté en aliquotes de sol de 250 g par pelletage alterné. La conservation des échantillons se fait ensuite dans une chambre noire thermostatée à 4°C.

II.2.1.2. Caractérisation physico-chimique du sol et de sa pollution

II.2.1.2.1. Humidité résiduelle des échantillons de sol

La teneur pondérale ou matière sèche en eau (méthode gravimétrique) a été calculée selon la norme NF ISO 11465 (AFNOR, 1994a). Les échantillons de sols sont séchés à l'étuve à 105°C (masse de environ 5 g) jusqu'à ce que la masse de l'échantillon soit constante (en général séchage pendant 24 h). Le taux d'humidité relative (H_r) est alors déterminée par l'équation suivante :

$$H_r (\%) = [(masse\ initiale - masse\ finale) / masse\ initiale] \times 100 \quad (\text{II.1})$$

II.2.1.2.2. Mesures électrochimiques

La mesure du pH des sols est réalisée selon la norme NF ISO 10390 (AFNOR, 1994b). Le sol est mis en suspension soit dans l'eau permutée, soit dans une solution de chlorure de potassium KCl 1 mol.L^{-1} , selon un ratio liquide/solide (L/S) de 5 mL/g. Les mesures de pH sont effectuées sans agitation à l'aide d'une l'électrode de verre combinée (WTW, SenTix 41) plongée directement dans la suspension de sol. L'étalonnage se fait à l'aide de trois solutions tampons à pH 4, 7 et 10.

La mesure du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) des solutions de sol s'inspire de la méthode de mesure du pouvoir Oxydo-Réducteur (*rH*) développée par Rodier (1996). Elle est ainsi réalisée sur un sol en suspension dans l'eau permutée. La mesure du Eh est effectuée à l'aide d'une électrode combinée Pt 42 A (Schott-Geräte), constituée d'une électrode de platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé. La chaîne de mesure est vérifiée périodiquement avec une solution étalon BS 890 (Tacussel), dont le Eh est de +261 mV à 25°C par rapport au couple Ag/AgCl. Le potentiel de l'électrode de référence est donc de +197 mV par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH). Les résultats donnés dans ce mémoire sont exprimés par rapport à l'électrode normale à hydrogène sauf indication contraire (mV vs. ENH).

La mesure de la conductivité électrique spécifique des sols est réalisée selon la norme NF ISO 11265 (AFNOR, 1995a). Le sol est mis en suspension dans une solution aqueuse (de conductivité électrique spécifique de 0,2 mS.m⁻¹) selon un ratio L/S de 5 mL/g. La mesure de conductivité est effectuée à l'aide d'un conductimètre (WTW, Multilab 540) équipé d'une cellule de mesure de la conductivité avec correction automatique de la température.

II.2.1.2.3. Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC), quantité maximale de cations qu'un sol peut absorber (pour 100 g de matière sèche), a été réalisée au Laboratoire d'Analyses des sols de l'INRA (Institut Nationale de la Recherche Agronomique) à Arras, selon la méthode « Metson » d'échange par percolation à l'acétate d'ammonium (1 mol.L⁻¹, pH 7) (Rouiller *et al.*, 1994).

Les valeurs de CEC permettent de caractériser pour un sol donné l'état du complexe absorbant¹⁰ qui est relativement constant pour un sol en équilibre avec le milieu (Duchaufour, 1997). Les variations de la CEC sont principalement liées à celles des teneurs en argile et de la matière organique, l'influence de la nature de ces dernières supposant une étude plus détaillée.

Le mode d'expression des valeurs de CEC couramment utilisé est le milliéquivalent pour 100 g de sol sec (meq/100 g). Ainsi pour les ions : monovalents (comme K⁺ par exemple), 1 mole = 1 équivalent; divalents (Ca²⁺), 1 mole = 2 équivalents; trivalents (Al³⁺), 1 mole = 3 équivalents (Duchaufour, 1997).

¹⁰ **Complexe absorbant** : cette expression désigne l'ensemble des « *colloïdes* » (au sens large du terme, composés humiques et argiles), dotés de charges négatives susceptibles de retenir les *cations* sous la forme dite *échangeable*, c'est-à-dire pouvant être remplacés par d'autres cations, dans certaines conditions précises (Duchaufour, 1997). Comme le souligne Duchaufour (1997), en contrepartie les minéraux insolubles du sol à charges positives (tels que les oxyhydroxydes) retiennent de la même façon les anions (tels que PO₄³⁻, SO₄²⁻) constituant ainsi un complexe anionique caractérisé par des propriétés d'échange comparables.

II.2.1.2.4. Détermination de la matière organique

II.2.1.2.4.1. Perte au feu

La perte au feu (PF) consiste à déterminer la perte de masse du matériau, exprimée en pourcentage du poids sec de l'échantillon initial, après 5 heures de calcination à 980°C (et refroidissement dans un dessiccateur) d'un échantillon homogène de 300 mg en creuset d'aluminium préalablement taré. La perte au feu à 980°C regroupe quatre pertes bien distinctes : l'humidité, toutes les matières organiques susceptibles de brûler, l'eau de constitution des minéraux argileux, et les carbonates (CaCO₃, MgCO₃, ...). Cette analyse a été effectuée au Service d'Analyses des Roches et Minéraux (SARM) du CNRS de Vandoeuvre-les-Nancy.

II.2.1.2.4.2. Carbone et matières organiques

Cette détermination est effectuée selon la norme NF ISO 10694 (AFNOR, 1995b) de dosage du carbone organique après combustion. Le dosage est basé sur le principe de l'oxydation du carbone organique en dioxyde de carbone par combustion. Le dioxyde de carbone formé est généralement dosé par spectrométrie infrarouge. Cette analyse a été réalisée au Laboratoire d'Analyses des sols de l'INRA à Arras. La teneur en matières organiques est calculée à partir de l'équation suivante d'après (Duchaufour, 1997) :

$$\text{Matières Organiques} = 1,72 \times \text{Carbone Organique} \quad (\text{II.2})$$

II.2.1.2.4.3. Azote organique et rapport carbone organique sur azote total

L'analyse de l'azote total est réalisée selon la norme NF ISO 13878 (AFNOR, 1998a) par combustion sèche. Le dosage est basé sur la combustion de l'échantillon à une température d'au moins 900°C. Après transformation de toutes les formes d'azote (NO_x et N₂) en azote moléculaire (N₂), la teneur de l'azote total est mesurée par conductivité thermique. Ces analyses ont été également menées au Laboratoire d'Analyses des sols de l'INRA à Arras.

II.2.1.2.5. Détermination de la répartition granulométrique des sols

Les sols sont constitués de particules solides organiques et minérales qui s'organisent sous la forme d'agrégats. Ces microstructures sont maintenues par des liants colloïdaux constitués de mélange de carbonates, 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 (Feller *et al.*, 1991). 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. L'immersion permet de ne pas détruire les agrégats grossiers (supérieurs à 250 µm) (Rouiller *et al.*, 1994).

Le protocole de fractionnement, mettant ainsi en œuvre 2 méthodes complémentaires (fractionnement par voie humide jusqu'à 50 µm puis séparation gravimétrique jusqu'à 2 µm par sédimentation des particules (selon la loi de Stokes (II.3)) permet de classer les particules de la façon suivante, en fonction de leur diamètre (Duchaufour, 1997) :

- sables grossiers (200-2000 µm), résidus grossiers de roche mère et de matériel végétal ;
- sables fins (50-200 µm) ;
- limons grossiers (20-50 µm) ;
- limons fins (2-20 µm) ;
- argiles (< 2 µm), fraction communément mais improprement appelée « argiles », car cette fraction ne comporte pas seulement les argiles minérales mais souvent aussi d'autres minéraux.

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{r^2 \times g \times (\rho_p - \rho_l)}{18 \times \eta} \quad (\text{II.3})$$

où,

Δx : distance parcourue par les particules sphériques (cm),

Δt : temps écoulé (s),

g : accélération de la gravité (981 cm.s⁻²),

η : viscosité de la phase liquide à 20°C (0,010042 g.cm⁻¹.s⁻¹),

r : rayon de la particule (cm),

ρ_p : densité de la particule (2,6 g.cm⁻³),

ρ_l : densité de l'eau (0,9926 g.cm⁻³).

Cette répartition granulométrique en cinq fractions a été réalisée avec et sans décarbonatation des sols, par le Laboratoire d'Analyses des sols de l'INRA à Arras, selon une procédure adaptée de la norme NF X31-107 (AFNOR, 2003), afin de déterminer l'influence du ciment carbonaté sur l'organisation et la structure des sols étudiés.

II.2.1.2.6. Analyse multiélémentaire du sol et de sa pollution

II.2.1.2.6.1. Méthodes d'extraction et analyses

II.2.1.2.6.1.1. Fusion alcaline

A partir d'un échantillon homogène, une première opération de séchage à 105°C permet de déterminer le teneur en eau des échantillons. Le matériau séché est ensuite très finement broyé manuellement au mortier pour obtenir une poudre d'une granulométrie inférieure à 80 µm. Le principe de cette technique consiste à mettre en solution la fine poudre de sol par fusion au métaborate de lithium (LiBO₂) et dissolution dans l'acide nitrique (HNO₃)

1 mol.L⁻¹ : environ 300 mg de poudre sont mélangés à 900 mg de LiBO₂ dans un creuset or-platine-rhodium. L'ensemble est placé dans un four à tunnel à 1080°C pendant un cycle de fusion de 2 heures. Le résidu de fusion est dissout à chaud dans 100 mL d'une solution d'HNO₃ contenant de l'eau oxygénée et du glycérol bidistillé.

Il convient toutefois de noter que l'étape de fusion et de dissolution en solution de HNO₃ peut entraîner une perte de certains composés (Hg, Se par exemple) par volatilisation, en particulier lorsqu'ils sont dans des états d'oxydation élevés.

Les éléments majeurs (Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, et Ti) mis en solution sont ensuite dosés en solution par ICP-AES (Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy), sur spectromètre Jobin Yvon 70T II, alors que 43 éléments mineurs (As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) sont dosés par ICP-MS (Inductive Coupled Plasma - Mass Spectroscopy) sur Perkin Elmer 5000. Ces deux dernières techniques sont décrites dans le paragraphe II.2.1.2.8.

La préparation des échantillons et les analyses ont été conduites par le SARM du CNRS de Vandoeuvre-lès-Nancy.

II.2.1.2.6.1.2. Mise en solution par attaques acides

Cette méthode consiste à réaliser une minéralisation ou dissolution totale de l'échantillon de sol. Pour les matériaux réfractaires (contenant de la silice), l'AFNOR propose une technique de mise en solution par attaques acides selon la norme NF X31-147 (AFNOR, 1996b). Cette technique propose de chauffer lentement l'échantillon à 160°C après ajout d'une solution d'acides nitrique, fluorhydrique et perchlorique, jusqu'à évaporation complète. Le résidu solide est alors dissout par ajout d'acide chlorhydrique ou nitrique. La solution est ensuite complétée dans une fiole jaugée de 100 mL, avant analyse par ICP-AES sur Jobin-Yvon Ultima 2.

II.2.1.2.6.2. Dosage du soufre total

Le soufre total a été dosé par le SARM du CNRS de Vandoeuvre-lès-Nancy, grâce à un Doseur Soufre-Carbone LECO SC144 DRPC. Cet appareil utilise une méthode qui fonctionne par titrage du dioxyde de soufre (SO₂) après vaporisation du soufre dans un four à induction, sous flux d'oxygène.

II.2.1.2.7. Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique a pour but d'identifier les principales phases constituant le sol et, si possible, celles qui sont susceptibles d'être associées avec l'arsenic dans les deux sols étudiés. Dans cet objectif, deux techniques ont été employées : la diffractométrie des rayons X (D.R.X.) et la microscopie électronique à balayage (M.E.B.) couplée à une détection EDS (Energy Dispersive Spectrum).

II.2.1.2.7.1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X (D.R.X.) des composés réduits en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Elle permet la mise en évidence des phases minérales cristallisées majoritaires. Cependant, la présence de phases amorphes peut être suspectée car responsable d'un bruit de fond continu sur le diffractogramme. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg (II.4):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.4})$$

où,

n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : longueur d'onde du rayonnement X (nm),

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l , (Å),

θ : angle de diffraction (°).

Le spectre de diffraction X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes :

- la valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau,
- les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes).

Dans ces conditions, chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite « fiche ASTM », du nom de la banque de données qui les rassemble).

Les analyses de diffraction X ont été réalisées au centre de diffractométrie 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. Le traitement des diffractogrammes a été effectué grâce au logiciel DIFFRAC^{Plus} EVA (BRUKER AXS), ayant pour référence la base de données JCPDS (ICDD, International Centre for Diffraction Data). Cette technique présente certaines limites du fait qu'elle ne fournit qu'une indication globale de la structure, ne permettant pas d'identifier des imperfections localisées ou un mélange de phases minérales si l'une de ces phases est largement minoritaire (limites de détection d'environ 5 % molaire). Certaines analyses ont été réalisées au Service Commun de Diffraction des Rayons X du Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (CEREGE, Aix en Provence).

Les analyses sont réalisées sur quelques grammes de sol, préalablement broyé en poudre de granulométrie inférieure à 50 μm dans un broyeur à billes en carbure de tungstène.

II.2.1.2.7.2. Microscopie électronique à balayage

Par rapport à la microscopie optique classique, la microscopie électronique à balayage (M.E.B.) permet d'obtenir à fort grossissement des images contrastées en fonction de la

masse atomique des éléments constituant les phases minérales, et de réaliser sur de très faibles volumes (quelques μm^3) des analyses chimiques qualitatives ponctuelles à l'aide d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrum).

Le principe de cette technique consiste à bombarder l'échantillon solide avec un flux d'électrons dits « incidents ». Les interactions avec la matrice sont alors de deux types :

- les chocs élastiques qui modifient la trajectoire des électrons incidents. Mais par leur énergie, ils sont à l'origine des électrons rétrodiffusés.
- Les chocs inélastiques durant lesquels les incidents communiquent l'énergie à la matrice solide. Ils vont notamment provoquer la formation des électrons secondaires, des électrons Auger et des photons X.

L'ensemble de ces signaux constitue l'information utile en M.E.B. pour l'observation et l'analyse de l'échantillon. Les images ainsi obtenues donnent une information :

- qualitative sur la nature chimique des éléments présents : le taux d'électrons rétrodiffusés croissant avec le numéro atomique des atomes rencontrés à la surface de l'échantillon (plus le numéro atomique est élevé, plus la surface apparaît claire et brillante), tandis que les électrons secondaires donnent une indication sur la morphologie et la taille des particules observées.
- Semi quantitative par l'analyse des rayons X.

Ces analyses ont été réalisées au Centre d'Etudes et de Caractérisations Microstructurales (CECM) de l'INSA de Lyon à l'aide d'un microscope électronique JEOL 840A LGS équipé 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.

II.2.1.2.8. Analyses quantitatives dans les solutions

II.2.1.2.8.1. Dosage des métaux, des alcalins et alcalino-terreux (traces ou éléments majeurs en solution) et de l'arsenic total

Le dosage des métaux, des alcalins et alcalino-terreux à l'état de trace ou éléments majeurs en solution a été effectué au LAEPSI par spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES) sur un spectromètre séquentiel Jobin-Yvon Ultima 2, équipé d'une purge à l'azote en continu. Ce dosage est réalisé selon la norme NF EN ISO 11885 (AFNOR, 1998b). L'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique est basée sur les propriétés électroniques des atomes constitués d'un noyau et d'électrons répartis sur des niveaux d'énergie. A température ambiante, tous les électrons d'un atome occupent les niveaux d'énergie minimale, appelé niveau fondamental. Cet atome à l'état fondamental est susceptible de recevoir de l'énergie qui est communiquée à certains de ses électrons. Ceux-ci passent à l'état excité (niveaux d'énergie plus éloignés du noyau). La durée de ces états excités est très brève et les électrons redescendent spontanément au niveau fondamental : il y a émission d'une radiation lumineuse spécifique. Les nombreuses radiations émises, appelées aussi longueurs d'onde constituent le spectre caractéristique de chaque atome et donc de chaque élément.

L'échantillon à analyser est nébulisé dans un plasma sous un flux d'argon. L'intensité du rayonnement émis par le métal, à une certaine longueur d'onde, est proportionnelle à sa

concentration. Les échantillons soumis à l'analyse sont préalablement filtrés à 0,45 µm sur des membranes Millipore en acétate de cellulose et acidifiés avec HNO₃ à 0,5 % en volume, les échantillons sont ainsi stables pendant un mois à 4°C. Les dilutions pour les différents dosages sont effectuées de manière à rester dans la gamme de linéarité de l'appareil pour l'élément considéré.

Au département CEE de Vanderbilt University (Nashville, TN, USA), la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (S.A.A.) a été utilisée pour le dosage de ces éléments. L'appareil employé était un spectrophotomètre Varian Flame AA 640 avec nébuliseur haute sensibilité.

II.2.1.2.8.2. Dosage des anions

Le dosage des anions inorganiques (tels que : Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) a été effectué au LAEPSI par chromatographie ionique, en utilisant un chromatographe Dionex[®], Model IC25, équipé d'un générateur automatique d'éluant KOH EG40. Le mode de détection utilisé est la conductimétrie. Les analyses sont effectuées selon la norme NF EN ISO 10304 (AFNOR, 1996a). La chromatographie est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse. Le principe repose sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre 2 phases en contact : la phase stationnaire (emprisonnée dans la colonne) et la phase mobile. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne. Ces derniers la parcourent avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure..) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (charge). A leur arrivée en bout de colonne, le détecteur mesure en continu la quantité de chacun des constituants du mélange.

Les échantillons destinés à la chromatographie ionique doivent être filtrés à 0,45 µm et analysés dans les plus brefs délais. Les dilutions pour les différents dosages sont effectuées de manière à rester dans la gamme de linéarité du conductimètre de l'appareil pour l'élément considéré.

II.2.1.2.8.3. Spéciation chimique de l'arsenic en solution

La détection et le dosage des espèces inorganiques (As(III) et As(V)) dans les solutions de sol ont été effectués par couplage HPLC-ICP-MS (High-Performance Liquid Chromatography – Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry). La séparation de ces deux espèces est effectuée par HPLC (Schimadzu) en utilisant un gradient d'éluant. La technique chromatographique est l'échange d'anions. La détection est ensuite effectuée par ICP-MS (PQ EXELL VG Elemental). Cette combinaison HPLC-ICP-MS s'avère très efficace en raison du pouvoir de séparation du système chromatographique et de la sensibilité et de la sélectivité du couplage ICP-MS. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard de Lyon ainsi qu'au Service Central d'Analyse du CNRS de Solaize.

II.2.2. Procédure méthodologique d'évaluation de la mobilité potentielle d'éléments inorganiques dans les sols pollués de sites industriels

Comme préalable, il est important de noter que l'ensemble des réactifs chimiques utilisés lors des expérimentations est de qualité : « pour analyse ».

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée (Milli-Q system, Millipore®). Toutes les expériences ont été menées en triplicats dans des flacons en polyéthylène ou des tubes de centrifugations en polycarbonate (Nalgene®).

II.2.2.1. Test de lixiviation NF X 31-210

Le test de lixiviation standard selon la procédure normalisée NF X 31-210 (AFNOR, 1992), a été un des tests utilisé dans le cadre du programme ADEME : « Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » (ADEME, 2003) pour caractériser l'état initial du sol, et apprécier les performances des traitements retenus. Le choix de ce test, comme essai de lixiviation de référence, a permis dans le programme « Traitabilité des sols pollués » de définir des objectifs de traitements, dans l'hypothèse d'une élimination des terres traitées en centre de stockage de classe 1.

Cette procédure, réalisée sur le sol S6 par POLDEN, prévoit la mise en contact de 100 g de sol avec 1 L d'eau déminéralisée, puis un renouvellement à deux reprises de l'éluât par 1 L d'eau déminéralisée après 16 h de contact. Les trois extraits ainsi obtenus sont immédiatement filtrés à 1,2 µm. Ils font ensuite l'objet d'une mesure du pH et de la conductivité avant d'être rassemblés en quantités équivalentes en un seul éluât moyen représentatif, sur lequel portent les analyses des paramètres visés, dans le cadre de l'admissibilité des terres en centre de stockage de classe 1.

II.2.2.2. Test de percolation en colonne CEN/TC292/WG6

La mobilisation des polluants majeurs à l'équilibre local des sols pollués, compactés et saturés en eau, a également été étudié dans le cadre du programme ADEME : « Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » (ADEME, 2003), à l'aide d'un dispositif de percolation ascendante en colonne, selon le protocole du projet de norme européenne figurant dans le document n°138 du CEN/TC292/WG6 (CEN, 1998a). L'étude, réalisée par POLDEN, porte sur la dynamique de percolation d'eau déminéralisée au travers du sol S6.

La procédure d'essais prévoit tout d'abord un compactage réalisé en dix couches de 4 à 5 cm d'épaisseur. L'énergie de compactage est transmise par la chute d'une charge de 950 g depuis une hauteur fixée à 28 cm, sur un disque recouvrant toute la surface de la colonne. Le nombre de chutes est maintenu à trois (après aplanissement de la surface à compacter) pour toutes les couches. L'essai a été effectué avec 5,792 kg de sol S6 tamisé à 20 mm (ce qui correspond à 5,0 kg de sol sec) dans une colonne de 10 cm de diamètre alimentée par le bas à débit constant d'environ 20 mL.h⁻¹, soit 0,1 L.j⁻¹. Les percolats sont recueillis au sommet de la colonne après une période de saturation de 72 heures. Les percolats recueillis

après renouvellement de l'eau, permettant de suivre la dynamique du relargage, correspondent aux rapports liquide / solide cumulés de 0,5 ; 1,0 et 2,0.

II.2.2.3. Caractérisation qualitative des différentes formes de fixation des espèces inorganiques étudiées dans un sol selon un protocole d'extractions séquentielles

II.2.2.3.1. Principe et objectif

Le principe général des extractions séquentielles repose sur la réalisation d'attaques chimiques successives, chacune étant supposée détruire la liaison entre les éléments inorganiques étudiés et une fraction solide spécifique du sol. Les concentrations en espèces chimiques libérées sont ensuite mesurées par ICP-AES après chaque étape d'extraction. Ces procédures visent ainsi à apprécier qualitativement la capacité de différents compartiments du sol à accumuler des éléments minéraux en traces (et donc, de fait, ces extractions offrent la possibilité d'estimer la mobilisation potentielle de ces éléments dans l'environnement).

II.2.2.3.2. Mode opératoire

Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses procédures d'extractions chimiques séquentielles (dont le nombre d'extractions, la nature des agents extractants varient selon les conditions opératoires de leur mise en œuvre) ont été développées dans l'objectif d'appréhender qualitativement la nature des liaisons sols - polluants inorganiques (Bermond, 1999).

Cependant, en raison de la diversité des protocoles existants et des limites intrinsèques de chaque protocole (risques de redistribution des éléments par ré-adsorption ou précipitation pendant les différentes phases d'extraction, non-sélectivité et ordre d'utilisation des extractants, aspects cinétiques non pris en compte, influence du contexte chimique, manque de reproductibilité des techniques employées, ...) (Brümmer *et al.*, 1986; Miller *et al.*, 1986; Khebioan & Bauer, 1987; Gruebel *et al.*, 1988; Bermond, 1992; Lebourg *et al.*, 1996; Raksastaya *et al.*, 1996), il est difficile de définir une véritable répartition des éléments entre les différents compartiments du sol (Bermond, 1999). Il semble plus judicieux d'interpréter les résultats en terme de « fractionnement opérationnel » selon un protocole donné (Bermond, 1999), et d'utiliser les extractions séquentielles comme un outil de compréhension des mécanismes (Blanchard, 2000). Deux protocoles « classiquement employés » ont été retenus dans le cadre de cette partie de l'étude.

La procédure de Tessier *et al.* (1979) est l'une des procédures d'extractions séquentielles couramment utilisée pour l'analyse des éléments traces à comportement cationique présents dans les sols et sédiments. A partir de cinq extractions successives (Tableau 11), cette procédure permet de distinguer quatre fractions (ou compartiments) plus une résiduelle :

- **la fraction échangeable (F1)** par extraction dans une solution électrolyte fort à pH neutre. Il s'agit ici de déterminer les espèces métalliques liées à la phase solide du sol par des liaisons de faible énergie (de type adsorption non spécifique par attraction électrostatique).

- **La fraction liée aux carbonates (F2)** par l'attaque d'acide faiblement complexant (acide acétique) permettant d'extraire les espèces métalliques précipitées avec les carbonates.
- **La fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse (F3)** par extraction dans une solution de réactifs réducteurs ou complexants (dithionite, hydroxylamine, acétate...).
- **La fraction liée à la matière organique et aux sulfures (F4)** par attaque avec des réactifs oxydants (H_2O_2), qui vont contribuer à dégrader et/ou solubiliser la matière organique du sol et les sulfures, les espèces métalliques associées étant ainsi libérées dans la phase liquide.
- **La fraction résiduelle (F5)** qui n'est dissoute que par des acides forts et peut contenir des silicates, certains oxydes et la matière organique résistante. La fraction résiduelle peut être déduite par différence entre les quantités obtenues lors des quatre étapes précédentes ou bien par une mise en solution par fusion alcaline (II.2.1.2.6.1.1.) ou par attaques acides (II.2.1.2.6.1.2.).

Cette procédure est employée ici avec une prise d'essai de 1 g de sol sec. Trois répétitions ont été réalisées. Chaque extraction est suivie d'une étape de centrifugation à 10000 ± 100 G pendant 15 ± 2 minutes, puis d'une étape de rinçage avec 8 mL d'eau distillée. Le surnageant issu de ce rinçage est mélangé à la solution d'extraction avant analyse des espèces inorganiques étudiées par ICP-AES.

Tableau 11 : *Protocole d'extractions séquentielles adapté de Tessier et al. (1979).*

| Fractions extraites | Réactif(s) | Mode opératoire (Volume, Durée, Température) |
|------------------------------------|--|---|
| F1 : Fraction échangeable | MgCl ₂ (1 mol.L ⁻¹), pH = 7 | 8 mL, 1 h, température ambiante |
| F2 : Fraction acido-soluble | CH ₃ COONa (1 mol.L ⁻¹) / CH ₃ COOH pur, pH = 5 | 8 mL, 1 h, température ambiante |
| F3 : Fraction réductible | NH ₂ OH.HCl (0,04 mol.L ⁻¹) dans CH ₃ COOH 25 %, pH = 2 | 20 mL, 1 h, bain-marie à 96±2°C |
| F4 : Fraction oxydable | HNO ₃ (0,02 mol.L ⁻¹) / H ₂ O ₂ (30 %, pH = 2 avec HNO ₃) | 3 mL HNO ₃ + 5 mL H ₂ O ₂ , 2 h, bain-marie à 85±2°C |
| | H ₂ O ₂ (30 %, pH = 2) | 3 mL, 3 h, bain-marie à 85±2°C |
| | CH ₃ COONH ₄ (3,2 mol.L ⁻¹) dans HNO ₃ 20 % | 5 mL + eau distillée pour volume final de 20 mL |
| F5 : Fraction résiduelle | - | Estimation ou séchage à l'étuve (30±2°C) pendant 48 h, puis attaques acides ou fusion alcaline. |

La procédure de Tessier *et al.* (1979) est devenue une référence pour caractériser des métaux traces dans les sols naturels même si cette procédure a été initialement mise au point dans le cadre de l'étude de matériaux sédimentaires. Mais, du fait d'un manque d'harmonisation entre les différentes procédures et donc l'impossibilité de comparer des résultats mutuels, le Bureau Commun des Références (BCR, maintenant nommé Programme de Tests et Mesures) a décidé d'établir un protocole standardisé d'extractions séquentielles (Ure *et al.*, 1993; Quevauviller, 1994; Quevauviller *et al.*, 1998). Cette procédure a été appliquée dans cette étude sur 1 g de sol sec. Quatre extractions successives (Tableau 12) permettent de distinguer trois fractions plus la fraction résiduelle :

- **la fraction échangeable et acido-soluble (B1)**. Les deux premières fractions (F1 et F2) de la procédure de Tessier *et al.* (1979), 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 mobile (voir extractions simples en batch dans le paragraphe suivant II.2.2.4.), mais il semble plus prudent de parler de fraction extraite par l'acide acétique.
- **La fraction réductible (B2)**. Cette étape vise à solubiliser les éléments liés aux oxydes métalliques (Fe et Mn en particulier) par réduction chimique des oxydes au moyen d'une solution décimolaire d'hydrochlorure d'hydroxylamine à pH 2.
- **La fraction oxydable (B3)**. Cette dernière étape vise en une solubilisation des éléments retenus par les matières organiques, par oxydation chimique au moyen d'une solution de peroxyde d'hydrogène (8,8 mol.L⁻¹) ajustée à pH 2 (oxydation notamment des sulfures, des fonctions alcools, aldols et carboxyliques des matières organiques et libération des éléments associés). Cette première sous-étape (oxydation) est suivie d'un ajout d'une solution molaire d'acétate d'ammonium à pH 2, afin d'éviter une éventuelle réadsorption des éléments (en particulier des

cations métalliques) sur la fraction échangeable suite à l'oxydation des sulfures et des matières organiques.

Chaque extraction est suivie d'une étape de centrifugation à 10000 ± 100 G pendant 15 ± 2 minutes, puis d'une étape de rinçage avec 20 mL d'eau distillée. Le surnageant issu de ce rinçage est mélangé à la solution d'extraction avant analyse des espèces inorganiques étudiées par ICP-AES.

Tableau 12 : *Protocole d'extractions séquentielles adapté du BCR (d'après Ure et al., 1993; Quevauviller, 1994; Quevauviller et al., 1998).*

| Fractions extraites | Réactif(s) | Mode opératoire (Volume, Durée, Température) |
|---|---|---|
| B1 : Fraction échangeable et acido-soluble | CH ₃ COOH (0,11 mol.L ⁻¹) | 40 mL, 16 h, température ambiante |
| B2 : Fraction réductible | NH ₂ OH.HCl (0,1 mol.L ⁻¹ , pH = 2) | 40 mL, 16 h, température ambiante |
| | H ₂ O ₂ (8,8 mol.L ⁻¹ , pH = 2) | 10 mL, 1 h à température ambiante puis 1 h au bain-marie à 90±2°C |
| | H ₂ O ₂ (8,8 mol.L ⁻¹ , pH = 2) | 10 mL, 1 h au bain-marie à 90±2°C |
| B3 : Fraction oxydable | CH ₃ COONH ₄ (1 mol.L ⁻¹ , pH = 2) | 25 mL, 16 h, température ambiante |
| | - | Estimation ou séchage à l'étuve (30±2°C) pendant 48 h, puis attaques acides ou fusion alcaline. |
| F5 : Fraction résiduelle | - | - |

II.2.2.4. Détermination quantitative des fractions soluble, mobile et mobilisable pour chaque élément inorganique considéré

II.2.2.4.1. Principe et objectif

La détermination d'une « échelle de mobilité » par rapport au contenu total du sol pollué, c'est-à-dire le classement des éléments inorganiques étudiés en 3 fractions (soluble, mobile et mobilisable), est réalisée par trois extractions simples en « batch » : respectivement, à l'eau déminéralisée, au CaCl₂ (chlorure de calcium, 0,01 mol.L⁻¹) et à l'EDTA (Ethylène Diamine Tétraacétique Acide, 0,05 mol.L⁻¹ tamponnée à pH 7,5) (Novozamski *et al.*, 1993; Gupta *et al.*, 1996; Ure, 1996; Kosson *et al.*, 2002). Le modèle physique correspondant à cette situation en « batch » est un système complètement dispersé où les surfaces de toutes les particules de sol sont exposées et disponibles pour interagir avec les polluants (Yong *et al.*, 1992).

L'extraction à l'eau déminéralisée permet ainsi la quantification de la fraction soluble, c'est-à-dire la fraction d'éléments extrêmement mobile ou adsorbée de manière non spécifique dans le sol, et dissoute lors de la mise en équilibre avec agitation d'une suspension sol-eau déminéralisée. Cette extraction permettra également de déterminer les

caractéristiques chimiques (pH, Eh, conductivité) de la solution de sol dans des conditions dites : « naturelles ».

L'extraction avec la solution de chlorure de calcium vise à quantifier la fraction mobile (ou active), c'est-à-dire la fraction d'éléments biodisponible et facilement lixiviable à l'eau. Cette extraction représente au mieux les conditions intrinsèques de la solution de sol à l'équilibre en terme de force ionique. Elle est souvent employée pour établir des corrélations sol-plante et définir ainsi la fraction biodisponible de la pollution (Novozamski *et al.*, 1993).

L'extraction à l'EDTA vise à mesurer la fraction mobilisable, comprenant à la fois la partie active (ou mobile) de la pollution mais également une partie potentiellement active. Cette fraction peut ainsi être considérée en quelque sorte comme la fraction maximale extractible du sol. 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 7,5 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 oxyanions (As, Cr, Mn, ...) qu'aux cations (Cd, Pb, Zn, ...) (Garrabrants & Kosson, 2000).

Le contenu total s'apparente donc à la fraction en éléments du sol mobilisable ajoutée à la fraction immobile dite non-active.

II.2.2.4.2. Mode opératoire

II.2.2.4.2.1. Extractions simples à l'eau déminéralisée et au chlorure de calcium

Pour les extractions simples à l'eau déminéralisée et au chlorure de calcium ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), un ratio final liquide/solide (L/S) de 10 mL/g et un temps de contact de 48 heures ont été retenus, en accord avec les travaux de Blanchard (2000) et de Kosson *et al.* (2002).

Ainsi, trois échantillons de sol (essais en triplicats, 10 g de matière sèche avec une granulométrie inférieure à 2 mm) sont placés dans des flacons de 250 mL en polyéthylène et mis en suspension dans 100 mL de solution (humidité résiduelle de l'échantillon de sol calculée selon l'équation (II.1), complétée par de l'eau permutée ou la solution de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)).

Après 48 heures d'agitation à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) à l'aide d'un dispositif d'agitation par retournement (10 ± 2 rotations par minute (rpm)), les lixiviats sont clarifiés par centrifugation ($4000 \pm 100 \text{ G}$ pendant 10 ± 2 minutes). Un faible volume du surnageant clarifié est alors prélevé afin de pouvoir mesurer le pH et le Eh de la solution, ainsi que la conductivité dans le cas de l'extraction à l'eau déminéralisée.

Puis la phase liquide est séparée de la phase solide par filtration à $0,45 \mu\text{m}$ sur des membranes d'acétate de cellulose (Whatman®). Le filtrat est ensuite séparé en deux : une partie est acidifiée avec de l'acide nitrique à 69 % jusqu'à un pH inférieur à 2 pour l'analyse des espèces inorganiques par ICP-AES et la seconde est utilisée pour le dosage des anions par chromatographie ionique. Les 2 « sous-filtrats » résultants sont finalement étiquetés et conservés dans des flacons en polypropylène en chambre froide à 4°C jusqu'à analyse.

II.2.2.4.2.2. Extraction simple à l'EDTA à pH 7,5

Cette extraction est conduite selon une adaptation du protocole AV002.1 (Availability at pH 7,5) développé par Kosson *et al.* (2002), avec un ratio final L/S de 100 mL/g et un temps de contact de 48 heures.

II.2.2.4.2.2.1. Titration préliminaire

Afin d'obtenir une valeur finale de pH de $7,5 \pm 0,5$ permettant un optimum d'extraction des cations et des anions, il est nécessaire de réaliser une première étape de titration du sol dans une solution d'EDTA ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) afin de déterminer la quantité d'acide (HNO_3 , 2 mol.L^{-1}) ou de base (NaOH , 1 mol.L^{-1}) à ajouter.

Ainsi, dans un bécher d'1 L, un échantillon de sol (8 g de matière sèche de granulométrie inférieure à 2 mm) est mis en contact avec une solution d'EDTA ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) de façon à obtenir un ratio LS de 100 mL/g de matériau sec.

Après agitation magnétique de l'ensemble pendant 5 minutes, trois mesures de pH de la suspension de sol sont effectuées toutes les 30 à 60 secondes. La moyenne des trois valeurs donne le pH "naturel préliminaire à l'EDTA" de la solution. En se basant sur cette valeur de pH obtenue, il est aisé de déterminer s'il faut ajouter de l'acide et/ou de la base pour balayer une gamme de valeurs de pH comprises entre 5 et 8. Un volume minimal de $100 \mu\text{L}$ d' HNO_3 (2 mol.L^{-1}) ou de NaOH (1 mol.L^{-1}) est alors ajouté à la solution de sol avant une nouvelle période d'agitation de 5 min. Une fois le pH stabilisé, une nouvelle quantité d'acide ou de base est ajoutée. Ces dernières étapes sont renouvelées jusqu'à atteinte de la gamme de pH souhaitée.

Une courbe de titration du sol étudié par la solution d'EDTA ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) est enfin tracée afin de visualiser l'évolution du pH (entre 5 et 8) en fonction de la quantité d'acide ou de base ajoutée, exprimée en milliéquivalents d'ions H^+ ajoutés par gramme de sol sec ($\text{mEq H}^+/\text{g}$ de sol sec ; les milli-équivalents positifs correspondent à l'ajout d'acide tandis que les négatifs traduisent l'ajout de base), et ainsi estimer la quantité à ajouter pour atteindre la valeur souhaitée de pH ($7,5 \pm 0,5$).

II.2.2.4.2.2.2. Procédure

Cette procédure ne peut être conduite qu'après avoir déterminé au préalable les équivalents d'acide ou de base requis permettant d'obtenir un pH d'extraction compris entre 7 et 8. Trois extractions seront ainsi conduites en triplicats dans le but d'obtenir une valeur cible finale de pH de 7,5 et deux valeurs limites de 7 et 8. La préparation de ces extractions se fera selon un tableau de préparation, comme illustré dans l'exemple suivant pour le sol S6 (Tableau 13).

Tableau 13 : *Estimation des volumes (mL) de base et d'EDTA (0,05 mol.L⁻¹) à ajouter pour 8 g de sol sec S6 dont l'humidité résiduelle est de 0,08 mL.g⁻¹ sol sec.*

| Extraction n° | pH final envisagé de la solution | Eq. de base à ajouter (mEq.g ⁻¹ sol sec) | Volume de NaOH (1 mol.L ⁻¹) | Taux d'humidité | Volume d'EDTA (0,05 mol.L ⁻¹) |
|---------------|----------------------------------|---|---|-----------------|---|
| 1 - Limite | 7,0 | 4,5 | 36,00 | 0,64 | 763,36 |
| 2 - Cible | 7,5 | 5,0 | 40,00 | 0,64 | 759,36 |
| 3 - Limite | 8,0 | 5,5 | 44,00 | 0,64 | 755,36 |

Ainsi, trois échantillons de sol (8 g de matière sèche avec une granulométrie inférieure à 2 mm) sont placés dans des flacons de 1000 mL en polyéthylène et mis en suspension dans 800 mL de solution (comme spécifiée dans l'exemple du tableau de préparation (Tableau 13), en tenant compte de l'humidité résiduelle de l'échantillon et du volume d'acide ou de base préalablement déterminé pour atteindre la gamme de pH souhaitée, le tout complété par la solution d'EDTA (0,05 mol.L⁻¹)).

Après 48 heures d'agitation à température ambiante (20±2°C) à l'aide d'un dispositif d'agitation par retournement (10 ± 2 rpm), les lixiviats sont clarifiés par centrifugation (4000 ± 100 G pendant 10 ± 2 minutes). Un faible volume du surnageant clarifié est alors prélevé afin de vérifier le pH et de déterminer le Eh de la solution.

Seuls les échantillons et triplicats à la fois dans la gamme de pH souhaitée (entre 7 et 8) et les plus proches de la valeur finale cible de pH (7,5) sont conservés pour l'analyse chimique des espèces inorganiques après filtration, les autres sont écartés.

II.2.2.5. Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques

II.2.2.5.1. Principe et objectif

Le pH est un paramètre très important dans l'étude des processus de solubilisation des espèces inorganiques. C'est la raison pour laquelle un test paramétrique de lixiviation a été mis en œuvre selon la procédure opératoire, adaptée du protocole SR002.1 « Alkalinity, solubility and release as a function of pH » développé par Kosson *et al.* (2002). Ce test permet à la fois d'évaluer la capacité du sol à neutraliser une certaine quantité d'acide (HNO₃) ou de base (NaOH) mais surtout, dans un second temps, de déterminer l'influence du pH sur la solubilisation des espèces étudiées présentes dans le sol.

II.2.2.5.2. Mode opératoire

Ce test est réalisé sur des échantillons de sol tamisés à 2 mm, mis en contact avec des solutions d'acide ou de base de concentrations différentes, afin d'atteindre un pH final de la suspension sol/solution compris entre 1 et 13. Les quantités d'acide ou de base à ajouter sont préalablement déterminées à l'aide d'une titration préliminaire. Un ratio L/S de 10 mL/g et un temps de contact de 48 heures ont été utilisés. Après filtration à 0,45 µm sur des membranes en acétate de cellulose, le pH de chaque échantillon a été mesuré (*détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol*), ainsi que la teneur en espèces

inorganiques (As, Fe, et Cu dans notre cas) par ICP-AES (*étude de la solubilité des espèces étudiées en fonction du pH*).

II.2.2.5.2.1. Titration préliminaire

Dans un bécher de 1 L, un échantillon de sol tamisé (8 g de matière sèche) est mis en suspension dans l'eau déminéralisée de façon à obtenir un ratio L/S de 100 mL/g de sol sec. Après agitation de l'ensemble pendant 5 min, trois mesures de pH de la solution sont réalisées toutes les 30 à 60 secondes (pH "naturel préliminaire" de la solution). Ensuite, en se référant à la moyenne de la valeur de pH "naturel préliminaire", les quantités d'acide ou de base à ajouter au mélange initial sont déterminées afin de couvrir une gamme de pH comprise entre 2 et 12. Ainsi, à la solution de sol précédente permettant de déterminer le pH "naturel préliminaire", un volume minimal de 100 μL d' HNO_3 (2 mol.L^{-1}) est alors ajouté à la solution avant une nouvelle période d'agitation de 5 min. Une fois le pH stabilisé et mesuré, une nouvelle quantité d'acide ou de base est ajoutée. Ces dernières étapes sont renouvelées jusqu'à stabilisation du pH à 2.

La même opération est à nouveau réalisée, en répétant tout d'abord l'opération de détermination du pH "naturel préliminaire" de la solution de sol, à laquelle cette fois-ci est ensuite ajoutée un volume minimal de 100 μL de NaOH (1 mol.L^{-1}). Les mêmes étapes que précédemment avec l'acide sont effectuées avec la soude jusqu'à atteinte d'une valeur de pH aux environs de 12.

Une courbe de titration préliminaire est enfin tracée afin de visualiser l'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide ou de base ajoutée, exprimée en milliéquivalents d'ions H^+ ajoutés par gramme de sol sec ($\text{mEq H}^+/\text{g}$ de sol sec ; les milli-équivalents positifs correspondent à l'ajout d'acide tandis que les négatifs traduisent l'ajout de base). L'extrapolation de cette courbe préliminaire permet de déterminer les volumes d'acide ou de base à ajouter ultérieurement dans les échantillons afin de couvrir la gamme de pH fixée.

II.2.2.5.2.2. Procédure d'évaluation de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques

Cette procédure ne peut être conduite qu'après avoir estimé au préalable les équivalents d'acide ou de base requis permettant de balayer une gamme de pH compris entre 1 et 13. Un tableau de préparation est ainsi établi. Comme dans la prététration, l'acide ajouté est une solution d'acide nitrique (HNO_3) de concentration 2 mol.L^{-1} et la base, une solution de soude (NaOH) de concentration 1 mol.L^{-1} .

Dans des flacons de 250 mL en polyéthylène, des aliquotes de 10 g de sol sec sont ainsi pesés précisément en prenant en compte l'humidité du sol. Onze solutions de 100 mL (de façon à obtenir un ratio fixe L/S de 10 mL/g de sol sec) de concentrations différentes en acides et bases sont préparées à partir du tableau afin de couvrir uniformément toute la gamme de pH souhaitée.

Après 48 heures d'agitation à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) à l'aide d'un dispositif d'agitation par retournement ($10 \pm 2 \text{ rpm}$), les lixiviats sont clarifiés par centrifugation

(4000 ± 100 G pendant 10 ± 2 minutes). Un faible volume du surnageant clarifié est alors prélevé afin de mesurer le pH de la solution.

Puis la phase liquide est séparée de la phase solide par filtration à $0,45 \mu\text{m}$. Le filtrat est ensuite acidifiée avec de l'acide nitrique à 69 % jusqu'à un pH inférieur à 2 pour l'analyse chimique des espèces inorganiques par ICP-AES.

II.2.2.6. Etude de la dynamique de mobilisation en absence de convection

II.2.2.6.1. Principe et objectif

La dynamique de mobilisation des constituants inorganiques en absence de convection a été évaluée par la mise en œuvre d'un test de lixiviation nommé : « Compact Granular Leach Test (CGLT) » (NNI, 1997), test réalisé sur un échantillon de sol compacté. Ce type de test, facile à mettre en œuvre et non destructurant pour le sol, a été développé pour s'affranchir du transport par convection au profit du transport diffusif. Il est ainsi possible d'identifier le phénomène limitant la mobilisation : diffusion dans le matériau ou équilibre thermodynamique sol/solution.

II.2.2.6.2. Mode opératoire

En s'inspirant de la norme hollandaise (NNI, 1997) et des travaux de Garrabrants (1998) et de Blanchard (2000) ; le sol est placé dans un tube en plexiglass de diamètre intérieur 100 mm et de hauteur 250 mm, puis il est saturé en eau (Figure 10). Le sol est ensuite compacté sur une hauteur inférieure à 80 mm selon une méthode adaptée du test PROCTOR (ASTM, 1978).

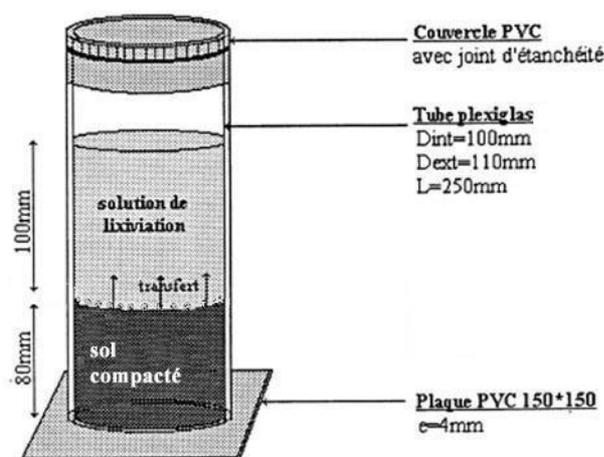


Figure 10 : Réacteur utilisé pour la réalisation du test CGLT.

L'eau déminéralisée est utilisée comme solution de lixiviation. Elle est introduite par « siphonage » (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 volume de solution de lixiviation doit être suffisamment important afin d'éviter

d'atteindre trop rapidement les limites de solubilité du système. Néanmoins un volume trop important dans le réacteur risque d'entraîner des dilutions et des concentrations difficilement détectables et quantifiables par ICP-AES. Un ratio L/s : liquide/surface d'échange adapté a ainsi été défini par rapport à la surface de contact tel que :

$$L/s \text{ (mL.cm}^{-2}\text{)} = \text{Volume de lixiviat (mL)} / \text{Surface de contact (cm}^2\text{)} \quad \text{(II.5)}$$

Ce ratio L/s : ratio liquide/surface d'échange a un rôle majeur dans le transfert des polluants pour un test sur matériau granulaire (une seule surface d'échange). Une étude préliminaire (Amoravain, 2000) s'intéressant tout particulièrement à ce paramètre nous a conduit à retenir pour ce test : un ratio L/s de 10 mL/cm². Le réacteur (Figure 10) est ensuite fermé par un couvercle étanche afin d'éviter tout contact avec l'air et l'évaporation de la solution. Il est maintenu à température ambiante (20±2°C) pendant toute la durée de l'expérience.

Concernant le temps de contact (t) : il doit non seulement prendre en compte les phénomènes de surface mais aussi les transferts de masse à travers le matériau. Neuf temps de prélèvement ont été choisis de manière à coïncider le plus possible avec les temps de renouvellement calculés selon une loi de la forme :

$$t = 2^n \times t_i \quad \text{(II.6)}$$

où,
 $t_i = 3 \text{ heures.}$
 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16.$

Les temps de prélèvement considérés sont en cumulé de : 3 heures, 6 heures, 24 heures, 48 heures, 4 jours, 8 jours, 16 jours, 32 jours, 62 jours. Une prolongation de contrôle à 130 jours a également été menée. A chaque prélèvement, toute la solution de lixiviation est récupérée par « siphonage » afin de perturber le moins possible la surface du matériau, et elle est remplacée par de l'eau déminéralisée.

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

Les principaux paramètres de lixiviation utilisés pour la mise en œuvre expérimentale du test sont récapitulés dans le Tableau 14 ci-dessous.

Tableau 14 : *Principaux paramètres utilisés pour la mise en œuvre du CGLT.*

| | |
|---------------------------|--|
| Température | Ambiante (20±2°C) |
| Volume lixivié | 785 mL d'eau distillée |
| Masse du sol | non spécifiée |
| Compactage du sol | Oui |
| Granulométrie | < 2 mm |
| Surface de contact | 78,5 cm ² |
| Ratio L/s | 10 mL/cm ² |
| Renouvellement | total à chaque prélèvement |
| Agitation | non |
| Prélèvements | 50 mL (pH, Eh, conductivité) 500 mL (analyses chimiques) Temps: t=2 ⁿ × t _i (t _i =3h) |
| Paramètres relevés | pH, Eh, conductivité, concentrations |

II.2.2.6.3. *Exploitation des résultats : détermination de la nature du mécanisme contrôlant les transferts de matière*

La détermination des concentrations en chacune des espèces permet l'étude de la dynamique de mobilisation. Le terme **émission** désigne la masse d'éléments passée en solution par unité de surface (en mg de polluant par m² de surface de contact). Quant au **flux**, il représente la quantité de polluants émise 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 (Blanchard, 2000).

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.

$$T_i = \left(\frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i-1}}}{2} \right)^2 \quad (\text{II.7})$$

T_i est la moyenne logarithmique des valeurs de t_i et t_{i-1}. Cette représentation est généralement utilisée dans le cas de phénomènes diffusionnels, où les flux varient en fonction de la racine carrée du temps (Sanchez, 1996).

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 (Garrabrants, 1998). 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 (NNI, 1994) prévoit un test de disponibilité dit « Availability Test » qui permet la détermination expérimentale du contenu disponible ou « maximum extractible ». Dans le cas de cette étude, nous utiliserons la proposition de Garrabrants (1998) en assimilant cette concentration à la fraction extraite à l'EDTA (0,05 mol.L⁻¹ - pH de 7,50 ± 0,50), avec un ratio L/S de 100 mL/g et un temps de contact de 48 heures (Cf. paragraphe II.2.2.4.2.2.).

Dans la norme NEN 7347 (NNI, 1997), 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 supérieure à 0,8 ;
- mobilisation contrôlée par la diffusion : pente égale à 0,5 ;
- mobilisation initiale des composants déposés à la surface : pente de la fraction initiale inférieure à 0,4 ;
- « épuisement » du composant ou phénomène de limitation : pente finale égale à 0,0.

Dans le cas où l'émission est contrôlée par la diffusion, il est possible d'utiliser la première loi de Fick (II.8) mettant en jeu le gradient de concentration (Barna, 1994). Cette loi exprime le fait que le flux de matière transporté par unité de surface, J_n ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), est proportionnel au gradient de concentration de la substance, mesuré normalement à la surface :

$$\vec{J}_n = -D \times \overrightarrow{\text{grad}C} \quad (\text{II.8})$$

où,

$D = D_{mol}$ = coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),

C : concentration volumique (kg.m^{-3}).

Dans le cas d'un déplacement monodimensionnel, en tenant compte de la loi de conservation de la matière, il est possible d'énoncer la seconde loi de Fick, dite équation de diffusion (II.9). Pour un solide en contact avec le liquide par une surface plane S normale à la direction x (en $x=0$), cette équation s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.9})$$

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 (Crank, 1980). 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 :

$$C = C_0 \times \text{erf}\left(\frac{x}{2 \times \sqrt{D \times t}}\right) \quad (\text{II.10})$$

où,

C_0 : concentration volumique disponible (kg.m^{-3}).

erf est la fonction erreur.

Le flux instantané par unité de surface ($J(t)$) est alors donné par l'équation suivante:

$$J(t) = C_0 \times \sqrt{\frac{D}{\pi \times t}} \quad (\text{II.11})$$

Alors que l'émission ou masse totale mobilisée (m) à l'instant t , est obtenue par l'équation suivante :

$$m(t) = 2 \times C_0 \times \sqrt{\frac{D \times t}{\pi}} \quad (\text{II.12})$$

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) (de Groot & van der Sloot, 1992; Kosson *et al.*, 1996; Sanchez, 1996).

De Groot et van der Sloot (1992) étendent 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 $0,50 \pm 0,15$. Ainsi, 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 :

$$D_{i,obs} = \frac{\pi \times m_{ii}^2}{4 \times (C_m d)^2 \times (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})^2} \quad (\text{II.13})$$

où,

$D_{i,obs}$: coefficient de diffusion observé calculé sur la période i ($m^2.s^{-1}$),

m_{ii} : émission pendant la $i^{ème}$ période,

d : densité sèche du matériau ($kg.m^{-3}$),

C_m : concentration massique disponible ($mg.kg^{-1}$),

t_i : temps de contact jusqu'à la période i (s),

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

La valeur de $pD_{obs} = -\log D_{obs}$ permet selon la norme NEN 7347 (NNI, 1997) d'estimer 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.

II.3. Résultats et discussion

II.3.1. Caractérisation physico-chimique préliminaire des échantillons de sols sélectionnés

Cette caractérisation des échantillons de sols S6 et S6n consiste essentiellement en une détermination des paramètres physico-chimiques globaux, une étude de la texture des sols par analyse granulométrique, une analyse minérale multiélémentaire et une caractérisation minéralogique préliminaire.

II.3.1.1. Paramètres physico-chimiques globaux

Les principaux paramètres physico-chimiques caractérisant les sols S6 et S6n sont synthétisés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Principaux paramètres physico-chimiques des sols S6 et S6n.

| Paramètres | Sol S6 | Sol S6n |
|--|--------|---------|
| Humidité résiduelle (%) | 7,80 | 8,30 |
| pH_{eau} (ratio L/S = 5 mL/g) | 6,1 | 3,6 |
| pH_{KCl} (ratio L/S = 5 mL/g) | 5,7 | 3,3 |
| Δ pH_{eau} - pH_{KCl} | + 0,4 | + 0,3 |
| Capacité d'Echange Cationique (meq/100g) | 13,80 | 10,50 |
| Taux de carbone total (g.kg⁻¹ sol sec) | 12,80 | 3,40 |
| Taux de carbone organique (g.kg⁻¹ sol sec) | 3,80 | 2,40 |
| Taux de carbone inorganique (g.kg⁻¹ sol sec) | 9,00 | 1,00 |
| Taux d'azote total (g.kg⁻¹ sol sec) | 0,95 | 0,53 |
| Rapport carbone organique sur azote total | 4,00 | 4,53 |

Après séchage pendant 12 h en couche mince à température ambiante et tamisage à 2 mm, les deux sols présentent une humidité résiduelle d'environ 8 %. Ils semblent donc moyennement argileux (ce qui sera vérifié par la suite). En effet, l'humidité résiduelle est directement proportionnelle au taux d'argile et au taux de matière organique (Baize, 1988).

Le Δ pH_{eau} - pH_{KCl} révèle l'acidité potentielle ou l'acidité d'échange des sols (Rouiller *et al.*, 1994). Il résulte du déplacement du sol vers la solution des ions H⁺ adsorbés sur les sites d'échange du complexe absorbant (colloïdes, complexe argilo-humique, ...) : il est positif et d'environ la même valeur pour les deux sols. Cela signifie qu'à pH_{eau} on se situe au dessus du point de charge nulle et que la charge nette des surfaces particulières du sol est négative. A pH_{eau}, l'adsorption de cations métalliques sur les surfaces particulières des sols S6 et S6n sera donc facilitée par des attractions électrostatiques de type Coulomb. En revanche, pour ces même valeurs de pH_{eau} du fait de la charge négative de surface, le phénomène inverse sera relevé pour les principaux arsénates, que sont H₂AsO₄⁻ et HAsO₄²⁻ (Bowell, 1994).

Le sol S6 présente un pH très légèrement acide à neutre et S6n un pH acide. Le pH du sol S6 est plutôt surprenant en contexte minier. Les sols et dépôts de « stériles » issus de l'activité minière (extraction, pyrométallurgie, ...) subissent généralement une altération météorique induisant un processus d'oxydation des sulfures avec formation de Drainage

Minier Acide (DMA) et donc une acidification du milieu (Bourrelier & Berthelin, 1998; Coste, 2002). Un amendement calcaire sous la forme d'un apport de calcite (ou de chaux), expliquant la teneur d'environ 1 % de carbone inorganique mesurée dans le sol, semble être à l'origine du pH observé pour le sol S6. Quant au sol S6n prélevé sur le même site au même endroit trois ans après, il semble avoir subi une altération météorique avec un lessivage de surface par des eaux acides (de type DMA) ayant entraîné la dissolution des ciments carbonatés et son acidification.

La capacité d'échange cationique (CEC) des deux sols est peu élevée. Pour le sol S6, c'est le calcium qui occupe la plus grande partie de la CEC, il régule le pH et le pouvoir tampon du sol. La CEC observée pour les deux sols est comprise entre 10 et 15 meq/100g, à titre indicatif et pour comparaison, Dejou *et al.* (1977) rapportent les valeurs suivantes pour les principaux minéraux argileux :

- kaolinites : 3 à 15 meq/100g,
- illites, chlorites : 10 à 15 meq/100g,
- smectites : 80 à 150 meq/100g,
- vermiculites : 100 à 150 meq/100g.

Par ailleurs, il est remarqué par de nombreux auteurs que la CEC des matières organiques est supérieure à celle des minéraux argileux, comprise entre 100 et 300 meq/100g (Baize, 1988).

Il est également intéressant de noter que les sol S6 et S6n contiennent de faibles teneurs en carbone organique (respectivement, 3,80 et 2,40 g.kg⁻¹ de sol sec) et en azote total (respectivement, 3,80 et 2,40 g.kg⁻¹ de sol sec). En conséquence, le rapport C/N des deux sols est très faible.

II.3.1.2. Détermination de la texture des sols par analyse granulométrique

Telle qu'elle est conçue en pédologie pour déterminer la texture des sols, l'analyse granulométrique est une opération qui implique la destruction totale des agrégats et la dissolution des ciments (Feller *et al.*, 1991). Elle a donc été réalisée après décarbonatation artificielle des sols permettant la déstructuration des ciments calcaires et la dispersion des particules les plus fines (argiles). Cette opération s'avère plus particulièrement nécessaire pour le sol S6, du fait des amendements calcaires suspectés, alors que pour le sol S6n, une étude de la répartition granulométrique sans décarbonatation aurait été suffisante (Tableau 16).

Le Tableau 16 présente la répartition granulométrique respective des deux sols avant et après décarbonatation. La proportion de sol dans chacune des fractions (éléments grossiers, sables grossiers, sables fins, limons grossiers, limons fins et argiles) est exprimée en g.kg⁻¹ de sol sec. Il peut ainsi être noté que la procédure de décarbonatation induit une légère perte de masse (exprimée en pourcentage pondéral), de l'ordre de 0,7 % pour S6 et 0,1 % pour S6n, respectivement. Après décarbonatation les valeurs pour le sol S6 semblent corroborer les remaniements suspectés, en particulier le rôle des amendements calcaires, à l'origine des différences observées dans l'organisation granulométrique avec ou sans décarbonatation.

Tableau 16 : Répartition granulométrique en 6 fractions des sols S6 et S6n avant et après décarbonatation.

| Fraction granulométrique | Taille (µm) | Résultat sans décarbonatation (g.kg ⁻¹ sol sec) | | Résultat après décarbonatation (g.kg ⁻¹ sol sec) | |
|---------------------------|-------------|--|-----|---|-----|
| | | S6 | S6n | S6 | S6n |
| Eléments grossiers | < 2000 | 213 | 225 | 213 | 225 |
| Sables grossiers | 200-2000 | 327 | 253 | 190 | 200 |
| Sables fins | 50-200 | 168 | 208 | 105 | 204 |
| Limons grossiers | 20-50 | 74 | 67 | 54 | 81 |
| Limons fins | 2-20 | 120 | 129 | 239 | 143 |
| Argiles | < 2 | 98 | 118 | 192 | 146 |

Si l'on se réfère à la classification pédologique française (diagramme triangulaire de texture du GEPPA (Baize, 1988) après avoir recalculé la répartition granulométrique sur la fraction inférieure à 2 mm ; le sol S6, riche en particule comprises entre 2 et 20 µm, est un *limon argilo-sableux* à texture fine argilo-limoneuse (LAS) ; alors que le sol S6n, riche en particule comprises entre 50 et 200 µm, est un *sable argilo-limoneux* à texture moyenne sablo-argileuse (Sal).

La courbe de distribution granulométrique (passants cumulés) est présentée sur la Figure 11. Les sols S6 et S6n sont donc relativement grossiers, leur d₈₀, diamètre en dessous duquel 80 % de la masse du sol est passée, est d'environ 2 mm. Ils contiennent tout de même respectivement 40 % de particules de diamètre inférieur à environ 20 µm pour le sol S6 et environ 40 % de particules de diamètre inférieur à environ 60 µm pour le sol S6n après décarbonatation.

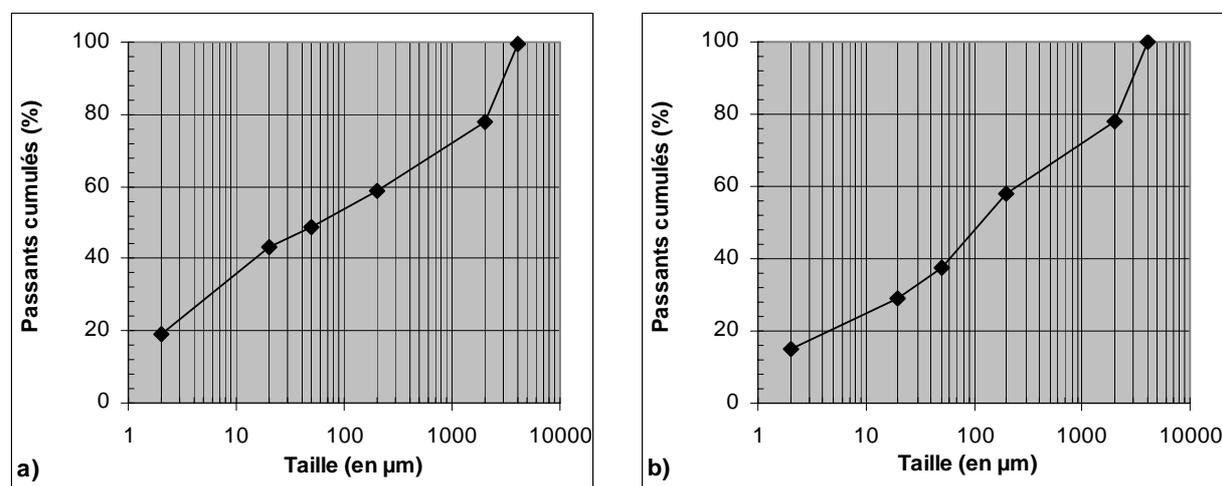


Figure 11 : Courbe granulométrique des sol S6 a) et S6n b) après décarbonatation.

II.3.1.3. Analyse minérale multiélémentaire

Le Tableau 17 reporte l'ensemble des résultats analytiques obtenus en analyse minérale pour les sols bruts S6 et S6n. Les données sont exprimées pour les éléments majeurs en

pourcentages d'oxydes (la somme de leur concentration, le résultat de la perte au feu compris, est égale à 97,5 % pour le sol S6 et de 99,9 % pour le sol S6n) et en mg.kg^{-1} de sol sec pour les autres éléments. Les limites de détection et les précisions de mesures en ICP-MS et ICP-AES sur les solides sont reportées pour chaque élément dans l'Annexe 2.

Tableau 17 : *Analyse minérale multiélémentaire des sols S6 et S6n.*

| | Unité | Teneur | |
|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------|
| | | S6 | S6n |
| SiO ₂ | | 44,84 | 62,34 |
| Fe ₂ O ₃ | | 12,70 | 8,54 |
| Al ₂ O ₃ | | 7,89 | 10,58 |
| CaO | | 5,92 | 1,79 |
| Al ₂ O ₃ | % | 7,89 | 10,58 |
| K ₂ O | | 2,03 | 2,52 |
| MgO | | 1,02 | 1,12 |
| P ₂ O ₅ | | 0,49 | 0,35 |
| Na ₂ O | | 0,10 | 0,09 |
| MnO | | 0,05 | 0,04 |
| S | | 35 700 | 19 200 |
| As | | 27 700 | 14 600 |
| Cu | | 1 796 | 822 |
| Pb | | 648 | 188 |
| Bi | | 450 | 193 |
| Zn | mg.kg^{-1} | 366 | 244 |
| Ba | | 354 | 367 |
| Sb | | 333 | 128 |
| Ti | | 264 | 341 |
| Zr | | 192 | 249 |
| Ce,Cr,La,Nd,Co,Ga, Ni,Rb,Sn,Sr | mg.kg^{-1} | Teneur comprise entre 10 et 90 | |
| Perte au Feu | % | 20,70 | 12,00 |

Une évidente similitude de profil global apparaît pour ces deux sols prélevés au même endroit sur le site minier, avec toutefois un net enrichissement en oxydes de fer, en calcium, en soufre, en zinc, en plomb, en cuivre, en bismuth et en arsenic au profit du sol S6, et un enrichissement en silice dans le cas du sol S6n du fait du lessivage superficiel qu'il semble avoir subi.

Le sol S6 est plus carbonaté que le sol S6n (la teneur en calcium d'environ 42000 mg.kg^{-1} , ainsi qu'en carbone inorganique d'environ 1 % et la mesure de perte au feu de 20,7 % en sont les principaux indicateurs). Les teneurs importantes en arsenic, fer et soufre total sont liées au contexte géochimique du site minier de prélèvement des sols, avec la co-existence dans le sol, de formes minérales primaires (pyrite ou arsénopyrite) et de formes naturelles ou anthropiques, « altérées ou transformées », ((oxy)hydroxydes de fer, scorodites, libération de sulfates lors du processus de grillage ; présence de phases néoformées : jarosite, gypse, ...).

Afin de positionner les teneurs de certains métaux lourds et métalloïdes présents dans les deux sols par rapport aux valeurs de définition de source-sol (VDSS) (Tableau 4), une représentation graphique originale a été adoptée pour visualiser (comparativement)

l'ensemble des valeurs autour d'un jeu d'axes (Figure 12). Comme nous l'avons signalé précédemment les VDSS sont des concentrations en un élément (substance ou composé) qui permettent de définir qu'un sol est une source potentielle de pollution, et ce, quel que soit le milieu de transfert et d'exposition considéré (MATE, 2002). Toutefois, il convient d'être prudent dans l'utilisation de ces valeurs et dans l'interprétation des analyses comparatives, car nous ne disposons pas d'informations concernant les valeurs du fond géochimique naturel de la région pour ces éléments. D'autre part, le calcul de ces valeurs de référence a été fait pour un sol « standard » (limoneux aux caractéristiques intermédiaires entre un sol argileux et un sol sableux, teneur en carbone organique : 3 %, teneur en eau : 20 %, ...) aux propriétés physico-chimiques différentes des sols étudiés (Bonnot *et al.*, 2001).

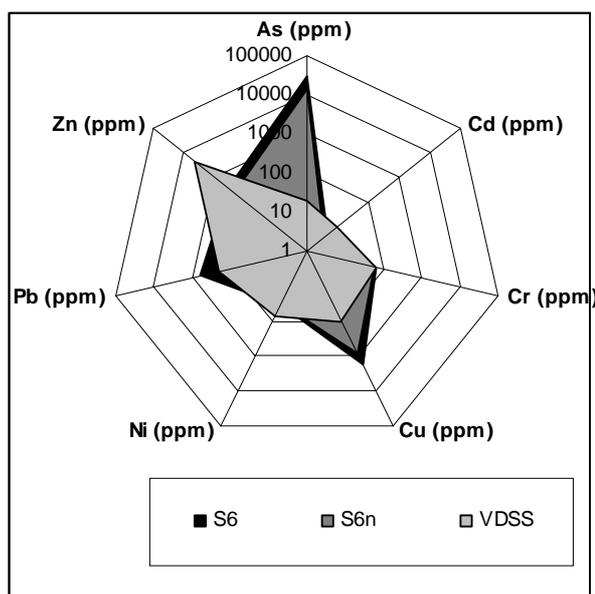


Figure 12 : Positionnement des sols pollués S6 et S6n par rapport aux valeurs de définition de source-sol (VDSS).

En se basant sur les VDSS de certains de ces éléments, on constate que ces deux sols peuvent représenter une source de pollution pour l'Environnement très importante en arsenic et importante en cuivre. Le sol S6 peut également être considéré comme une source de pollution en plomb.

II.3.1.4. Eléments préliminaires d'analyse minéralogique

II.3.1.4.1. D.R.X.

Les abondances relatives de phases cristallisées observées par D.R.X., présentes dans un échantillon homogène de sol « brut » (0 à 2 mm), sont indiquées pour les sols S6 et S6n dans le Tableau 18. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans l'Annexe 3.

Tableau 18 : *Abondance relative des phases cristallisées observées par D.R.X. dans la fraction brute (0 à 2 mm) des sols S6 et S6n.*

| Sol | Quartz | Gypse | Calcite | Dolomite | Micas | Feldspath | Jarosite | Scorodite | Hématite | Pyrite | Chlorite | Kaolinite |
|-----|--------|-------|---------|----------|-------|-----------|----------|-----------|----------|--------|----------|-----------|
| | | | | e | | h | | | | e | e | |
| S6 | ++++ | +++ | ++ | ++ | ++ | ++ | ++ | + | + | | + | + |
| S6n | ++++ | ++ | | | ++ | ++ | + | + | | + | + | + |

++++ : très abondant ; +++ : abondant ; ++ : présent ; + : en traces.

Les principales phases minérales cristallisées observées pour le sol S6 sont le quartz (SiO_2) (très abondant, car caractéristique des sols sableux), le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), les micas (muscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$)), les feldspaths calcosodiques (plagioclases ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$)), et les carbonates présents sous la forme de calcite (CaCO_3) et dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Ponctuellement et en traces, sont observées de la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ainsi que d'autres phases cristallisées comportant du fer souvent porteuses d'arsenic telles que la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), et l'hématite (Fe_2O_3). La présence de ces minéraux secondaires n'est pas étonnante en contexte minier, car ce sont les produits communs de l'altération du minerai primaire contenant des sulfures (pyrite (FeS_2) et arsénopyrite (FeAsS), principalement) (Coste, 2002). Concernant les minéraux argileux, ils sont également peu représentés : seules des traces de chlorite ($(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) et de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ont été identifiées.

Il est intéressant de souligner que ces résultats pour le sol S6 concordent avec ceux de Clozel *et al.* (2002) obtenus sur le même échantillon.

En ce qui concerne le sol S6n, du fait du lessivage superficiel acide, les carbonates (calcite et dolomite) ne sont plus détectables par D.R.X. et le gypse est présent en quantité moins importante. La scorodite, la jarosite et l'hématite sont également moins représentées que dans le sol S6n. Par contre, on retrouve le quartz, les feldspaths, les micas (légèrement plus que dans S6), ainsi que des traces de chlorite et de kaolinite.

Ainsi dans les deux sols, l'arsenic et le fer, malgré leur concentration importante, ne sont exprimés dans aucune des phases majeures cristallisées. La présence de phases amorphes mal cristallisées porteuses d'arsenic, telles que les (oxy)hydroxydes de fer, peut donc être suspectée. Selon Bowell *et al.* (1994) et Juillot (1998) (Bowell, 1994; Juillot, 1998), les principaux minéraux secondaires arséniés (arséniates ferriques : scorodites et pharmacosidérite principalement) auraient d'ailleurs tendance à disparaître dans les sols superficiels au profit des (oxy)hydroxydes de fer à la surface desquels l'arsenic serait adsorbé.

II.3.1.4.2. M.E.B.

Des observations complémentaires par M.E.B., réalisées sur quelques échantillons (de différentes fractions granulométriques) du sol S6, ont eu pour objectif de mettre en évidence des particules contenant de l'arsenic, ainsi que les éventuelles associations de l'arsenic avec d'autres éléments du sol.

Les échantillons étudiés ont tout d'abord été observés à faible grossissement en images d'électrons secondaires et en images d'électrons rétrodiffusés afin de localiser par contraste

de numéro atomique les éléments les plus lourds (plus les éléments sont lourds, plus ils apparaissent sombres, et vice versa). Après le repérage de particules contenant de l'arsenic, une cartographie X de la zone a permis de localiser les éléments recherchés et leurs éventuelles associations.

La Figure 13 présente la cartographie X pour chacun des éléments suivants : Ca, As, Fe, S et Si, de l'image initiale en électrons secondaires d'un échantillon homogène de sol « brut » (0 à 2 mm). Pour chacune des cartes, une échelle de couleur relative est utilisée, s'étalant du blanc (forte présence) au noir (absence). Dans ce type d'échantillon, il convient tout de même de rester prudent dans les interprétations pour des raisons de représentativité de l'échantillon traité, même si certaines associations peuvent cependant être mises en évidence. Les cartographies X d'autres échantillons, issus de fractions granulométriques différentes (de 50 à 200 µm, et de 200 à 2000 µm), sont également présentées dans l'Annexe 4.

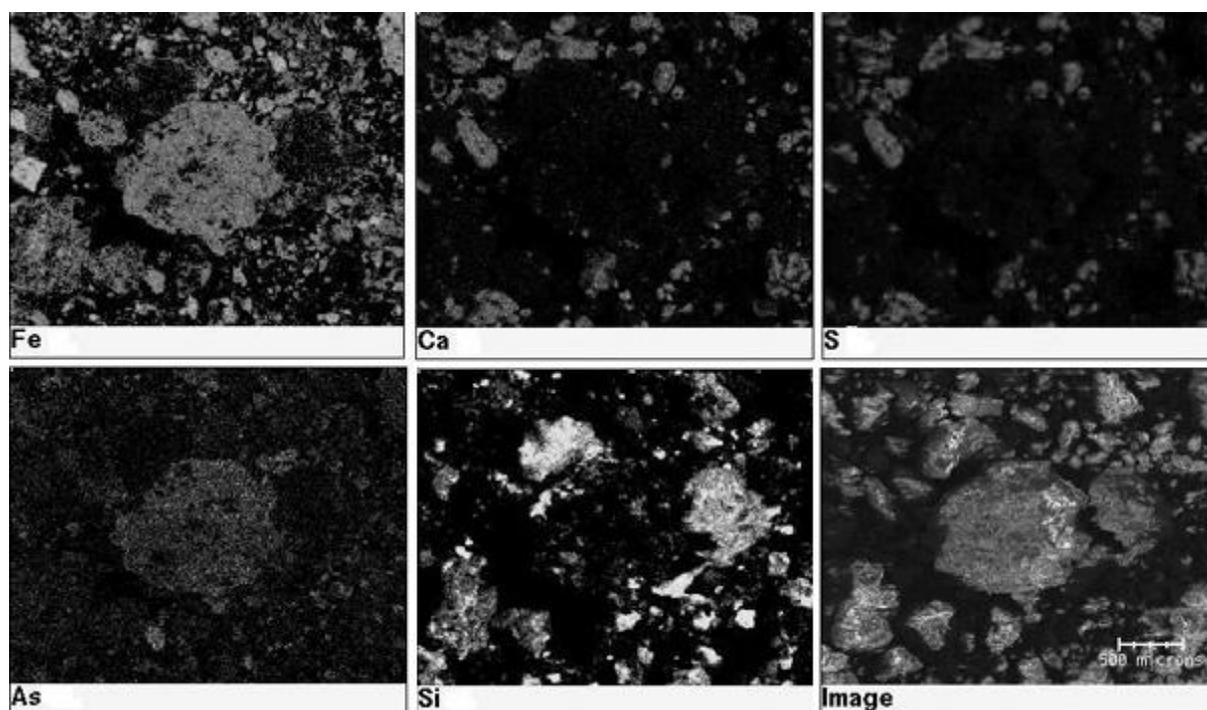


Figure 13 : Cartographie X d'un échantillon de la fraction de 0 à 2 mm du sol S6 (X 200).

Concernant l'échantillon présenté (Figure 13), il est intéressant de remarquer tout d'abord les ressemblances entre la cartographie du fer et celle de l'arsenic, ainsi qu'entre celle du calcium et celle du soufre. L'échantillon contient majoritairement des particules de quartz (correspondant à la cartographie du silicium), des particules de gypse (cartographie du calcium et du soufre), des particules contenant du fer et de l'arsenic, et des agglomérats de particules contenant probablement du quartz et des sulfures de fer.

Dans l'ensemble des échantillons étudiés, il est intéressant de souligner que l'arsenic présent de façon plus ou moins diffuse est toujours associé au fer. La forte ressemblance entre la cartographie de l'arsenic et celle du fer semble donc indiquer que l'arsenic peut être présent sous forme de constituant d'une particule ou associé à un autre élément (fer) à la surface de particules ou d'agglomérats. La présence de scorodite a été montrée lors de l'analyse par D.R.X., ainsi que celle d'(oxy)hydroxyde ferrique particulaire ou à la surface d'agglomérats comme suspectée précédemment par D.R.X..

II.3.1.5. Discussion et conclusion

Les échantillons de sols étudiés, relativement grossiers comme le montre le fractionnement physique, présentent ainsi des teneurs très élevées en arsenic (environ 3 % et 1,5 %, pour S6 et S6n respectivement) considéré à juste titre d'après les valeurs guide (VDSS) comme polluant cible de l'étude. Ils contiennent également des métaux lourds (cuivre et plomb) mais à des concentrations plus faibles par rapport à celle d'arsenic, ainsi que d'autres accompagnateurs géochimiques et minéralogiques de l'arsenic tels que le fer, l'aluminium et le soufre, à des teneurs importantes.

Le contexte géochimique du site et les quelques éléments de provenance des échantillons à notre disposition (site minier 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, de type arsénopyrites ou pyrites, directement extraits des mines) ou « anthropiques » (laitiers, scories, ou verres) ainsi que des phases secondaires (arséniates ferriques de type scorodites et (oxy)hydroxydes de fer) issues des phénomènes d'altération et d'oxydation des particules primaires. Ces phases secondaires, et plus particulièrement celles mal cristallisées d'(oxy)hydroxydes ferriques, semblent d'ailleurs être les principales phases porteuses d'arsenic au vu des premiers éléments d'analyse minéralogique. Des investigations physiques et minéralogiques plus fines menées par le BRGM dans le cadre du programme ADEME : « *Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances* » (ADEME, 2003) sur le sol S6 confirment et précisent ces observations (Clozel et al., 2002). Les auteurs indiquent d'ailleurs, après l'observation à la loupe binoculaire couplée à des microanalyses ponctuelles par MEB-EDS de fractions préalablement isolées par fractionnement densimétrique que : « *l'arsenic est présent à la fois dans des phases d'origine naturelle ainsi que dans des phases artificielles. Les phases artificielles (verres ou scories bulleuses) constituent des phases moins significatives car elles sont moins nombreuses et contiennent de l'arsenic en plus faible proportion que les phases naturelles que sont l'arsénopyrite, les grains à Fe-As qui sont pour certains des arséniates de fer ou des (oxy)hydroxydes de fer contenant de l'arsenic* ».

Par conséquent, les sols S6 et S6n ne sont donc pas de véritables sols au sens agronomique du terme (c'est-à-dire support et substrat de croissance des plantes) mais plutôt un ensemble de remblais et de résidus miniers mêlés à une terre moyennement fine sablo-argileuse. Ils semblent être le témoin de profonds remaniements « anthropiques » et naturels. Les auteurs du BRGM, dans le rapport destiné à l'ADEME, soulignent également que les modifications subies par le sol S6 semblent récentes. Ces auteurs concluent que les encroûtements des grains par des (oxy)hydroxydes ferriques à As seraient le fruit de l'oxydation de l'arsénopyrite ; et qu'un apport, postérieur à cette phase d'oxydation, de calcite (ou de chaux) contribuerait à la formation de gypse (sans arsenic et sans encroûtement) à l'origine du pH du sol S6 proche de la neutralité.

Quant au sol S6n, il a ensuite dû subir un nouvel épisode d'altération par lessivages superficiels à l'origine de la disparition des carbonates dans la matrice, de la diminution des teneurs en éléments inorganiques et du pH acide mesuré.

II.3.2. Procédure méthodologique d'évaluation de la mobilité potentielle des éléments inorganiques majeurs

Cette partie vise à présenter et discuter les résultats obtenus suite à l'application aux sols S6 et S6n de tests de lixiviation, préalablement sélectionnés et classiquement employés dans le cadre d'une procédure méthodologique d'évaluation de la mobilité potentielle d'éléments inorganiques présents dans les sols pollués (Figure 9).

Pour chaque test, trois essais ont été effectués, mais seule une moyenne des résultats obtenus est présentée dans les différents paragraphes. Le facteur d'écart par rapport à la moyenne est pour chaque test inférieur à 5 %.

II.3.2.1. Test de lixiviation NF X31-210

Ce test de lixiviation standard selon la procédure normalisée NF X 31-210 (AFNOR, 1992), réalisé sur le sol S6, est utilisé ici comme une information de référence sur l'état initial du sol S6. Il est à l'origine préconisé, dans l'arrêté du 18 décembre 1992, comme procédure d'évaluation du « potentiel polluant », relatif au stockage des terres et déchets dans les centres de classe 1.

Les résultats des trois extraits ainsi obtenus sont présentés dans le Tableau 19 ci-dessous et confrontés aux seuils d'admission en centre de stockage de classe 1.

Tableau 19 : *Caractérisation initiale du sol S6 - Essai de lixiviation selon la procédure normalisée NF X 31-210 (d'après ADEME, 2003).*

| Paramètre | Unité | S6 | | Seuils classe 1 (mg.kg ⁻¹ MS) |
|-------------------|----------------------------|--------------------|---|---|
| | | Valeur éluât moyen | Fraction lixiviable (mg.kg ⁻¹ MS) | |
| Fraction soluble | mg.L ⁻¹ | 2 299 | 78 835 | 100 000 |
| pH | - | 7,07 | - | - |
| Conductivité | μS.cm ⁻¹ (20°C) | 2 076 | - | - |
| COT | mg.L ⁻¹ | 1,4 | 48 | 700 |
| Indice phénol | mg.L ⁻¹ | < 0,01 | < 0,34 | 100 |
| Cyanures totaux | mg.L ⁻¹ | 0,016 | 0,55 | 5 |
| Chrome hexavalent | | < 0,005 | < 0,17 | 5 |
| Chrome total | | < 0,002 | < 0,07 | 50 |
| Plomb | | 0,003 | 0,10 | 50 |
| Zinc | | 0,199 | 6,82 | 250 |
| Cadmium | | 0,002 | 0,07 | 25 |
| Nickel | | 0,017 | 0,58 | 50 |
| Arsenic | | 0,137 | 4,70 | 10 |
| Mercure | | < 0,0002 | < 0,007 | 5 |
| Sulfates | | 1 139 | 39 057 | - |
| Chlorures | | 6,5 | 223 | - |

Les résultats du test appliqué au sol S6 montrent que, pour l'ensemble des composés suivis, la fraction lixiviable est inférieure aux seuils d'acceptation en classe 1. Concernant l'arsenic polluant cible de l'étude, sa fraction lixiviable est très faible, d'environ 4,70 mg.kg⁻¹ de sol sec, ce qui correspond à un taux de mobilisation d'environ 0,02 % de l'arsenic total. Cette très faible mobilité en phase aqueuse, malgré des teneurs très élevées présentes dans le sol, confirme la forte stabilité de l'immobilisation de l'arsenic sur les particules du sol (principalement sur les (oxy)hydroxydes de fer).

II.3.2.2. Test de percolation en colonne CEN/TC292/WG6

Un test de percolation en colonne a été réalisé sur le sol S6, selon le protocole du projet de norme européenne figurant dans le document n°138 du CEN/TC292/WG6 (CEN, 1998a), afin d'étudier la dynamique du relargage par percolation d'eau déminéralisée au travers du sol (ADEME, 2003).

Les principaux résultats sont présentés dans le Tableau 20. Ces résultats ont été comparés à deux concentrations limites, ne constituant pas des seuils réglementaires mais des objectifs de traitement du sol pollué dans le cadre du programme ADEME « Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » (ADEME, 2003). Ces concentrations limites ont été calculées d'après l'ADEME : « *par la modélisation de scénarios simplifiés, consistant en l'étude du comportement à la pluie d'un dépôt de matériaux de dimensions fixées et de perméabilité*

connue sur un système géologique composé d'une zone non saturée et d'un aquifère dont les perméabilités ont été choisies de manière à représenter, peu ou prou, les systèmes parmi les plus couramment rencontrés en France. Les scénarios proposés ici concernent :

- le stockage en centre de classe 3 (type G) tel qu'il est défini dans le cadre du projet de dispositions réglementaires relatives aux centres de stockage de classe 3 (version du 11.6.98). **La série d'objectifs n°1** correspond aux seuils définis pour ce scénario,
- l'utilisation comme talus routier (2 m x 1 m x 15000 m), telle que définie initialement dans le cadre du groupe de travail "Réutilisation des terres dépolluées" du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (compte-rendu de la réunion du 20 avril 1999). **La série d'objectifs n°2** correspond aux seuils définis pour ce scénario. » (ADEME, 2003).

Tableau 20 : Caractérisation initiale du sol S6 - Essai de percolation en colonne (d'après, ADEME, 2003).

| Paramètre | Unité | L/S cumulé 0,5 | L/S cumulé 1,0 | L/S cumulé 2,0 | Fraction mobilisée (mg.kg ⁻¹ MS) | Objectifs de traitement | |
|-------------------|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | | | | Objectifs n°1 (mg.L ⁻¹) | Objectifs n°2 (mg.L ⁻¹) |
| pH | | 6,9 | 7,0 | 6,9 | | | |
| Conductivité | μS.cm ⁻¹ (20 °C) | 3490 | 3090 | 2670 | | | |
| COT | mg.L ⁻¹ | 19,5 | 9,2 | 5,3 | 19,65 | 70 | - |
| Indice phénol | mg.L ⁻¹ | 0,015 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,023 | 0,5 | 0,1 |
| Cyanures totaux | mg.L ⁻¹ | 0,038 | 0,131 | 0,017 | 0,102 | 0,3 | 0,05 |
| Chrome hexavalent | mg.L ⁻¹ | < 0,005 | < 0,005 | < 0,005 | < 0,01 | - | - |
| Chrome total | mg.L ⁻¹ | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,004 | 0,3 | 0,05 |
| Plomb | mg.L ⁻¹ | < 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,004 | 0,3 | 0,05 |
| Zinc | mg.L ⁻¹ | 0,242 | 0,150 | 0,099 | 0,295 | 5 | 1,5 |
| Cadmium | mg.L ⁻¹ | 0,002 | < 0,002 | < 0,002 | < 0,004 | 0,03 | 0,01 |
| Nickel | mg.L ⁻¹ | 0,048 | 0,036 | 0,022 | 0,064 | 0,3 | 0,05 |
| Arsenic | mg.L ⁻¹ | 0,544 | 0,505 | 0,483 | 1,008 | 0,5 | 0,1 |
| Cuivre | mg.L ⁻¹ | 0,145 | 0,087 | 0,055 | 0,171 | 0,3 | 1 |
| Molybdène | mg.L ⁻¹ | < 0,005 | < 0,005 | < 0,005 | < 0,01 | 0,3 | - |
| Cobalt | mg.L ⁻¹ | 0,034 | 0,029 | 0,021 | 0,053 | 0,3 | - |
| Mercure | mg.L ⁻¹ | < 0,0002 | < 0,0002 | < 0,0002 | < 0,0004 | 0,005 | 0,001 |
| Sulfates | mg.L ⁻¹ | 1 799 | 1 642 | 1 467 | 3188 | 1600 | 252 |
| Chlorures | mg.L ⁻¹ | 53,9 | 22,0 | 6,4 | 44,4 | 1300 | 202 |
| Nitrates | mg.L ⁻¹ (N) | 12,0 | < 1,0 | < 1,0 | < 7,5 | 300 | 101 |
| Azote ammoniacal | mg.L ⁻¹ (N) | 0,75 | 0,78 | 0,93 | 1,70 | 25 | 4 |

L'essai de percolation réalisé sur le sol S6 a permis de mettre en évidence des concentrations assez importantes en arsenic et en sulfates. Pour ces composés les concentrations en solution dépassent légèrement les objectifs de traitement n°1. Des concentrations élevées en cyanures (dépassant les objectifs de traitement n°2 dans le second percolât) sont également notables (ADEME, 2003).

II.3.2.3. Fractionnement opérationnel des éléments inorganiques présents dans un sol pollué selon une procédure d'extractions séquentielles

Deux méthodes d'extractions chimiques sélectives successives ont ainsi été réalisées sur les sols S6 et S6n dans le but d'appréhender qualitativement la nature des liaisons sols - polluants inorganiques.

Les principaux résultats obtenus pour les sols bruts S6 et S6n, concernant la répartition des éléments : As, Fe, Al, Cu et Zn, dans les différentes fractions définies par le protocole adapté de Tessier *et al.* (1979), sont présentés dans la Figure 14. Ceux concernant la répartition de ces mêmes éléments, dans les différentes fractions selon la procédure du BCR (Quevauviller, 1994; Quevauviller *et al.*, 1998; Ure *et al.*, 1993), sont illustrés dans la Figure 15.

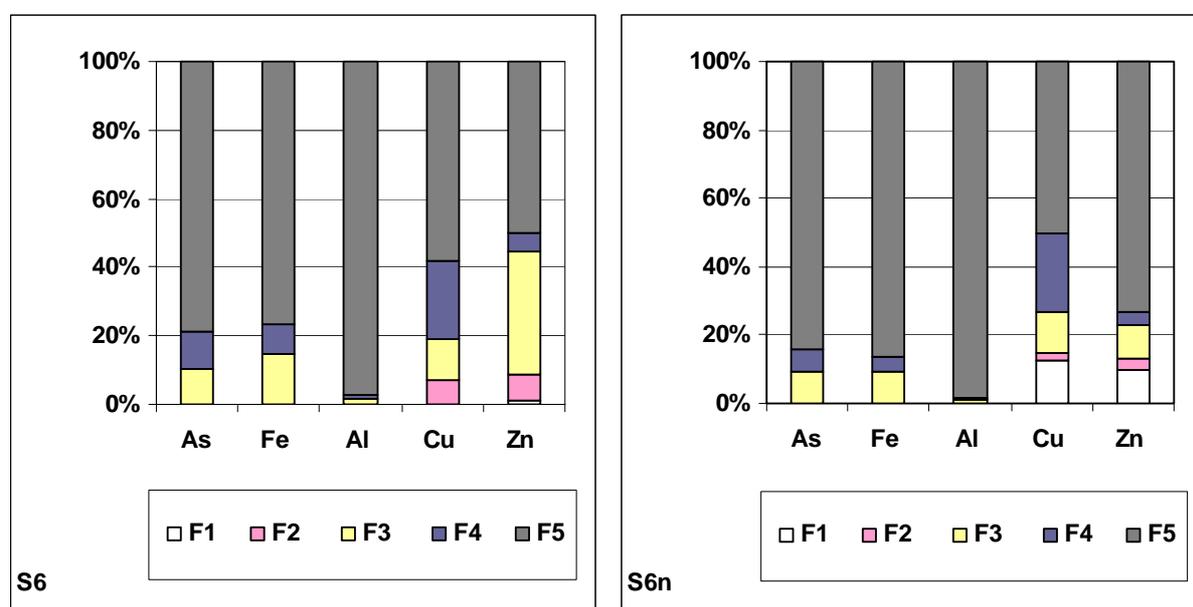


Figure 14 : Répartition des éléments : As, Fe, Al, Cu et Zn, dans les différentes fractions, spécifiques au protocole adapté de Tessier *et al.* (1979), des sols bruts S6 et S6n.

Avec: **F1**: Fraction échangeable ; **F2**: Fraction liée aux carbonates ; **F3** : Fraction liée aux oxydes ; **F4**: Fraction liée à la matière organique ; **F5**: Fraction résiduelle estimée (non extraite - liée aux composés siliceux).

Il convient tout d'abord de noter que, quelle que soit la procédure employée, adaptée de Tessier *et al.* (1979) ou du BCR, les quantités totales solubilisées d'arsenic, de fer et d'aluminium issues des deux sols sont faibles (généralement inférieures à 20 % du contenu total pour l'arsenic et le fer, respectivement, et inférieures à 3 % du contenu total pour l'aluminium). Ces éléments (As, Fe et Al), légèrement plus mobilisables dans le sol S6 que le sol S6n, semblent donc essentiellement associés par des liaisons fortes à la fraction résiduelle du sol (c'est-à-dire, aux composés siliceux). De plus, la répartition de ces éléments est globalement la même dans les deux sols quel que soit le protocole employé.

L'aluminium semble très fortement fixé sur les composants de la matrice poreuse (97 % du contenu total en Al apparaissent dans la fraction résiduelle, non extraite ici), et aucune

corrélation avec d'autres éléments ne peut être établie. De ce fait, cet élément ne sera donc pas systématiquement analysé par la suite.

Pour les deux sols, il est par ailleurs intéressant de remarquer l'analogie entre le comportement du fer et celui de l'arsenic : une corrélation peut être faite entre ces deux éléments quel que soit le protocole utilisé confirmant leur association. La fraction extraite de l'As et du Fe se situe essentiellement dans la fraction dite « réductible » ou liée aux oxydes métalliques (environ 15 % du contenu total) selon le protocole du BCR, en accord avec les observations minéralogiques précédentes.

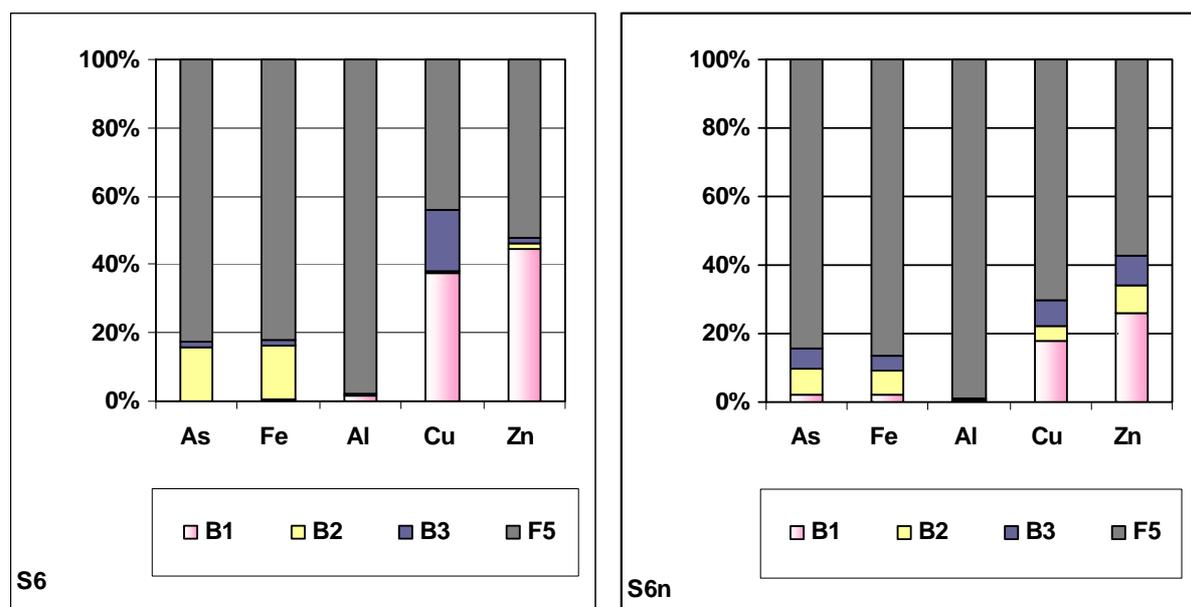


Figure 15 : Répartition des éléments : As, Fe, Al, Cu et Zn, dans les différentes fractions, spécifiques au protocole adapté du BCR, des sols bruts S6 et S6n.

Avec : **B1**: Fraction échangeable et acido-soluble ; **B2**: Fraction « réductible » ; **B3**: Fraction « oxydable » ; **F5**: Fraction résiduelle estimée (non extraite - liée aux composés siliceux).

Concernant le cuivre et le zinc, il est beaucoup plus difficile d'établir des comparaisons entre les protocoles et entre les deux sols d'études. Ces deux éléments apparaissent globalement moins fortement liés aux particules de sol, car plus facilement extraits. Dans le sol S6, selon la procédure du BCR, le cuivre et le zinc apparaissent majoritairement dans la fraction échangeable et acido-soluble, environ 40 % du cuivre et du zinc total sont extraits dans cette fraction. La fraction facilement extractible est plus faible dans le sol S6n probablement du fait du lessivage superficiel acide qu'il semble avoir subi, conduisant préférentiellement à la mise en solution des éléments liés à cette fraction. Il est également intéressant de noter que, selon les deux protocoles employés, en plus de l'importante fraction échangeable et acido-soluble déterminée principalement par la procédure du BCR, le cuivre apparaît également lié à la fraction « oxydable », c'est-à-dire principalement aux matières organiques et aux sulfures. En revanche, le zinc est assez peu associé à cette fraction et se retrouve davantage dans la fraction « réductible », c'est-à-dire lié aux oxydes de Fe, Mn et Al. La même observation a été faite par d'autres auteurs (Domergue & Vedy, 1992).

L'application de la procédure adaptée de Tessier *et al.* (1979), ou celle du BCR (Quevauviller, 1994; Quevauviller *et al.*, 1998; Ure *et al.*, 1993), vise à répartir chaque élément étudié selon quatre ou trois fractions (auxquelles on peut rajouter une dernière, non extraite ici, nommée fraction résiduelle) qui seraient caractéristiques du mode et de l'intensité de la fixation de chaque élément sur les compartiments du sols. Cette approche semble ici applicable pour le cuivre et le zinc, où près de la moitié du contenu total est effectivement répartie sur les compartiments définis quel que soit le protocole. Pour l'arsenic, le fer, et l'aluminium, les quantités totales solubilisées (généralement inférieures à 20 % du contenu total pour l'arsenic et le fer, respectivement, et inférieures à 3 % du contenu total pour l'aluminium), 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 prolongées dans le temps. La forte présence de ces éléments dans la fraction dite « résiduelle » semble donc indiquer que les procédures d'extractions séquentielles choisies ne sont pas adaptées au polluant cible de ce travail (arsenic) et aux éléments majoritaires (Fe, Al) présents dans les sols étudiés (Gleyzes *et al.*, 2002).

II.3.2.4. Détermination quantitative des fractions soluble, mobile et mobilisable

Des tests d'extractions simples ont été appliqués au sols S6 et S6n avec pour principal objectif l'obtention d'une « échelle de mobilité » par rapport au contenu total préalablement déterminé, c'est-à-dire la détermination des fractions soluble, mobile et mobilisable.

Les résultats de ces trois extractions simples (respectivement à l'eau déminéralisée, au CaCl₂ (chlorure de calcium, 0,01 mol.L⁻¹) et à l'EDTA (Ethylène Diamine Tétracétique Acide, 0,05 mol.L⁻¹ tamponnée à pH 7,5)) fournissent une estimation quantitative de la mobilité des polluants dans le sol sans faire intervenir le facteur temps. Ils sont commentés à la lumière des résultats fournis par la caractérisation physico-chimique préliminaire et par le test d'extractions séquentielles. L'extraction simple à l'eau déminéralisée permet également de déterminer les caractéristiques chimiques (pH, Eh, conductivité, spéciation de l'arsenic en solution) de la solution de sol dans des conditions dites : « naturelles ». La fraction extraite par la solution d'EDTA peut être considérée comme la fraction maximale extractible du sol.

Tableau 21 : Extractions simples sur les sols S6 et S6n : teneurs extraites en mg.L^{-1} et principales caractéristiques chimiques (temps de contact : 48 h).

| | As (mg.L^{-1}) | Cu (mg.L^{-1}) | Fe (mg.L^{-1}) | Zn (mg.L^{-1}) | SO_4^{2-} (mg.L^{-1}) | pH | Eh (mV vs. ENH) | Cond. ($\mu\text{S/cm}$) |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|------|-----------------------|-------------------------------|
| S6 – Eau déminéralisée (L/S = 10 mL/g) | 0,34 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 1598 | 6,66 | +410 | 2388 |
| S6 – CaCl_2 (0,01 mol.L ⁻¹ ; L/S = 10 mL/g) | 0,32 | 0,03 | 0,02 | 0,001 | na | 7,82 | +402 | na |
| S6 – EDTA (0,05 mol.L ⁻¹ ; (L/S = 100 mL/g) | 86,65 | 9,78 | 142,91 | 1,62 | na | 7,50 | +233 | na |
| S6n – Eau déminéralisée (L/S = 10 mL/g) | 3,74 | 17,71 | 1,52 | na | 1622 | 4,03 | +541 | 2427 |
| S6n – CaCl_2 (0,01 mol.L ⁻¹ ; L/S = 10 mL/g) | 4,20 | 19,65 | 5,77 | na | na | 3,61 | +527 | na |
| S6n – EDTA (0,05 mol.L ⁻¹ ; (L/S = 100 mL/g) | 36,96 | 3,54 | 67,23 | na | na | 7,43 | +253 | na |

*na : non analysé.

Les deux sols présentent des valeurs différentes de pH « naturel », légèrement acide à neutre pour le sol S6, et acide pour le sol S6n. Les conditions oxydo-réductrices de la solution de sol sont également différentes. En effet, nous constatons des conditions plus oxydantes dans le cas du sol S6n, avec un Eh de l'ordre de +550 mV vs. ENH (Tableau 21). Toutefois, ces conditions de pH et de Eh n'ont pas eu d'influence sur la spéciation de l'arsenic en solution. En effet, les analyses des filtrats, réalisées par HPLC-ICP-MS, ont montré que la très faible quantité d'arsenic extraite par l'eau (environ 0,3 mg.L^{-1} et 3,8 mg.L^{-1} , pour les sols S6 et S6n, respectivement) est uniquement sous forme oxydée As (V).

Concernant l'extraction au CaCl_2 (0,01 mol.L⁻¹), l'ajout de CaCl_2 n'a pas d'influence sur les conditions oxydo-réductrices de la solution de sol (environ +400 mV vs. ENH et +530 mV vs. ENH, pour les sols S6 et S6n, respectivement), mais a un léger effet sur les valeurs de pH relevées (pH plus basique dans le cas du sol S6 et plus acide dans le cas du sol S6n) (Tableau 21).

Enfin, lors de l'extraction à l'EDTA (0,05 mol.L⁻¹ tamponnée à pH 7,5), il est tout d'abord intéressant de souligner que la valeur de pH final d'extraction quel que soit le sol d'études se situe bien dans la gamme souhaitée (comprise entre 7 et 8, permettant 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 (Garrabrants & Kosson, 2000)). Il peut être aussi noté que l'EDTA semble présenter, en plus de son pouvoir chélatant, un effet légèrement réducteur (Eh final mesuré pour les deux sols d'environ +250 mV vs. ENH) mais trop faible pour avoir une influence sur la spéciation des éléments étudiés (Tableau 21).

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à l'issue des ces extractions simples pour les deux sols (S6 et S6n), les graphiques ci-dessous présentent les teneurs extraites en

éléments en mg.kg^{-1} de sol sec (Figure 16), puis, les pourcentages d'éléments extraits (par rapport aux contenus totaux) (Figure 17).

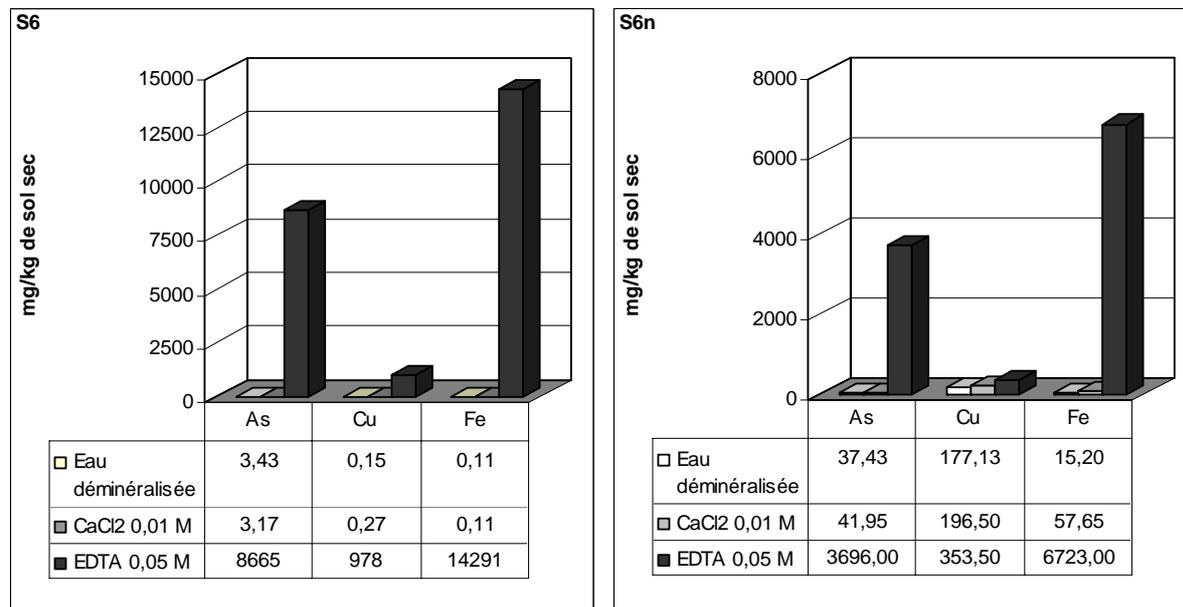


Figure 16 : Extractions simples sur S6 et S6n : teneurs extraites en mg.kg^{-1} de sol sec.

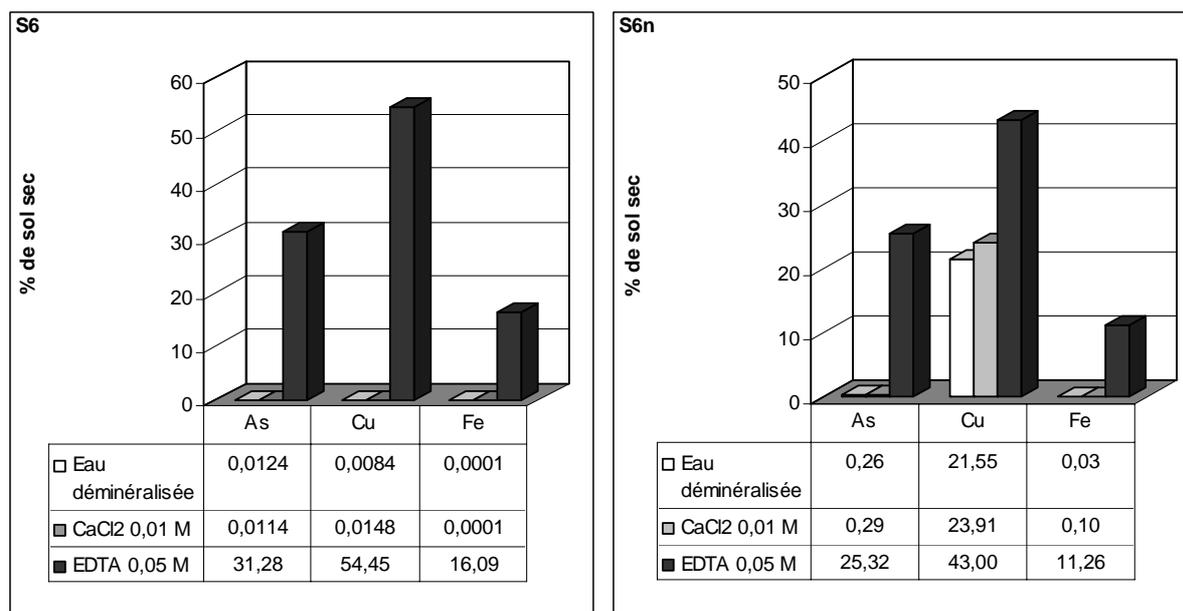


Figure 17 : Extractions simples sur S6 et S6n : teneurs extraites en % du contenu total.

Excepté le cas du cuivre du sol S6n, les fractions soluble et mobile issues de l'extraction simple à l'eau déminéralisée et au CaCl_2 sont très faibles pour les éléments étudiés quel que soit le sol étudié (environ 0,012 % et 0,0004 % du contenu total en arsenic et fer, respectivement extraits dans les fractions soluble et mobile du sol S6 ; et environ 0,3 % et 0,1 % respectivement extraits dans celles du sol S6n) (Figures 16 et 17). Les importantes teneurs en cuivre mesurées dans les fractions soluble et mobile du sol S6n (environ 25 % du contenu total en cuivre extraits), comparativement à celles obtenues avec le sol S6 (environ 0,01 % du contenu total en cuivre extraits), s'expliquent par la différence de pH auquel ces

extractions simples ont été conduites. Du fait de son comportement amphotère, la solubilité du cuivre sera en effet plus importante pour des valeurs de pH acide (comme celles mesurées lors des extractions avec le sol S6n) que pour des valeurs neutres (comme celles obtenues avec le sol S6) (Tableau 21).

Contrairement aux extractions précédentes, les extractions à l'EDTA mettent en évidence une fraction « mobilisable », à plus ou moins long terme, relativement importante pour l'ensemble des éléments suivis dans les deux sols (environ 55 % et 32 % du contenu total en cuivre et arsenic, respectivement, extraits du sol S6 ; et environ 43 % et 26 % du contenu total en cuivre et arsenic, respectivement, extraits pour S6n) (Figure 17). Cette mobilisation accrue s'explique par le fait que 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 (Garrabrants & Kosson, 2000). De nombreuses études confirment d'ailleurs l'efficacité de l'EDTA pour l'extraction d'espèces cationiques telles que le plomb, le zinc, le cuivre et le cadmium, présents dans des sols contaminés (Elliott & Shastri, 1999; Papassiopi *et al.*, 1999; Garrabrants & Kosson, 2000; Sun *et al.*, 2001; Tandy *et al.*, 2004).

Le cuivre apparaît comme l'élément le plus facilement mobilisable par l'EDTA, comparativement au zinc (dans le sol S6), ou à l'arsenic et au fer (dans les sols S6 et S6n) (Figure 17). Le même constat, concernant la plus grande mobilité du cuivre par rapport à celle d'autres éléments inorganiques (tels que : Zn, Cd, ou Pb), a également été établi par Sun *et al.* (2001). Selon Baker et Senft (1995), cette fraction mobilisable de cuivre extractible par l'EDTA peut être considérée comme la fraction disponible pour la plante (incluant le cuivre en solution et la partie de celui-ci adsorbé sur les particules de sol).

Selon Martell *et al.* (2001), la constante de formation du complexe 1:1 Fe(III)-EDTA ($\log K = 26,5$ pour une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est plus grande que celles déterminées pour le cuivre ou le zinc ($\log K = 18,78$ et $16,5$, pour Cu et Zn, respectivement, pour une force ionique de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). De nombreux auteurs ont montré par ailleurs que l'EDTA n'est pas très efficace pour extraire le fer présent dans les oxydes ou (oxy)hydroxydes (Elliott & Shastri, 1999; Sun *et al.*, 2001). En accord avec les investigations précédentes, le fait que le fer soit majoritairement présent dans les sols étudiés sous forme d'(oxy)hydroxydes ferriques semble expliquer pourquoi les teneurs en fer extraites par l'EDTA (environ 15 % du contenu total en fer extraits pour les deux sols) sont pratiquement quatre fois moins importantes par rapport à celles obtenues pour le cuivre (Figure 17).

La fraction importante d'arsenic extraite par l'EDTA (environ 30 % du contenu total en arsenic extraits pour les deux sols), s'explique probablement par la complexation des ions ferriques par l'EDTA, qui entraînerait la libération indirecte de l'arsenic initialement adsorbé à la surface des (oxy)hydroxydes de fer.

II.3.2.5. Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sols S6 et S6n et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques étudiées

II.3.2.5.1. 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 48 heures. Ces courbes présentent généralement trois zones (Blanchard, 2000):

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

Les milli-équivalents H^+ ajoutés sont utilisés comme unité pour représenter sur une même échelle la quantité de base ou d'acide ajoutée. 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 pour les sol S6 et S6n sont présentés dans la Figure 18 ci-dessous.

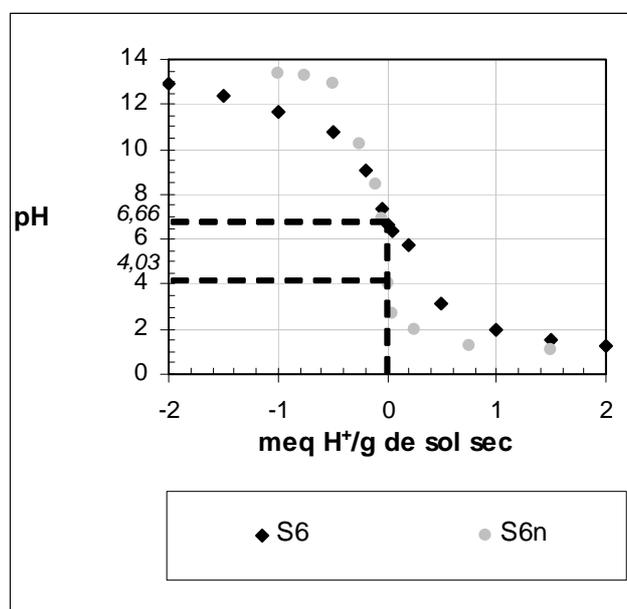


Figure 18 : Courbe de capacité de neutralisation acido-basique des sols S6 et S6n (Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : $20 \pm 2^\circ C$).

Pour les deux sols, un pH inférieur à 2 est atteint pour une addition de 1 milli-équivalent d'acide par gramme de sol sec. Ainsi, au cours de l'acidification, le pH chute rapidement

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

jusqu'à une valeur de 1,5 correspondant vraisemblablement à une dissolution (partielle) des oxydes et hydroxydes de fer présents initialement dans le sol (Duchaufour, 1997).

La détermination de la capacité de neutralisation acido-basique du sol montre ainsi que les sols étudiés présentent un pouvoir tampon relativement faible dans le cas du sol S6 à presque inexistant pour le sol S6n, en lien avec la plus faible teneur en carbonates dans le sol S6n.

II.3.2.5.2. Influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques étudiées

La mobilisation des polluants dépend de plusieurs facteurs : leur solubilité dans l'eau et leur concentration dans le sol. La solubilité dépend de la composition chimique du lixiviat en équilibre avec le matériau. La sensibilité chimique des sols en fonction du pH est un paramètre important pour la détermination de la solubilisation des polluants (Blanchard, 2000).

La solubilisation en fonction du pH, après 48 heures de contact, de l'arsenic, du fer, et du cuivre présents dans les 2 sols S6 et S6n, est présentée dans les figures ci-dessous.

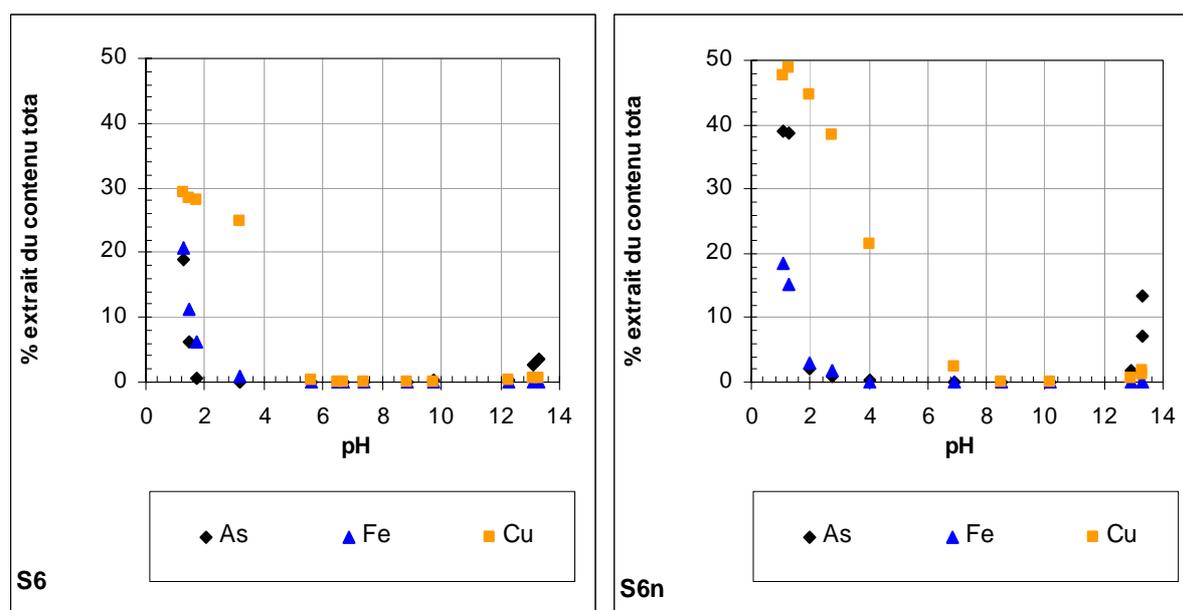


Figure 19 : Solubilisation des espèces en fonction du pH (en % du contenu total) - Sols S6 et S6n (Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C).

Les courbes de solubilisation des espèces inorganiques étudiées en fonction du pH ressemblent à celles obtenues pour des métaux au comportement amphotère (Figure 19). Il est intéressant de remarquer que pour les deux sols étudiés, les concentrations de Cu, Fe et As en solution du pH sont globalement les mêmes en fonction du pH. La mobilisation de l'arsenic en fonction du pH présente la même allure pour S6 et S6n (Figure 20). En revanche, de légères différences selon le sol étudié apparaissent pour le fer et le cuivre, en particulier pour les valeurs de pH supérieures à 6 (Figures 21 et 22).

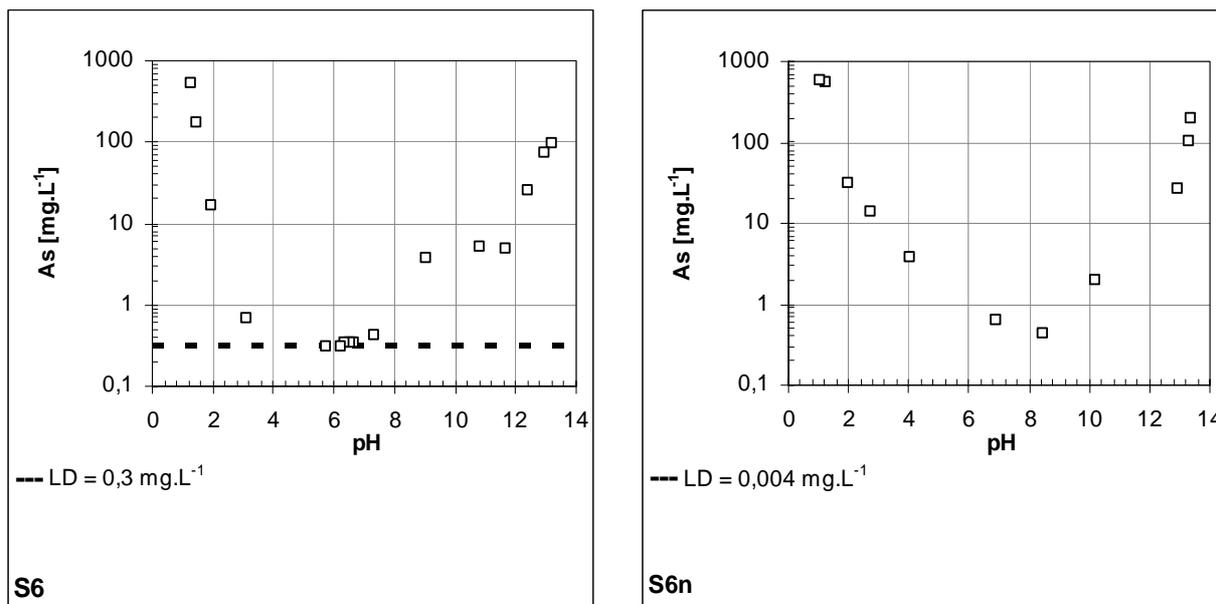


Figure 20 : Solubilisation de l'arsenic en fonction du pH - Sols S6 et S6n (LD : Limite de Détection, Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C).

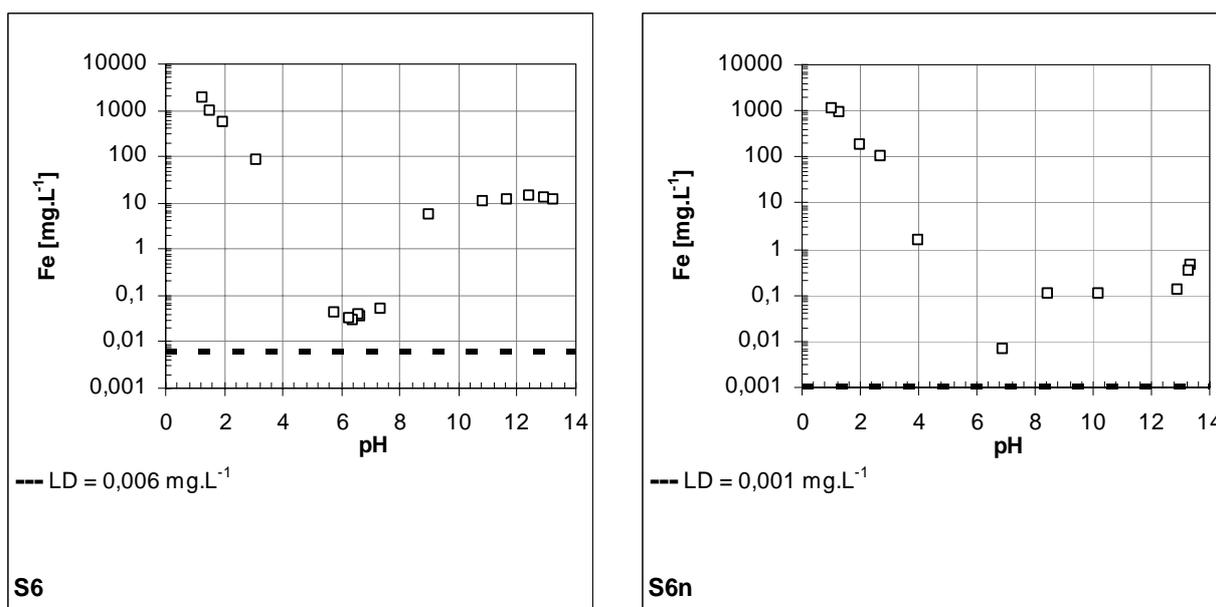


Figure 21 : Solubilisation du fer en fonction du pH - Sols S6 et S6n (LD : Limite de Détection, Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : 20±2°C).

Un léger décalage au niveau des courbes de solubilisation du cuivre et du fer est donc noté, avec par exemple un minimum de solubilité du cuivre (concentrations inférieures à 1 mg.L⁻¹) pour des valeurs de pH supérieures à 3 pour le sol S6, et des valeurs de pH comprises entre 7 et 13 pour le sol S6n (Figure 20). La même observation peut être faite pour le fer, avec un minimum de solubilité du Fe (concentrations inférieures à 1 mg.L⁻¹) compris entre des valeurs de pH de 3 et 9 pour le sol S6, et pour des valeurs de pH supérieures à 4 dans le cas de S6n (Figure 21). La zone des minima de solubilité de l'As (concentrations inférieures à 1 mg.L⁻¹) est pratiquement la même pour les 2 sols et se situe ainsi entre des valeurs de pH de 4 et 9 pour le sol S6, et 5 et 9 pour le sol S6n (Figure 22).

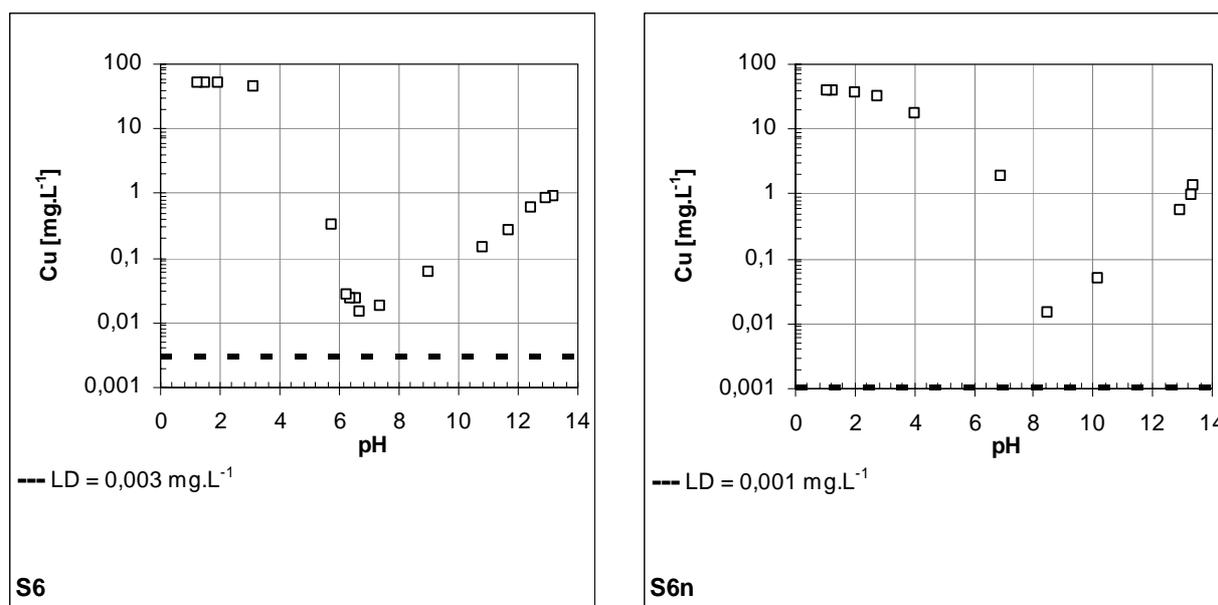


Figure 22 : Solubilisation du cuivre en fonction du pH - Sols S6 et S6n (LD : Limite de Détection, Ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 heures, température : $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Globalement, les éléments sont d'autant plus solubles que le pH diminue. Aux valeurs de pH supérieures à 6, les concentrations en solution sont faibles au regard du contenu initial, hormis pour l'arsenic, où en conditions basiques (pH supérieur à 13) environ 4 et 14 % de l'arsenic total sont mobilisés pour les sols S6 et S6n, respectivement (Figures 19 et 20).

A un pH de l'ordre de 1,3, la quantité de fer dissoute atteint respectivement 1830 et 910 mg.L^{-1} pour les sols S6 et S6n, soit environ 21 et 16 % du fer total (Figures 19 et 21).

Quant au cuivre présent en concentrations initiales plus faibles dans les deux sols d'études, 30 % et 50 % du cuivre total des sols S6 et S6n sont respectivement mobilisés pour un pH d'environ 1,3 (Figures 19 et 22).

En ce qui concerne l'arsenic, les résultats montrent une très forte augmentation de la mobilité en milieu acide, plus modérée en milieu basique. Pour une valeur de pH d'environ 1,3, la quantité d'arsenic dissoute atteint respectivement 525 et 570 mg.L^{-1} pour les sols S6 et S6n, soit environ 19 et 40 % de l'arsenic initialement contenus dans les deux matrices (Figures 19 et 20). A ces pH acides, il s'agit vraisemblablement d'un phénomène de dissolution des (oxy)hydroxydes de fer, entraînant une forte libération du fer (environ 21 et 16 % du fer total pour les sols S6 et S6n, respectivement) (Figures 19 et 21), couplée à une importante solubilisation de l'arsenic lié (Sigg *et al.*, 2000; Matera, 2001; Matera *et al.*, 2003). Bowel (1994) évoque également le fait que pour des valeurs de pH inférieures à 4, les ions Fe^{3+} sont relargués de la surface des oxydes et peuvent former avec l'arsenic, des complexes solubles de type $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{AsO}_4^-$, limitant de fait la sorption de l'arsenic sur des composants de la phase solide.

A pH basique (environ 13), une quantité importante d'arsenic est solubilisée (environ 100 mg.L^{-1} et 200 mg.L^{-1} pour les sols S6 et S6n, respectivement, soit environ 4 et 14 % de l'arsenic total) (Figures 19 et 20). Cette libération d'arsenic correspond très vraisemblablement à un mécanisme de désorption par compétition des ions OH^- (répulsion coulombienne) à la surface des (oxy)hydroxydes de fer (dans le cas d'un processus d'adsorption non spécifique) (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999; Matera, 2001; Clozel *et al.*, 2002). D'autres processus de remobilisation peuvent également avoir lieu lors d'une

augmentation de pH : une dissolution des arsénates de fer (scorodite par exemple) stables pour des pH acides (Matera, 2001), et des « phases anthropiques » (scories vitreuses riches en silice et porteuses d'arsenic) peu nombreuses dans ce sol.

L'augmentation des groupements hydroxyles peut également entraîner un déplacement des espèces arséniées de leurs sites de liaison par une réaction d'échange de ligand pour former des liaisons covalentes avec les phases minérales responsables de la mobilisation de l'arsenic (dans le cas d'un processus d'adsorption spécifique) (Jain *et al.*, 1999). De plus, du fait des charges négatives de surface, la sorption des arsénates et des arsénites est très faible (Bowel, 1994; Pierce & Moore, 1982).

En revanche, le fer n'est pratiquement pas solubilisé (seulement 0,2 et 0,01 % du fer total pour les sols S6 et S6n, respectivement), ce qui est probablement dû à une précipitation sous forme d'hydroxydes ferriques (Figures 19 et 21).

II.3.2.6. Caractérisation de la dynamique de mobilisation en absence de convection (CGLT)

Le CGLT, test de lixiviation sur sol compacté, doit permettre de caractériser la dynamique de mobilisation en absence de convection de différentes espèces contenues dans le sol S6.

II.3.2.6.1. Mise en œuvre expérimentale

Plusieurs essais préliminaires ont permis d'établir à 21 % l'optimum d'humidité du sol S6 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 (*Cf. paragraphe II.2.2.6.2*). Le sol a ensuite été compacté : 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.

Les éléments analysés pendant une durée de 130 jours sont : l'arsenic, le fer et le cuivre. Un récapitulatif des différents paramètres employés pour la mise en œuvre expérimentale du test sur le sol S6 est présenté dans le Tableau 22 ci-dessous.

Tableau 22 : Paramètres utilisés lors de la mise en œuvre du CGLT - Sol S6.

| | |
|---|----------------------|
| Taux d'humidité initiale H_i | 10 % |
| Masse de sol humide mis en œuvre M_{sol} (g) | 557 |
| Eau ajoutée pour saturation en g | 80 |
| Masse de sol saturé mise en œuvre M_{sat} (g) | 637 |
| Humidité à saturation H_{sat} | 21 % |
| Hauteur du lit granulaire h (cm) | 5,4 |
| Masse volumique humide du matériau compacté en $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = M_{sol} / (A \times h)$ | 1314 |
| Masse volumique sèche du matériau compacté en $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = M_{sol} \times (1 - H_i) / (A \times h)$ | 1183 |
| Aire du lit granulaire A (m^2) | $7,85 \cdot 10^{-3}$ |
| Ratio L/s ($\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2}$) | 10 |
| Volume d'eau déminéralisée initial $V_{initial}$ (L) | 0,785 |
| Volume d'eau total $V = V_{initial} + M_{sat} \times H_{sat}$ (L) | 0,925 |

II.3.2.6.2. Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats

La figure ci-dessous présente les évolutions comparées du pH, de la conductivité et du Eh dans les lixiviats issus du sol S6 à différents temps de prélèvements.

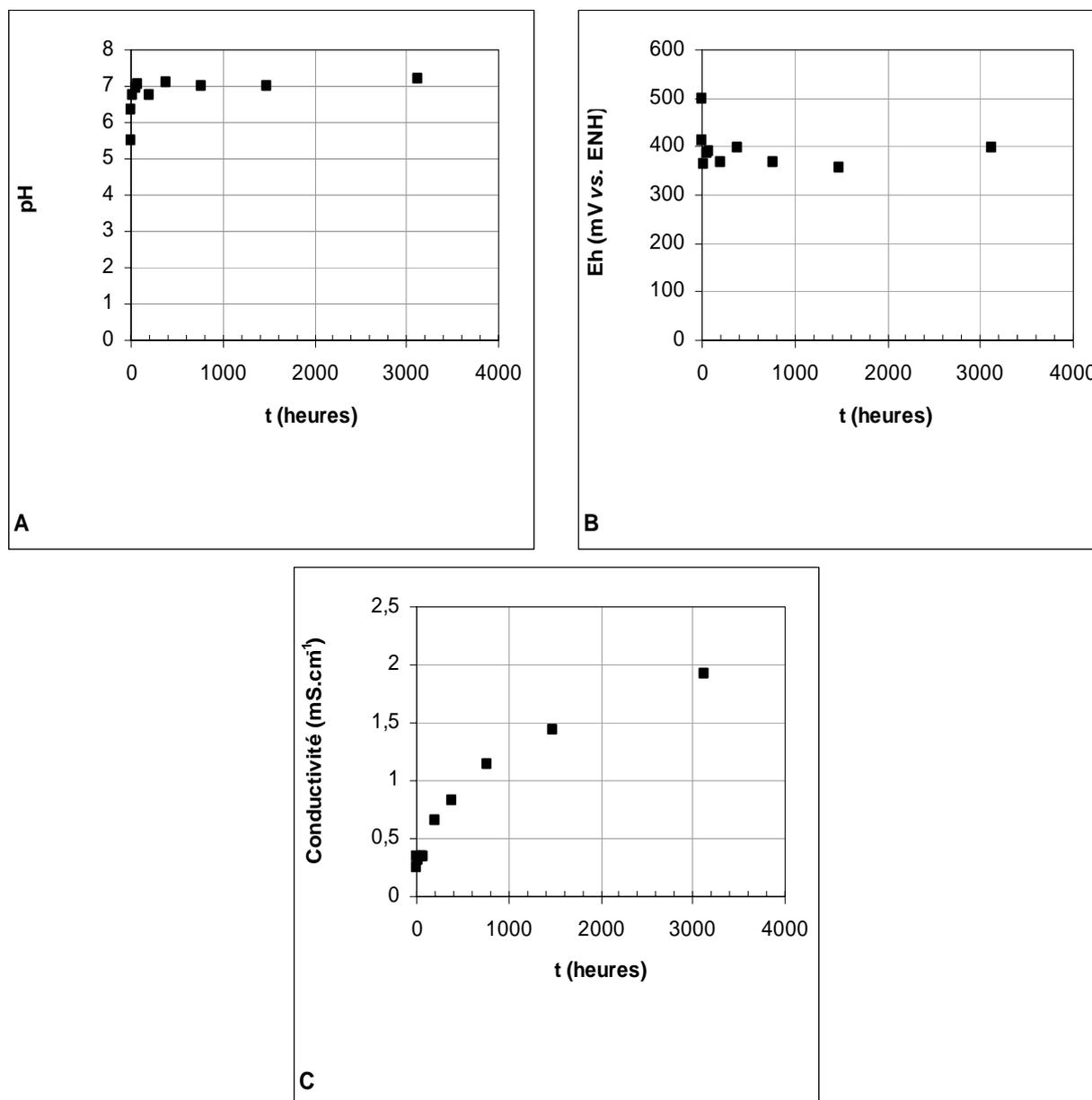


Figure 23 : Evolution des conditions de A) pH, de B) Eh et de C) conductivité, des lixiviats du CGLT pendant 130 jours à $20\pm 2^\circ\text{C}$ - Sol S6.

Le pH reste ainsi assez stable durant le test, légèrement supérieur au pH naturel du sol. La conductivité augmente progressivement avec le relargage des éléments. Quant au potentiel d'oxydo-réduction, il reste relativement stable et proche de +400 mV vs. ENH (Figure 23).

II.3.2.6.3. Teneurs en éléments lixiviés et cinétique de mobilisation

La Figure 24 ci-dessous présente les quantités cumulées de polluants lixiviés en fonction du temps lors du test CGLT pour l'arsenic, le fer et le cuivre (exprimées en mg.kg^{-1} de sol sec et en % du contenu total).

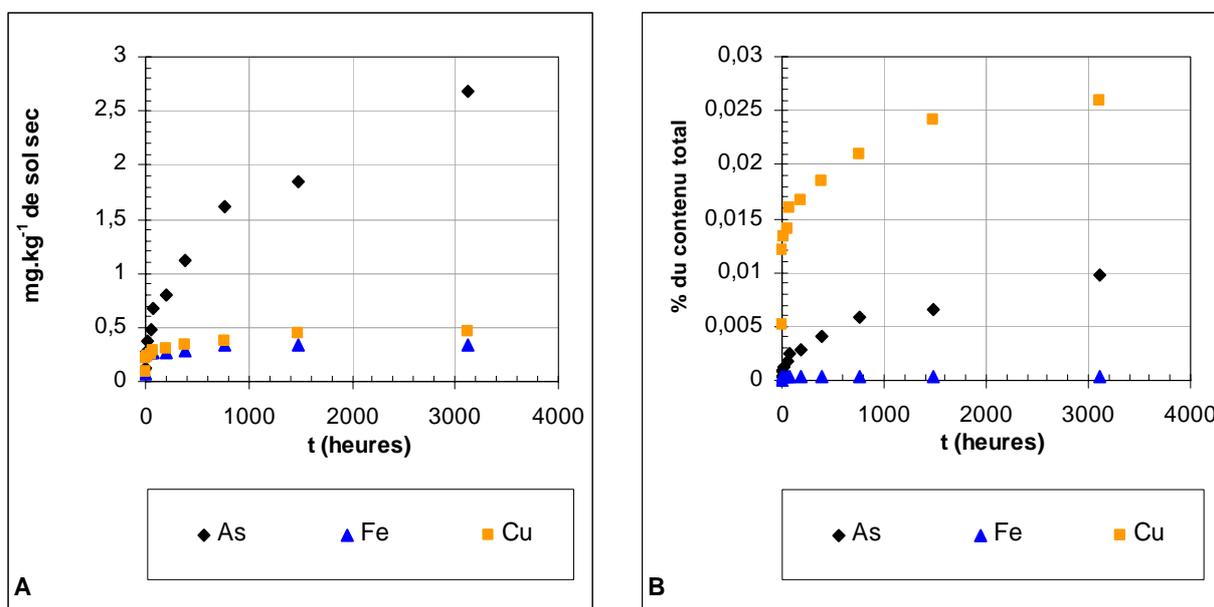


Figure 24 : Quantités cumulées lixiviées pendant 130 jours, exprimées en A) % du contenu total, et B) mg.kg^{-1} de sol sec – Sol S6.

Après 130 jours, de très faibles masses lixiviées sont ainsi mesurées, correspondant à environ, 0,01 % de l'arsenic total, 0,0004 % du fer total, et 0,025 % du cuivre total.

Comme l'indiquait la mesure des fractions soluble (eau déminéralisée) et mobile (CaCl_2) lors des extractions simples à l'équilibre (Figure 17), ces espèces se trouvent donc dans le sol sous une forme très peu soluble et relativement stable.

Les courbes d'évolution temporelle des quantités cumulées lixiviées en cuivre et fer (Figure 24) présentent une allure similaire, avec atteinte d'un « palier » au bout de quelques semaines de lixiviation.

En revanche, l'arsenic pour lequel un palier n'est jamais atteint semble présenter une cinétique de mobilisation plus lente que les autres éléments, en particulier par rapport à celle du fer qui atteint très rapidement un comportement quasi-asymptotique.

Le palier observé pour le fer et le cuivre 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 pas être interprétés par le seul mécanisme diffusionnel.

II.3.2.6.4. Représentation des émissions et des flux de polluants

Pour identifier la nature du mécanisme de lixiviation, une représentation graphique logarithmique de l'émission cumulée de chaque élément en fonction du temps est utilisée

(Figure 25). Dans l'hypothèse d'un contrôle par la diffusion dans le matériau, l'émission est ainsi représentée sous la forme d'une droite de pente $\frac{1}{2}$ (Cf. *paragraphe II.2.2.6.3.*).

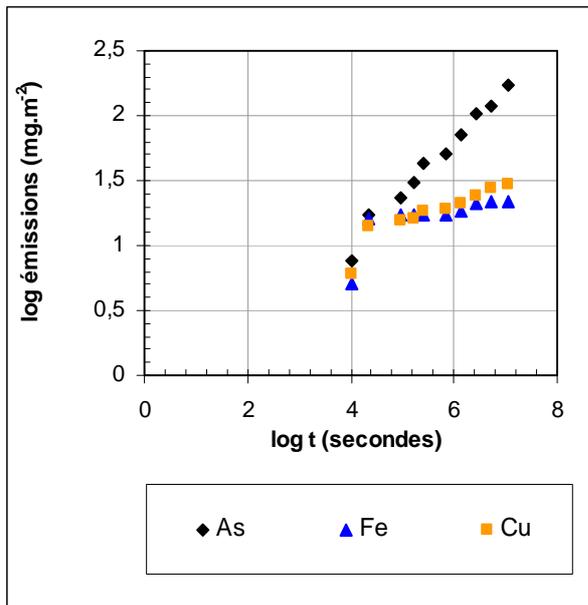


Figure 25 : Emissions cumulées ($mg.m^{-2}$) – Sol S6.

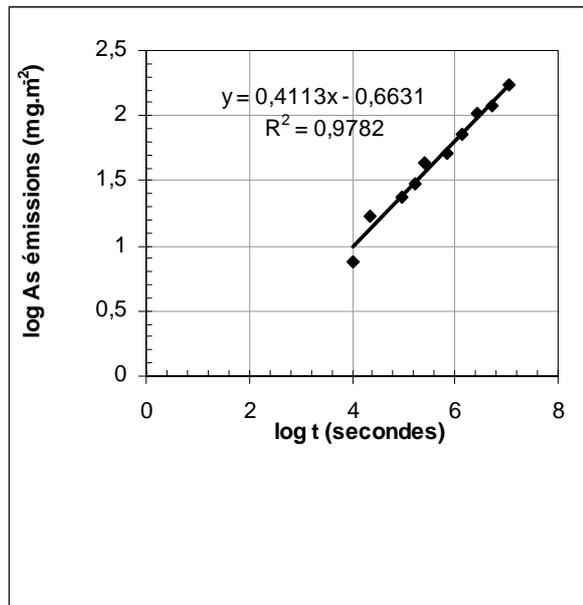


Figure 26 : Emissions cumulées d'arsenic – Sol S6.

Le tracé permet la mise en évidence de portions de droite de pente $\frac{1}{2}$ seulement pour l'arsenic. Pour les autres éléments, la pente est beaucoup plus faible de l'ordre de 0,1 (Figures 25 et 26).

Pour l'arsenic, on peut donc calculer un coefficient de diffusion apparent. En référence à la norme NEN 7347 (NNI, 1997), 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.

Nous obtenons un coefficient global de diffusion apparent égal à environ à $10^{-17} m^2.s^{-1}$, le calcul de la valeur de $pD_{obs} = -\log D_{obs}$ nous donne une valeur d'environ 17 indiquant une très faible mobilité de cet élément selon la norme (NNI, 1997).

II.3.2.6.5. Conclusion

Le test CGLT a été mis en œuvre car il permet de mettre en évidence la mobilisation 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 et le cuivre, 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 particules du sol).

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 $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit un pD_{obs} égal à environ 17. Dans la nomenclature introduite par cette norme, la mobilité de cet élément doit être alors considérée comme très faible ($pD_{\text{obs}} > 12$). Le phénomène limitant est chimique.

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 1 cm après une durée égale à 16000 ans.

Il est ainsi 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 mobile 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 ($0,34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, soit 0,013 % du contenu total). La mise en œuvre du test CGLT ne présente donc pas d'intérêt particulier pour les éléments étudiés dans ce sol. 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 mobilisation.

II.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans la procédure méthodologique permettent de répondre qualitativement à la question du risque de mobilisation de l'arsenic présent dans ces sols : ce risque de mobilisation lors d'un contact avec de l'eau est limité par la très faible solubilité de l'arsenic dans la solution interstitielle et par la stabilité de son immobilisation sur les particules du sol (principalement sur les (oxy)hydroxydes de fer d'après les éléments d'analyses minéralogiques).

Un risque de mobilisation à plus ou moins long terme existe cependant dans des conditions de lixiviation particulières qui peuvent survenir dans le cadre de scénarios prévus pour la gestion du site pollué. Les essais de caractérisation de l'influence du pH montrent notamment que pour ces sols à pouvoir tampon relativement faible, la solubilité de l'arsenic augmente fortement dans des conditions très acides (pour des valeurs de pH inférieures à 1,5, environ 19 et 40 % de l'arsenic total solubilisés pour les sol S6 et S6n, respectivement) et plus modérément en conditions très basiques (pour des valeurs de pH supérieures à 13, environ 4 et 14 % de l'arsenic total solubilisés pour les sol S6 et S6n, respectivement). Les essais d'extraction simple à l'équilibre par une solution aqueuse complexante (EDTA) révèlent également la possibilité de mobilisation de l'arsenic (environ 30 % du contenu total en arsenic extraits pour les deux sols) dans certaines conditions du milieu. Enfin, des effets induits par un milieu oxydant ou réducteur ont aussi été mis en évidence par les extractions séquentielles. En effet pour les sols S6 et S6n, 15 et 8 % de l'arsenic total sont extraits, respectivement, dans la fraction dite « réductible » selon la procédure d'extractions séquentielles du BCR (Ure *et al.*, 1993; Quevauviller, 1994; Quevauviller *et al.*, 1998). 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 de bio-oxydation).

Concernant les deux sols S6 et S6n, prélevés au même endroit sur le même site avec un délai de trois ans, le comportement des éléments étudiés semble globalement le même dans les différentes conditions de lixiviation employées ; et ceci malgré des propriétés physico-chimiques de sol différentes (moins de carbonates, pH et Eh dits « naturels » (mise en solution du sol dans de l'eau déminéralisée) plus acide et plus oxydant, respectivement, dans le cas du sol S6n). Cette observation laisse supposer que le mode de fixation des éléments étudiés sur les particules de sol a connu peu de variations au cours des trois années. Par contre, il convient de remarquer que le vieillissement naturel subi par le sol S6n, avec vraisemblablement des lessivages superficiels par des eaux acides (de type DMA), a entraîné une nette diminution des teneurs totales dans le sol, notamment en fer, en cuivre, et en arsenic, ainsi qu'une diminution du pouvoir tampon du sol (du fait de la disparition des carbonates). De plus, une mobilisation significative de l'arsenic a été observée à la fois en conditions très acides et en conditions très basiques, confirmant ainsi le risque de mobilisation de l'arsenic présent dans ces sols à plus ou moins long terme.

III. Etude de l'influence de facteurs biophysico-chimiques sur la mobilisation potentielle de l'arsenic

III.1. Préambule

Au regard des résultats obtenus dans la partie II et des éléments bibliographiques concernant l'arsenic (*Cf. Partie I.3*), il est apparu important tout d'abord d'essayer de préciser le « fractionnement opérationnel » de l'arsenic dans les sols d'études en lien avec les investigations minéralogiques précédemment réalisées, par la mise en œuvre de procédures d'extractions séquentielles adaptées à ce métalloïde. Des tests complémentaires d'extraction simple en batch ont également été conduits afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer est le mécanisme principal de liaison entre l'arsenic et les composants du sol S6, comme le montre le BRGM (Clozel *et al.*, 2002), dans le cadre du programme ADEME : « Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » (ADEME, 2003).

Il a également été souligné dans la partie bibliographique que, les conditions de pH et d'oxydo-réduction de la solution de sol gouvernent l'état d'oxydation de l'arsenic et, par conséquent, influent fortement sur sa mobilisation (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999; Masscheleyn *et al.*, 1991). L'influence du pH a été étudiée précédemment en conditions oxydantes (air ambiant) (Chatain *et al.*, 2003a) (*Cf. paragraphe II.3.2.5.*), il a donc semblé utile de mettre en œuvre d'autres tests de lixiviation permettant d'appréhender son effet en conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, sur la mobilisation de l'arsenic et du fer. Pour cela, une étude de la mobilisation de l'arsenic a été menée en conditions réductrices sur le sol d'études, par addition d'agents chimiques réducteurs (Chatain *et al.*, 2005b). Afin de prendre en compte l'influence de l'activité bactérienne endogène en conditions anaérobies (absence d'O₂) sur la mobilité potentielle de ces éléments, des essais de bio-réduction ont également été réalisés (Chatain *et al.*, 2003b; 2005a).

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. « Fractionnement opérationnel » de l'arsenic dans les sols d'études, selon des procédures d'extractions séquentielles spécifiques

Les procédures d'extractions séquentielles couramment utilisées, comme celles de Tessier *et al.* (1979) et du BCR (Ure *et al.*, 1993; Quevauviller, 1994; Quevauviller *et al.*, 1998) employées dans la partie précédente, semblent plus adaptées pour évaluer la répartition d'espèces cationiques entre les différentes phases des matrices solides. Elles sont tout de même couramment utilisées pour l'étude de la répartition d'oxyanions tels que l'arsenic (Bombach *et al.*, 1994; Voigt *et al.*, 1996). L'utilisation de ces procédures « classiques » est discutable pour cet élément car les réactifs employés ont des pouvoirs oxydants ou réducteurs, pouvant modifier son état d'oxydation, et donc fausser les résultats d'extraction (chacun des états d'oxydation ayant un comportement et un devenir différents) (Gleyzes, 1999; Gleyzes *et al.*, 2001; 2002).

Quelques procédures spécifiques pour l'étude de la répartition de l'arsenic (Gruebel *et al.*, 1988; Kavanagh *et al.*, 1997; McLaren *et al.*, 1998) ont été appliquées sur des sols industriels contaminés dans les travaux de Gleyzes (1999) et Gleyzes *et al.* (2001; 2002), et n'ont pas semblé adaptées à ce type de sols.

Du fait des fortes concentrations en fer ainsi que des associations arsenic / fer déterminées dans la partie précédente, en référence aux travaux de Matera (2001) et Matera *et al.* (2003), il a ainsi tout d'abord été choisi d'utiliser le schéma d'extractions séquentielles mis au point par Tessier *et al.* (1979) modifié par Matera (2001) avec l'ajout de deux étapes spécifiques au fer amorphe (F3-Fe,a) et au fer cristallin (F3-Fe,c) (Shuman, 1985). La fraction F1 est appelée « fraction échangeable » selon Tessier *et al.* (1979), mais cette fraction, pour laquelle une solution de $MgCl_2$ est employée, ne peut être intitulée ainsi pour des espèces anioniques (Matera, 2001). Les deux étapes supplémentaires spécifiques au fer, adaptées des travaux de Shuman (1985), nommées : « F3-Fe,a : fraction moyennement réductible (visant à mobiliser les éléments liés aux oxydes de fer amorphes) » et « F3-Fe,c : fraction difficilement réductible (visant à mobiliser les éléments liés oxydes de fer cristallisés) », elles avaient été choisies par Matera (2001), car elles permettent de mieux comprendre le rôle des oxydes de fer dans la répartition de l'arsenic. Ainsi à partir de sept extractions successives (Tableau 23), cette procédure permet de distinguer six fractions plus une résiduelle. De la même manière que les extractions réalisées dans la partie précédente, cette procédure réalisée en trois répétitions, a également été employée avec une prise d'essai de 1 g de sol sec. Chaque extraction est suivie d'une étape de centrifugation à 10000 ± 100 G pendant 30 ± 2 minutes, puis d'une étape de rinçage avec 8 mL d'eau distillée. Le surnageant issu de ce rinçage est mélangé à la solution d'extraction avant analyse des espèces inorganiques par ICP-AES.

Tableau 23 : *Protocole d'extractions séquentielles (sur la base des travaux de Tessier et al., 1979 et Shuman, 1985; modifié par Matera, 2001).*

| Fractions extraites | Réactif(s) | Mode opératoire (Volume, Durée, Température) |
|---|--|---|
| F1 : soluble dans MgCl ₂ (métaux cationiques échangeables) | MgCl ₂ (1 mol.L ⁻¹), pH = 7 | 8 mL, 1 h, température ambiante |
| F2 : Fraction acido-soluble (liée aux carbonates) | CH ₃ COONa (1 mol.L ⁻¹) / CH ₃ COOH pur, pH = 5 | 8 mL, 1 h, température ambiante |
| F3 : Fraction facilement réductible (oxydes de manganèse) | NH ₂ OH.HCl (0,04 mol.L ⁻¹) dans CH ₃ COOH 25 %, pH = 2 | 20 mL, 1 h, bain-marie à 96±2°C |
| F3-Fe,a : Fraction moyennement réductible (oxydes de fer amorphes) | (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O (0,2 mol.L ⁻¹) / H ₂ C ₂ O ₄ (0,2 mol.L ⁻¹), pH = 2 | 40 ml, 4 h dans le noir, température ambiante |
| F3-Fe,c : Fraction difficilement réductible (oxydes de fer cristallisés) | (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O (0,2 mol.L ⁻¹) / H ₂ C ₂ O ₄ (0,2 mol.L ⁻¹) / C ₆ H ₈ O ₆ (0,1 mol.L ⁻¹), pH = 2 | 40 ml, 30 min, bain-marie à 100±2°C |
| F4 : Fraction oxydable (sulfures, matières organiques) | HNO ₃ (0,02 mol.L ⁻¹) / H ₂ O ₂ (30 %, pH = 2 avec HNO ₃) | 3 mL HNO ₃ + 5 mL H ₂ O ₂ , 2 h, bain-marie à 85±2°C |
| | H ₂ O ₂ (30 %, pH = 2) | 3 mL, 3 h, bain-marie à 85±2°C |
| | CH ₃ COONH ₄ (3,2 mol.L ⁻¹) dans HNO ₃ 20 % | 5 mL + eau distillée pour volume final de 20 mL |
| F5 : Fraction résiduelle | - | Estimation ou séchage à l'étuve (30±2°C) pendant 48 h, puis attaques acides ou fusion alcaline. |

Une autre procédure spécifique à l'arsenic et adaptée aux particularités des sols d'études (fortes teneurs en fer et associations arsenic / fer) a également été testée. Il s'agit du schéma développé par Wenzel *et al.* (2001) modifiant la procédure de Zeien et Brümmer (1989) afin de prendre en compte la nature anionique des différentes espèces d'arsenic présentes dans le sol. Ce schéma, réalisé également sur 1 g de sol sec, (Tableau 24) doit permettre à partir de six extractions chimiques, avec les limites inhérentes à celles-ci, de distinguer dans les sols cinq fractions d'arsenic inorganique plus une résiduelle.

Tableau 24 : *Protocole d'extractions séquentielles (sur la base des travaux de Zeien et Brümmer, 1989; modifié par Wenzel et al., 2001).*

| Fractions extraites | Réactif(s) | Mode opératoire (Volume, Durée, Température) |
|---|--|---|
| W1 : Fraction d'As facilement échangeable | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,05 mol.L ⁻¹) | 25 mL, 4 h, température ambiante |
| W2 : Fraction d'As échangeable | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,05 mol.L ⁻¹), pH = 7 | 25 mL, 16 h, température ambiante |
| W3 : Fraction moyennement réductible (As lié aux (hydr)oxydes de Fe et Al amorphes et faiblement cristallisés) | $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol.L ⁻¹), pH = 3,25 | 25 mL, 4 h dans le noir, ambiante, rinçage avec 12,5 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol.L ⁻¹ , pH = 3,25, agitation : 10 min dans le noir) |
| W4 : Fraction difficilement réductible (As lié aux (hydr)oxydes de Fe et Al bien cristallisés) | $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol.L ⁻¹) / $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (0,1 mol.L ⁻¹), pH = 3,25 | 25 mL, 30 min, bain-marie à 96±2°C, rinçage avec 12,5 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol.L ⁻¹ , pH = 3,25, agitation : 10 min dans le noir) |
| F5 : Fraction résiduelle | - | Estimation ou séchage à l'étuve (30±2°C) pendant 48 h, puis attaques acides ou fusion alcaline. |

Les fractions « opérationnelles » peuvent être distinguées selon l'intensité croissante d'adsorption de l'arsenic sur les particules du sol : l'arsenic facilement échangeable (sorbé non spécifiquement) (W1), l'arsenic échangeable (sorbé spécifiquement en surface) (W2), l'arsenic lié aux (hydr)oxydes de fer et d'aluminium amorphes et faiblement cristallisés (W3), l'arsenic lié aux (hydr)oxydes de fer et d'aluminium bien cristallisés (W4), et l'arsenic dans la fraction résiduelle (F5). Wenzel et al. (2001) ajoutent que les informations fournies peuvent être utiles dans une optique d'évaluation des risques. La première fraction (W1) représenterait l'arsenic directement biodisponible, c'est-à-dire la fraction lixiviable dans les eaux souterraines. L'arsenic extrait dans les fractions 2 à 4 (W2 à W4) correspondrait à la fraction d'arsenic adsorbée sur différentes phases solides, potentiellement mobile sous l'effet de changements environnementaux, tels qu'un remaniement ou une altération des sols (entraînant une modification des conditions acido-basiques et/ou oxydo-réductrices) (Wenzel et al., 2001).

Comme dans le cas de la procédure de Tessier modifiée, chaque extraction a été suivie d'une étape de centrifugation à 10000 ± 100 G pendant 20 ± 2 minutes. Le rinçage n'est pas effectué à toutes les étapes, comme indiqué dans le Tableau 24. Si nécessaire, le surnageant issu du rinçage est mélangé à la solution d'extraction avant analyse des espèces inorganiques par ICP-AES.

III.2.2. Extractions simples complémentaires, en vue d'une vérification de la sorption de l'arsenic sur les (oxy)hydroxydes de fer

III.2.2.1. Principe et objectif

Dans le cadre du programme ADEME : « Traitabilité des sols pollués – Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » (ADEME, 2003), le BRGM a mis en place un protocole expérimental inspiré des travaux de Daus *et al.* (1998) permettant de distinguer les mécanismes (adsorption et coprécipitation) liant l'arsenic et les (oxy)hydroxydes de fer dans le sol S6 (Clozel *et al.*, 2002). Afin de vérifier si l'adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer est le mécanisme principal de liaison entre l'arsenic et les composants du sol, deux extractions simples en « batch » : respectivement à l'hydroxyde de sodium (NaOH 1 mol.L^{-1}) et au phosphate dipotassique (K_2HPO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ont été conduites.

Pierce et Moore (1982) ainsi que Bowel (1994) ont en effet observé que les arsénates et arsénites ne s'adsorbent plus sur les (oxy)hydroxydes de fer amorphes pour des valeurs de pH supérieures à 10. Par conséquent, la mesure de la quantité d'arsenic extraite après mise en agitation du sol avec une solution fortement basique (pH d'environ 14), permet alors d'évaluer la fraction d'arsenic adsorbée sur les (oxy)hydroxydes de fer du sol. Ce mécanisme de liaison peut également être vérifié par extraction de l'arsenic adsorbé lors de la mise en contact du sol avec une solution contenant des anions compétiteurs (tels que les ions phosphates) (Alam *et al.*, 2001; Matera, 2001; Clozel *et al.*, 2002).

III.2.2.2. Mode opératoire

Des extractions simples au NaOH (1 mol.L^{-1}) et au K_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) ont ainsi été conduites, avec un ratio L/S de 10 mL/g et un temps de contact de 48 heures, suivant le protocole développé par le BRGM (Clozel *et al.*, 2002).

Ainsi, trois échantillons de sol (triplicats, 10 g de matière sèche avec une granulométrie inférieure à 2 mm) sont placés dans des flacons de 250 mL en polyéthylène et mis en suspension dans 100 mL de solution (humidité résiduelle de l'échantillon de sol calculée selon l'équation (II.1), complétée par la solution de NaOH (1 mol.L^{-1}) ou celle de K_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)).

Après 48 heures d'agitation à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) à l'aide d'un dispositif d'agitation par retournement ($10 \pm 2 \text{ rpm}$), les lixiviats sont clarifiés par centrifugation ($4000 \pm 100 \text{ G}$ pendant $10 \pm 2 \text{ minutes}$). Un faible volume du surnageant clarifié est alors prélevé afin de pouvoir mesurer le pH et le Eh de la solution.

Ensuite, la phase liquide est séparée de la phase solide par filtration à $0,45 \mu\text{m}$ sur des membranes d'acétate de cellulose (Whatman®). Le filtrat des extractions au K_2HPO_4 est séparé en deux : une partie est destinée à l'analyse de l'arsenic et du fer par ICP-AES et la seconde est utilisée pour le dosage des ions phosphates par chromatographie ionique. Dans le cas des extractions au NaOH , le filtrat est directement recueilli pour l'analyse de l'arsenic et du fer par ICP-AES.

III.2.3. Influence de conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, sur la mobilité potentielle de l'arsenic

Dans les environnements naturels, de nombreux événements peuvent significativement changer les conditions d'oxydo-réduction du sol : inondation, excès de matière organique, augmentation de l'activité bactérienne endogène, ou altération des propriétés physiques du sol (Bourg & Loch, 1996). L'importance de ces variations est fonction de la capacité tampon d'oxydo-réduction du sol (pouvoir tampon du sol à résister aux changements d'oxydo-réduction) (Barcelona & Holm, 1991; Heron *et al.*, 1994a; Heron *et al.*, 1994b; Bourg & Loch, 1996; Davranche & Bollinger, 2000a; Davranche & Bollinger, 2000b). Il a ainsi été noté dans la partie bibliographique (*Cf. paragraphe I.4.4.2.2.2.*) que les conditions réductrices (induites chimiquement ou biologiquement) entraînent généralement une augmentation de la mobilité de l'arsenic. Deux mécanismes principaux responsables de cette augmentation ont été proposés : (i) la dissolution de composants du sol (tels que les (hydr)oxydes de Fe et de Mn) entraînant une mobilisation indirecte de l'arsenic initialement sorbé sur ces composants, et (ii) la réduction directe de l'arséniate en arsénite plus soluble (Masscheleyn *et al.*, 1991; Stumm & Sulzberger, 1992; O'Neill, 1995; Ahmann *et al.*, 1997; Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999; Davranche & Bollinger, 2000b).

L'influence de conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, sur la mobilité potentielle de l'arsenic a donc été étudiée pour le sol S6 par l'intermédiaire de tests de lixiviation en batch, présentés dans les paragraphes suivants.

III.2.3.1. Effets de conditions réductrices induites chimiquement sur la mobilité potentielle de l'arsenic

Cette étude a été conduite sur le sol S6 au Civil Environmental Engineering Department de Vanderbilt University (Nashville, TN, USA) dans le cadre d'un programme EURODOC de la région Rhône-Alpes. Elle a fait l'objet d'une publication intitulée : « *Effect of reducing conditions on the potential mobility of arsenic from a mining soil* », par Vincent Chatain, Florence Sanchez, Rémy Bayard, Pierre Moszkowicz, et Rémy Gourdon, sous presse dans la revue : « *Journal of hazardous materials* ».

III.2.3.1.1. Principe et objectifs

Les objectifs de cette étude ont été d'évaluer pour le sol S6, d'une part les possibilités offertes par des agents chimiques réducteurs d'atteindre différents niveaux de conditions réductrices au sein de la solution de sol et, d'autre part, d'étudier l'impact de ces conditions induites chimiquement sur la mobilité potentielle de l'arsenic présent dans le sol d'études.

Dans ce but, des tests de lixiviation à différents pH ont été mis en œuvre en présence d'agents chimiques réducteurs. En plus de l'arsenic, les teneurs en fer en solution ont également été suivies en raison des associations arsenic / fer précédemment mises en évidence.

III.2.3.1.2. Mode opératoire

Les courbes de solubilisation de l'arsenic et du fer en fonction du pH après 48 heures de contact, déterminées dans la partie précédente (*Cf. paragraphe II.3.2.5.2.*) en conditions oxydantes (air ambiant) ont ici été utilisées comme « lignes de base » de comparaison.

Deux agents chimiques réducteurs ont ainsi été choisis : l'ascorbate de sodium et le borohydrure de sodium. Le choix de l'ascorbate de sodium est lié au fait qu'il a déjà été utilisé par de nombreux auteurs en raison de son effet réducteur sur les oxydes de fer et de manganèse présents dans les sols par dissolution réductive du Fe (III) et du Mn (IV) (Banwart *et al.*, 1989; Suter *et al.*, 1991; Stumm & Sulzberger, 1992; Deng, 1997; Davranche & Bollinger, 2000b; 2001; Larsen & Postma, 2001). Le borohydrure de sodium a préalablement été utilisé pour la précipitation du cobalt par réduction chimique (Jianming *et al.*, 1997), ainsi qu'en association avec un agent chélatant (EDTA ou acide citrique) pour l'extraction du cuivre, du plomb et du zinc présents dans des échantillons de sol (Peters, 1999).

Deux séries d'expériences ont ainsi été menées pour chaque agent chimique réducteur.

Une première série a consisté en la mise en contact d'échantillons de sol avec des solutions d'agent réducteur de concentrations différentes, afin d'évaluer tout d'abord les quantités d'agent réducteur nécessaires à l'atteinte de différentes conditions réductrices dans la suspension sol/solution, et ainsi obtenir un effet maximal sur la solubilisation de l'arsenic. Dans cette série, le pH dépend uniquement du pouvoir tampon du sol et des ajouts d'agent réducteur. Les concentrations des solutions d'ascorbate de sodium ou de borohydrure de sodium ont été estimées à partir des concentrations de fer précédemment extraites dans la fraction mobilisable (lors de l'extraction simple à l'EDTA) et dans celle « liée aux oxydes de fer et de manganèse » (lors de l'extraction séquentielle selon la procédure de Tessier *et al.*, 1979) (Barcelona & Holm, 1991; Heron *et al.*, 1994a; 1994b; Davranche & Bollinger, 2000a; 2000b; 2001).

Une deuxième série d'expériences a été conduite en utilisant des solutions d'agent réducteur à concentration constante, auxquelles sont ajoutées du NaOH ou du HNO₃ (seulement avec l'ascorbate de sodium), afin de déterminer l'effet du pH sur la solution de sol en conditions réductrices, et donc par conséquent sur la solubilisation de l'arsenic et du fer. La concentration des solutions en agent réducteur a été fixée à partir des résultats de la première série, pour lesquels les plus fortes conditions réductrices ont été mesurées. Bien que l'acide nitrique possède des propriétés oxydantes, et donc par conséquent affecte directement les conditions d'oxydo-réduction de la suspension, son utilisation a été préférée à celle d'autres acides pour minimiser, d'une part les risques de précipitation des éléments en solution (observés avec l'acide sulfurique), de complexation (observés avec des acides organiques, ou l'acide chlorhydrique), et d'autre part les interférences analytiques (Kosson *et al.*, 2002).

Pour chaque série d'expériences, trois échantillons de sol (triplicats, 10 g de matière sèche avec une granulométrie inférieure à 2 mm) ont ainsi été placés dans des flacons étanches opaques de 250 mL en polyéthylène haute densité et mis en suspension dans 100 mL de solution (humidité résiduelle de l'échantillon de sol calculée selon l'équation (II.1), complétée par la solution désirée). Un temps de contact de 48 heures a été utilisé pour les expériences avec le borohydrure de sodium, alors qu'un temps de contact de 10 jours a été choisi pour celles avec l'ascorbate de sodium du fait de sa cinétique de

réduction relativement lente en référence aux travaux de Stumm et Sulzberger (1992) et ceux de Davranche et Bollinger (2000a).

Après 48 heures ou 10 jours d'agitation (selon l'agent réducteur employé) dans une chambre noire à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), à l'aide d'un dispositif d'agitation par retournement (28 ± 2 rpm), les flacons sont transférés dans une boîte à gants pressurisée sous un flux d'azote, afin d'éviter tout contact avec l'oxygène de l'air ambiant et ainsi réduire les possibles réactions d'oxydation et/ou de précipitation des lixiviats. Après décantation verticale des flacons pendant 15 min dans la boîte à gants, un faible volume du surnageant clarifié est alors prélevé afin de pouvoir mesurer le pH et le Eh de la solution. Puis, la phase liquide est séparée de la phase solide par filtration, sous azote pressurisé dans la boîte à gants, à $0,45 \mu\text{m}$ sur des membranes en polypropylène (Gelman Sciences®). Le filtrat est finalement conservé dans des flacons en polypropylène en chambre froide à 4°C jusqu'à analyses chimiques par spectrophotométrie d'absorption atomique.

III.2.3.2. Effet de l'activité bactérienne endogène sur la mobilisation de l'arsenic en conditions anaérobies

Cette étude a été conduite sur le sol S6, et a fait l'objet d'une publication intitulée : « *Effect of indigenous bacterial activity on arsenic mobilization under anaerobic conditions* », par Vincent Chatain, Rémy Bayard, Florence Sanchez, Pierre Moszkowicz, et Rémy Gourdon, parue dans la revue : « *Environment International* ».

III.2.3.2.1. Principe et objectif

En conditions anaérobies certaines bactéries sont capables d'utiliser l'arsenic comme accepteur final d'électrons. Cette bio-réduction ou respiration de l'arsenic s'accompagne de sa mobilisation car As (III) est plus soluble que As (V). Il s'agit d'une réduction dissimilatrice par action directe sur l'arsenic (Dowdle *et al.*, 1996; Ahmann *et al.*, 1997; Stolz & Oremland, 1999; Ahmann, 2001; Stolz *et al.*, 2002). La bio-réduction de l'arsenic nécessite la présence de composés organiques facilement assimilables permettant de fournir l'énergie et le carbone organique nécessaires pour la croissance microbienne des bactéries anaérobies qui sont, pour la plupart, hétérotrophes. L'arsenic peut également être libéré indirectement par des bactéries réductrices du fer du fait de la réduction du Fe (III) en Fe (II) des oxydes de Fe présents dans le sol, sur lesquels il est fréquemment sorbé (Lovley, 1993; Ahmann *et al.*, 1997; Ahmann, 2001; Dowdle *et al.*, 1996; Stolz *et al.*, 2002).

Le principal objectif de cette étude a donc été d'évaluer pour le sol S6 en conditions anaérobies, l'effet de l'activité bactérienne endogène, stimulée par l'ajout d'un milieu nutritif et/ou d'une source de carbone organique, sur la mobilité potentielle de l'arsenic. Dans ce but, des essais batch de biolixiviation anaérobie ont été mis en œuvre dans différentes conditions (c'est-à-dire, avec apport d'un milieu nutritif et/ou d'une source de carbone organique).

Les essais de bio-réduction ont été utilisés ici dans une optique de caractérisation bien qu'ils constituent également une technique possible de traitement des sols pollués basée sur l'extraction d'éléments chimiques, présents dans des matériaux solides sous forme non soluble, sous l'action directe ou indirecte de micro-organismes ou de leurs métabolites. La

biolixiviation constitue en effet une alternative moins onéreuse aux méthodes chimiques d'extraction classiquement employées (utilisant principalement des solutions acides, chélatantes, ou oxydantes) (Alloway, 1995) et serait applicable pour certains cas de pollutions inorganiques (Hutchins *et al.*, 1986). Par ailleurs, cette technique biologique est couramment utilisée à l'échelle industrielle dans le domaine de la métallurgie extractive pour le traitement des minerais appauvris (c'est-à-dire les minerais contenant moins de 0,5 % d'or, de cuivre, ou d'uranium) (Bosecker, 1997). Elle peut s'effectuer soit en conditions anaérobies (bio-réduction), soit en conditions aérobies (bio-oxydation) suivant des métabolismes microbiens distincts (Couillard & Zhu, 1992; Gourdon & Funtowicz, 1998). Dans cette étude, seules les conditions anaérobies ont été examinées. Dans ces conditions et du fait du contexte géochimique des sols d'études, les principaux métabolismes microbiens considérés sont d'une part la respiration de As (V), Fe (III), et Mn (IV) (Lovley, 1993; Dowdle *et al.*, 1996; Ahmann *et al.*, 1997; Ahmann, 2001; Stolz *et al.*, 2002) entraînant la solubilisation de l'arsenic et conduisant à sa mobilisation directement ou indirectement et, d'autre part, la respiration des sulfates pouvant conduire à la précipitation d'un grand nombre de métaux et métalloïdes sous forme d'espèces sulfurées insolubles (Ledin & Pedersen, 1996; Moore *et al.*, 1988; Ahmann, 2001).

III.2.3.2.2. Mode opératoire

Les essais batch de bio-réduction en conditions anaérobies ont été conduits pendant une durée d'incubation de 3 mois dans des flacons en verre étanches aux gaz (Schott Duran[®]) de 500 mL. L'agitation a été réalisée sur une table d'agitation orbitale à 110 ± 10 rpm, placée dans une chambre noire thermostatée à $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Toutes les manipulations ont été réalisées en boîte à gants pressurisée sous flux d'azote.

Pour chaque essai en batch, trois échantillons de sol (triplicats, 20 g de sol sec avec une granulométrie inférieure à 2 mm) ont été mis en suspension, selon un ratio L/S de 10 mL/g, avec 200 mL de solutions de compositions différentes : milieu nutritif, préparé selon la norme européenne EN ISO 11734 (CEN, 1998b) (composé de KH_2PO_4 270 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4Cl 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1120 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, et $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ou eau déminéralisée, avec 0 ou 1 % (v/v) de sources de carbone organique (glucose ou lactose). Les différents essais réalisés sont présentés dans le Tableau 25. Les essais ont été purgés à l'azote pendant, au minimum, 10 minutes avant la fermeture des flacons afin de chasser l'oxygène dissous.

Deux paramètres susceptibles de stimuler l'activité bactérienne endogène et donc d'accélérer la bio-réduction directe ou indirecte de l'arsenic ont été testés. Il s'agit d'une part de l'apport d'un milieu nutritif et, d'autre part, de l'ajout d'une source de carbone organique facilement assimilable et nécessaire au développement des bactéries hétérotrophes endogènes. Les essais à l'eau déminéralisée, sans apport de milieu nutritif constituent des essais nommés : « blancs ».

Tableau 25 : Composition des erlenmeyers utilisés dans les différents essais de biolixiviation anaérobie.

| Essais | Sol sec (20 g) | Milieu nutritif (200 mL) | Eau déméralisée (200 mL) | Glucose (1 %(v/v)) | Lactose (1 %(v/v)) |
|------------------------------|---------------------------|---|---|-------------------------------|-------------------------------|
| Sol/Milieu Nutritif | *** | *** | | | |
| Sol/Mil. Nut./Lactose | *** | *** | | | *** |
| Sol/Mil. Nut./Glucose | *** | *** | | *** | |
| Sol/Eau | *** | | *** | | |
| Sol/Eau/Glucose | *** | | *** | *** | |

Périodiquement les flacons ont été ouverts dans la boîte à gants. 3 mL de la suspension ont alors été prélevés après décantation et remplacés par un volume d'eau déminéralisée équivalent. 8 aliquotes de solution ont ainsi été récoltés aux temps cumulés suivants de : 1, 2, 7, 14, 28, 42, 56, et 84 jours. L'évaporation de l'eau a également été contrôlée par pesée et rééquilibrée avant et après chaque prélèvement d'échantillon. Lors de chaque prélèvement dans la boîte à gants, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction ont été mesurés, avant filtration à 0,45 µm sur des filtres seringues en acétate de cellulose Rotilabo®. Le filtrat est ensuite récupéré, complété jusqu'à 50 mL dans une fiole jaugée, et conservé dans un flacon en polypropylène en chambre froide à 4°C jusqu'à analyses chimiques.

III.3. Résultats et discussion

Pour chaque test, trois essais ont été effectués, mais seule une moyenne des résultats obtenus est présentée dans les différents paragraphes. L'écart-type associé est pour chaque test inférieur à 5 %.

III.3.1. « Fractionnement opérationnel » de l'arsenic dans les sols d'études, selon des procédures d'extractions séquentielles spécifiques

Deux séries supplémentaires d'extractions séquentielles adaptées de deux procédures expérimentales (*Cf. paragraphe III.3.1.*) ont été réalisées sur les sols S6 et S6n dans le but, d'appréhender qualitativement un « fractionnement opérationnel » plus précis de l'arsenic dans les sols d'études, en adéquation avec les analyses minéralogiques (DRX et MEB-EDS), au cours desquelles l'association entre le fer et l'arsenic avait été mise en évidence.

Les principaux résultats obtenus pour les sols bruts S6 et S6n sont présentés dans la Figure 27. Ceux concernant la répartition de ces mêmes éléments, dans les différentes fractions selon la procédure développée par Wenzel *et al.* (2001) modifiant celle de Zeien et Brümmer (1989), sont illustrés dans la Figure 28.

Il convient tout d'abord de noter que, par rapport aux procédures précédemment employées, les quantités totales solubilisées d'arsenic avec ces deux protocoles sont beaucoup plus importantes (environ 73 et 66 % de l'arsenic total pour les sols S6 et S6n, respectivement, selon la procédure développée par Matera (2001); et environ 54 et 38 % de l'arsenic total pour les sols S6 et S6n, respectivement, selon la procédure développée par Wenzel *et al.* (2001)).

Ces deux protocoles, et plus particulièrement celui développé par Matera (2001), semblent donc mieux adaptés au polluant cible de ce travail (arsenic) et aux sols étudiés (Gleyzes *et al.*, 2002), tout en gardant à l'esprit les limites d'utilisation de ce type de méthode avec notamment les problèmes de sélectivité et d'ordre d'utilisation des réactifs chimiques, ainsi que la possible réadsorption de l'arsenic au cours des différentes étapes d'extraction (Miller *et al.*, 1986; Khebioan & Bauer, 1987; Bermond, 1992).

La répartition des éléments étudiés reste globalement la même dans les deux sols quel que soit le protocole employé. La même observation avait été faite lors de l'application des deux procédures non spécifiques dans la partie précédente (*Cf. paragraphe II.2.2.3.*). L'aluminium conserve ainsi un comportement singulier car il est peu ou pas mobilisé au cours des différentes phases d'extraction. Il semble donc très fortement fixé sur les composants siliceux du sol (environ 95 % du contenu total en Al apparaissent dans la fraction résiduelle, non extraite ici, quelle que soit la procédure employée), et aucune corrélation avec d'autres éléments ne peut être établie. Contrairement à ce qui a pu être observé par Manful *et al.* (1994) sur des sols miniers à proximité d'une zone d'extraction aurifère, l'aluminium ne serait pas associé à l'arsenic dans les sols S6 et S6n.

A la différence de l'aluminium, le fer est présent dans les fractions qui lui sont classiquement attribuées (F3 – Fe(a), F3 – Fe(c), W3, W4 et la fraction résiduelle) (Figures 27 et 28). Des différences peuvent quand même être soulignées concernant les résultats obtenus selon les deux protocoles. La fraction extraite de fer se trouve en effet majoritairement dans le compartiment moyennement réductible (environ 36 et 33 % du fer

total pour les sols S6 et S6n, respectivement). Le compartiment correspondrait potentiellement aux oxydes de fer amorphes, selon Matera (2001) (Figure 27). La procédure développée par Wenzel *et al.* (2001) semble au contraire indiquer que la fraction extraite de fer est essentiellement présente dans le compartiment difficilement réductible (environ 33 et 17 % du fer total pour les sols S6 et S6n, respectivement) correspondant potentiellement aux (hydr)oxydes de fer bien cristallisés (Figure 28).

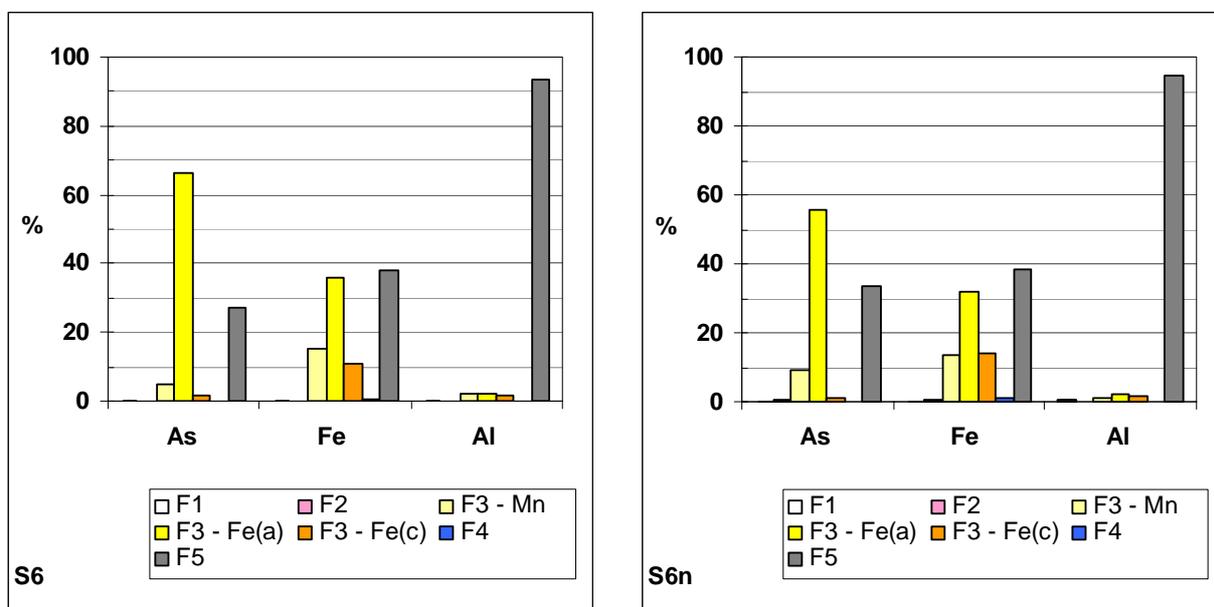


Figure 27 : Répartition de l'As, du Fe, et de l'Al (en % du contenu total) dans les différentes fractions du protocole d'extractions séquentielles (adapté de Tessier *et al.*, 1979 et Shuman, 1985, modifié par Matera, 2001) dans les sols S6 et S6n.

Avec: **F1** : Fraction soluble dans $MgCl_2$ (métaux cationiques échangeables) ; **F2** : Fraction acido-soluble (liée aux carbonates) ; **F3 - Mn** : Fraction facilement réductible (liée aux oxydes de Mn) ; **F3 - Fe(a)** : Fraction moyennement réductible (liée aux oxydes de fer amorphes) ; **F3 - Fe(c)** : Fraction difficilement réductible (oxydes de fer cristallisés) ; **F4** : Fraction oxydable (liée à la matière organique et/ou aux sulfures) ; **F5** : Fraction résiduelle estimée (non extraite - liée aux composés siliceux).

Ces différences sont essentiellement dues aux limites d'utilisation de ce type de procédure liées notamment aux problèmes de sélectivité et d'ordre des différents extractants utilisés. Les investigations minéralogiques présentées dans le chapitre précédent (*Cf. paragraphe II.3.1.4.*) tendent plutôt à privilégier les résultats obtenus avec le protocole développé par Matera (2001) selon lesquels la fraction extraite de fer est majoritairement liée aux (oxy)hydroxydes de fer.

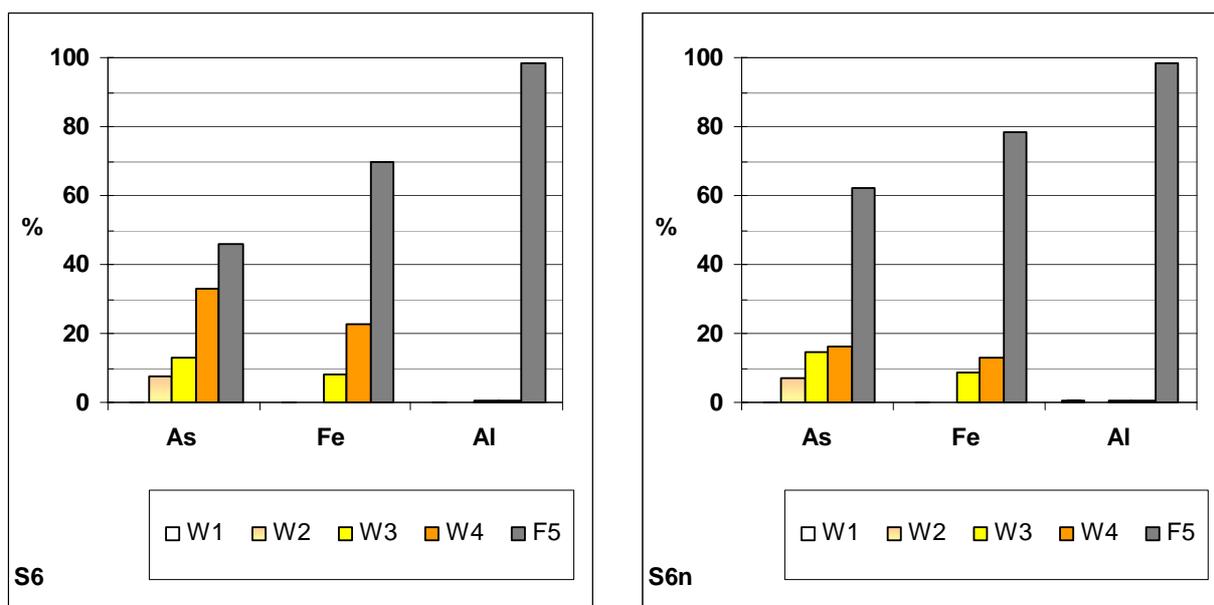


Figure 28 : Répartition de l'As, du Fe, et de l'Al (en % du contenu total) dans les différentes fractions du protocole d'extractions séquentielles (adapté de Zeien et Brümmer (1989) et modifié par Wenzel *et al.* (2001)) dans les sols S6 et S6n.

Avec: **W1** : Fraction d'As facilement échangeable ; **W2** : Fraction d'As échangeable ; **W3** : Fraction moyennement réductible (As lié aux (hydr)oxydes de Fe et Al amorphes et faiblement cristallisés); **W4** : Fraction difficilement réductible (As lié aux (hydr)oxydes de Fe et Al bien cristallisés) ; **F5** : Fraction résiduelle estimée (non extraite).

En ce qui concerne l'arsenic, les quantités totales solubilisées laissent supposer que ce métalloïde semble relativement mobilisable dans les deux sols d'études. La majeure partie de la fraction extraite se trouve ainsi dans le compartiment réductible des sols d'études (environ 73 et 66 % de l'arsenic total pour les sols S6 et S6n, respectivement, selon la procédure développée par Matera (2001); et 46 et 31 % de l'arsenic total pour ces deux sols, respectivement, selon la procédure développée par Wenzel *et al.* (2001)) (Figures 27 et 28).

Si l'on privilégie les résultats fournis par la procédure développée par Matera (2001), on constate que l'arsenic est majoritairement extrait dans la fraction liée aux oxydes de fer amorphes (F3 – Fe(a), respectivement 67 et 56 % de l'arsenic total pour les sols S6 et S6n) (Figure 27). Cette observation est en accord avec les analyses minéralogiques, au cours desquelles l'association entre le fer et l'arsenic avait été mise en évidence.

Une fraction importante d'arsenic est également estimée dans la fraction résiduelle, non extraite, quel que soit le protocole employé (respectivement, 27 et 33 % de l'arsenic total pour les sols S6 et S6n, selon la procédure développée par Matera (2001), 47 et 62 % selon la procédure développée par Wenzel *et al.* (2001)) (Figures 27 et 28). Cette importante fraction résiduelle peut être due à une limitation cinétique, à l'efficacité limitée des extractants choisis, ainsi qu'à la présence de « phases arsénifiées résistantes » à ces différentes attaques que sont potentiellement les arsénates de fer ou les sulfures (Clozel *et al.*, 2002).

III.3.2. Extractions simples complémentaires en batch, en vue d'une vérification de la sorption de l'arsenic sur les (oxy)hydroxydes de fer

Deux extractions simples en batch, respectivement, au NaOH (1 mol.L⁻¹) et au K₂HPO₄ (0,1 mol.L⁻¹), ont été conduites avec des échantillons de sol S6 et S6n afin de vérifier que l'adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer est le mécanisme principal de liaison entre l'arsenic et les composants du sol (Clozel *et al.*, 2002). Les principaux résultats sont présentés dans les Tableaux 26 et 27, concernant l'extraction simple au NaOH et au K₂HPO₄, respectivement. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus lors de l'extraction simple à l'eau déminéralisée (dans les conditions dites « naturelles »).

Tableau 26 : Comparaison des teneurs extraites au NaOH (1 mol.L⁻¹) et à l'eau déminéralisée et principales caractéristiques chimiques des solutions des sols S6 et S6n (ratio L/S : 10 mL/g, temps de contact : 48 h).

| Conditions d'extraction | As | | Fe | | pH | Eh (mV vs. ENH) |
|--|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|-------|-----------------|
| | solution (mg.L ⁻¹) | % extrait | solution (mg.L ⁻¹) | % extrait | | |
| S6 – Eau déminéralisée | 0,34 | 0,01 | 0,04 | 0,0001 | 6,66 | +410 |
| S6 – NaOH (1 mol.L⁻¹) | 2036,19 | 73,51 | 15,30 | 0,17 | 13,83 | +59 |
| S6n – Eau déminéralisée | 3,74 | 0,26 | 1,52 | 0,03 | 4,03 | +541 |
| S6n – NaOH (1 mol.L⁻¹) | 769,57 | 51,64 | 0,53 | 0,01 | 13,92 | +32 |

En ce qui concerne l'extraction simple au NaOH (1 mol.L⁻¹) (Tableau 26), il est tout d'abord intéressant de souligner que, quel que soit le sol considéré, la valeur de pH final d'extraction se situe bien dans la gamme souhaitée (environ 14). Dans ces conditions extrêmes de pH, la quantité d'arsenic dissoute atteint environ 2037 et 770 mg.L⁻¹ pour les sols S6 et S6n, respectivement, soit environ 72 et 52 % de l'arsenic total. Comme l'indique l'étude de la solubilisation de ces éléments en fonction du pH (*Cf. paragraphe II.3.2.5.2.*) et comme le souligne le BRGM (Clozel *et al.*, 2002), cette libération d'arsenic correspond essentiellement à un mécanisme de désorption par compétition des ions OH⁻ à la surface des (oxy)hydroxydes de fer (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999; Matera, 2001).

En revanche, le fer n'est pratiquement pas solubilisé (seulement 0,2 et 0,01 % du fer total pour les sols S6 et S6n, respectivement), ce qui est dû à une précipitation sous forme d'hydroxydes ferriques.

Cet essai d'extraction simple au NaOH (1 mol.L⁻¹) suggère que respectivement 72 et 52 % de l'arsenic total présents dans les sols S6 et S6n sont adsorbés sur les (oxy)hydroxydes de fer. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par le BRGM, qui estimait pour sa part que 64 % de l'arsenic total du sol S6 étaient adsorbés sur ces phases (oxy)hydroxydes (Clozel *et al.*, 2002). La petite différence observée, entre nos valeurs et celles du BRGM, résulte probablement de différences opératoires et d'un effet cinétique (le BRGM a en effet mené son expérience sous la forme d'extractions successives sur une fraction de sol tamisée à 4 mm, alors que cet essai a été conduit sous la forme d'une extraction simple sur une fraction tamisée à 2 mm).

Les 28 et 48 % de l'arsenic total restants dans les sols S6 et S6n correspondent à la fraction d'arsenic copécipitée avec le fer et à des phases arséniées résistantes de faible solubilité (telles que des arséniates de fer et/ou des sulfures).

En ajoutant une étape à son expérience (ajout d'une extraction successive avec une solution tampon oxalate/acide acétique à pH = 3), le BRGM estime à 9 % la fraction d'arsenic du sol S6 coprécipitée avec le fer (Clozel *et al.*, 2002). Ils attribuent les 27 % restants aux « formes résistantes ».

Concernant l'essai visant à extraire l'arsenic adsorbé par ajout d'anions compétiteurs en large excès (K_2HPO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (Tableau 27), il est tout d'abord intéressant de souligner que cette extraction s'est produite dans des conditions finales de pH et de Eh relativement proches de celles obtenues lorsque le sol évolue naturellement en présence d'eau déminéralisée pour le sol S6.

Dans le cas du sol S6n, l'extraction s'est déroulée dans des conditions de pH et de Eh, plus basiques et moins oxydantes, que celles obtenues lors d'une extraction à l'eau déminéralisée. Afin d'appréhender seulement l'influence des phosphates sur la mise en solution de l'arsenic, et écarter ainsi les effets du pH et du Eh, nous avons ainsi utilisé comme valeurs de comparaison les valeurs de solubilisation de l'arsenic et du fer en fonction du pH déterminées précédemment (*Cf. paragraphe II.3.2.5.2. - utilisation du point correspondant à $-0,05 \text{ meq H}^+/\text{g}$ de sol sec, pour lequel les conditions de pH et de Eh étaient le plus proches possibles de celles obtenues lors de l'extraction au K_2HPO_4*) (Tableau 27).

Tableau 27 : Extraction simple au K_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sur les sols S6 et S6n : teneurs en solution et principales caractéristiques chimiques (ratio L/S : 10 mL/g , temps de contact : 48 h).

| Conditions d'extraction | As | | Fe | | PO_4^{3-} | | pH | Eh (mV vs. ENH) |
|--|------------------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|------------------------------------|------------------|------|--------------------------|
| | solution (mg.L^{-1}) | % extrait | solution (mg.L^{-1}) | % extrait | solution (mg.L^{-1}) | % en solution | | |
| S6 – Eau déminéralisée | 0,34 | 0,0124 | 0,04 | 0,0001 | na | na | 6,66 | +410 |
| S6 – K_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) | 135,50 | 4,89 | 0,13 | 0,0034 | 3040 | 33,74 | 7,54 | +429 |
| S6n – Eau déminéralisée | 3,74 | 0,26 | 1,52 | 0,03 | na | na | 4,03 | +541 |
| S6n – K_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) | 48,35 | 3,24 | 0,26 | 0,0043 | 6083 | 67,51 | 7,74 | +367 |
| S6n – Test d'influence au pH ($-0,05 \text{ meq H}^+/\text{g}$ sol sec) | 0,64 | 0,04 | 0,01 | 0,0001 | na | na | 6,93 | +356 |

na : non analysé.

Dans des conditions finales de pH et de Eh relativement proches (Tableau 27), il peut ainsi être noté que la solution d'extraction aux phosphates, sur les sols S6 et S6n, contient 135 et 48 mg.L^{-1} d'arsenic, respectivement. Sans phosphates, la solution contient seulement 0,34 et $0,64 \text{ mg.L}^{-1}$ d'arsenic, respectivement pour les sols S6 et S6n. L'arsenic est donc significativement mobilisé en présence de phosphates (d'un facteur 400 et 80, pour les sols S6 et S6n, respectivement, par rapport à des conditions de Eh et de pH relativement proches sans phosphates). Dans le même temps, il peut également être remarqué que le fer n'est pas extrait, quelles que soient les conditions, alors que 66,26 et 32,49 % de phosphates sont adsorbés sur les (oxy)hydroxydes de fer présents dans les sols S6 et S6n, respectivement.

Pour les deux sols d'études, ces résultats d'échanges phosphates/arséniates confirment le fait que l'arsenic est majoritairement adsorbé sur les (oxy)hydroxydes de fer, et démontrent très clairement la réversibilité de cette stabilisation (Clozel *et al.*, 2002).

Il est intéressant de noter que, lors de ces deux extractions simples et des extractions séquentielles précédentes, nous observons des différences concernant l'intensité de fixation de l'arsenic sur les composants du sol entre les sols S6 et S6n. Dans le sol S6n, l'arsenic apparaît en effet plus fortement lié aux composants du sol, même s'il reste majoritairement associé au fer. L'arsenic est davantage présent dans les fractions dites « résistantes » ou « résiduelles » et plus difficilement désorbable comme le montre l'extraction aux phosphates. Ces constatations sont en accord avec les résultats du chapitre II selon lesquels le sol S6n a subi un vieillissement naturel, avec vraisemblablement des lessivages superficiels par des eaux acides (de type DMA). Ce vieillissement naturel a entraîné une nette diminution des teneurs totales dans le sol en arsenic, par mise en solution des fractions d'arsenic facilement désorbables. Ce lessivage a donc conduit à une augmentation des phases arséniées résistantes de faible solubilité dans ce sol par rapport au contenu total. En effet, comme l'indique l'extraction aux phosphates sur le sol S6 et comme l'ont montré d'autres auteurs sur des échantillons de sites miniers (Bowell, 1994; Bowell & Bruce, 1995; Savage *et al.*, 2000; Donahue & Hendry, 2003; Matera *et al.*, 2003), la stabilisation de l'arsenic par adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer dans les conditions physico-chimiques du sol n'est pas irréversible et de nombreux paramètres, tels que des variations des conditions de pH ou de Eh, peuvent être à l'origine d'une remobilisation de l'arsenic dans ces sols.

III.3.3. Influence de conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, sur la mobilité potentielle de l'arsenic

III.3.3.1. Effets de conditions réductrices induites chimiquement sur la mobilité potentielle de l'arsenic

III.3.3.1.1. Effet de l'ajout de différentes concentrations d'ascorbate de sodium

Des échantillons de sol S6 ont été mis en suspension dans des solutions d'ascorbate de sodium à quatre concentrations différentes (0,0075, 0,01, 0,025, et 0,046 mol.L⁻¹), et mis en agitation dans l'obscurité pendant 10 jours afin d'atteindre différentes valeurs de potentiel d'oxydo-réduction. L'influence de ces ajouts sur le pH et le Eh de la solution de sol est présentée dans la Figure 29.

Il peut tout d'abord être noté que, quelle que soit la concentration de la solution d'ascorbate de sodium employée, le pH final de la solution de sol reste globalement le même : une légère diminution d'environ une demie unité pH a été mesurée entre l'ajout d'une solution à 0,0075 mol.L⁻¹ d'ascorbate de sodium et celle à 0,046 mol.L⁻¹. En revanche, une nette diminution du potentiel d'oxydo-réduction a été observée. La baisse la plus forte a été notée entre l'ajout d'une solution à 0,01 mol.L⁻¹ d'ascorbate de sodium (avec une valeur de Eh d'environ +350 mV *vs.* ENH) et celle à 0,025 mol.L⁻¹ (Eh d'environ +5 mV *vs.* ENH).

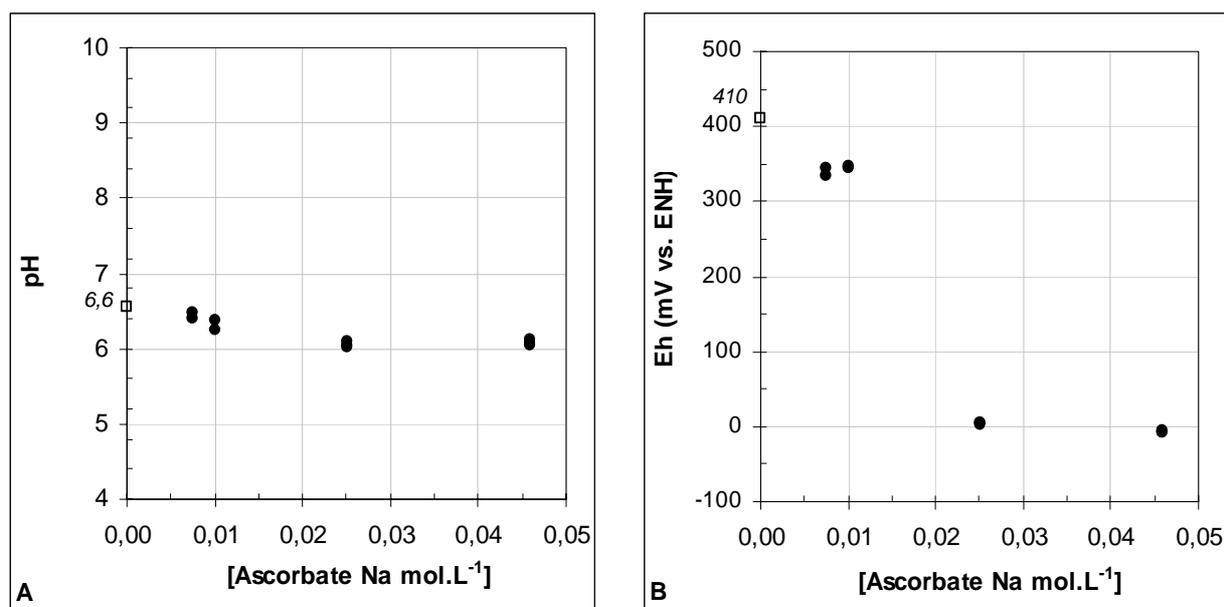


Figure 29 : Effet de l'ajout d'ascorbate de sodium (●) sur A) le pH, et B) le Eh, de la solution de sol S6. Les valeurs de pH et de Eh dans les conditions dites « naturelles » sont indiquées (□).

L'effet de l'ascorbate de sodium sur la solubilisation de l'arsenic et du fer est présenté dans la Figure 30. Les résultats précédemment obtenus (Cf. *paragraphe II.3.2.5.2.*) concernant la solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes sont également rappelés sur la figure, en tant que « ligne de base » de comparaison. La solubilisation de l'arsenic et du fer augmente ainsi très significativement quelle que soit la concentration de la solution d'ascorbate de sodium utilisée (augmentation d'environ trois et quatre unités logarithmiques pour l'arsenic et le fer, respectivement, avec l'emploi d'une solution à 0,046 mol.L⁻¹ d'ascorbate de sodium).

Concernant tout d'abord les ajouts de solutions faiblement concentrées en ascorbate de sodium (c'est à dire, 0,0075 mol.L⁻¹ et 0,01 mol.L⁻¹) n'ayant induit que peu ou pas de changements de potentiel d'oxydo-réduction, l'augmentation de la solubilisation d'arsenic et du fer peut être expliquée par une réduction dissolutive des (oxy)hydroxydes de fer (Stumm & Sulzberger, 1992; Deng, 1997), entraînant une importante mobilisation de fer sous la forme d'ions Fe (II) très solubles, couplée à la mobilisation simultanée de l'arsenic adsorbé sur ces composants.

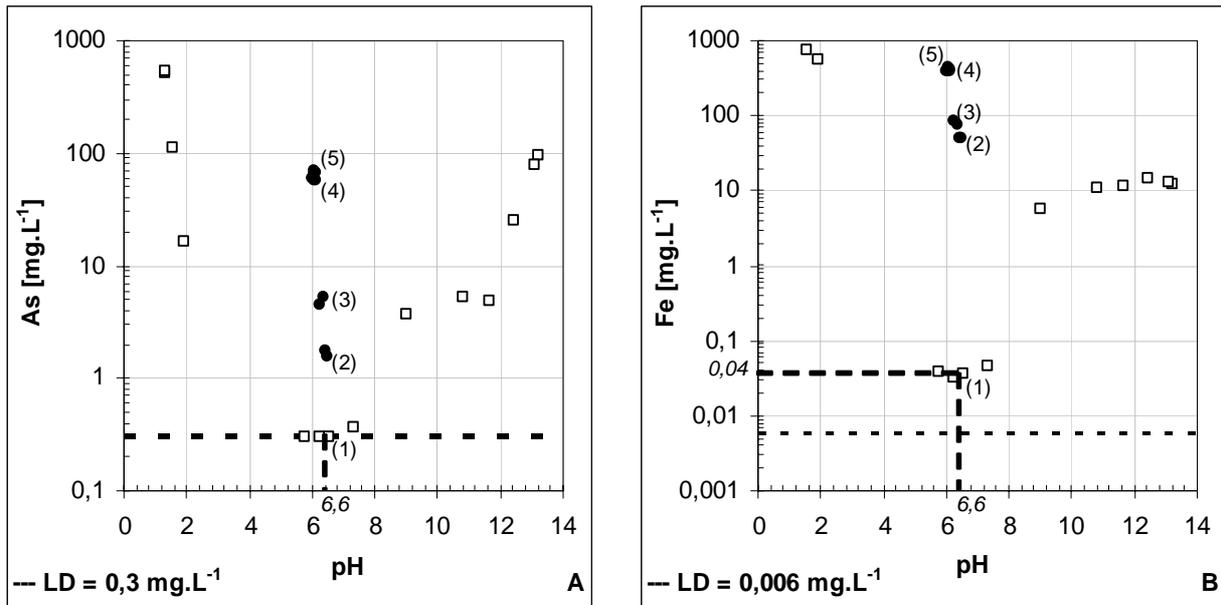


Figure 30 : Effet de l'ajout d'ascorbate de sodium (●) sur la solubilisation A) de l'arsenic, et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (□).

Avec : (1) ligne de base, Eh = +410 mV vs. ENH; (2) 0,0075 mol.L⁻¹, Eh = +340 mV vs. ENH; (3) 0,01 mol.L⁻¹, Eh = +345 mV vs. ENH; (4) 0,025 mol.L⁻¹, Eh = +5 mV vs. ENH; (5) 0,046 mol.L⁻¹, Eh = -7 mV vs. ENH. LD : Limite de Détection, ratio L/S : 10 mL/g, et temps de contact : 10 jours.

Pour les ajouts d'ascorbate de sodium ayant entraîné une importante baisse du potentiel d'oxydo-réduction avec des valeurs proches de 0 mV vs. ENH (c'est-à-dire, ceux à 0,025 mol.L⁻¹), l'augmentation de la solubilisation de l'arsenic et du fer peut être attribuée à la réduction partielle des arsénates As (V) en arsénites As (III) plus solubles, en plus de la dissolution réductive des (oxy)hydroxydes de fer (Sadiq, 1997). Ces observations sont en accord avec les travaux de Masscheleyn *et al.* (1991) et ceux de Sadiq (1997), indiquant que, dans des conditions de sol modérément réduites (c'est-à-dire, pour des valeurs de Eh comprises entre 0 et +150 mV vs. ENH), la mobilité de l'arsenic est majoritairement contrôlée par la dissolution réductive des (oxy)hydroxydes de fer. L'utilisation d'une solution d'ascorbate de sodium plus concentrée (0,046 mol.L⁻¹) ne permet ni d'obtenir des valeurs de Eh plus faibles dans la solution de sol, ni d'entraîner une nouvelle augmentation de la solubilisation de l'arsenic et du fer. Ce résultat semble indiquer une possible saturation de la surface des (oxy)hydroxydes de fer par l'ascorbate de sodium. En effet, au-delà d'une certaine concentration, le taux de réduction dissolutive devient alors indépendant de la concentration en ascorbate de sodium, comme l'ont déjà observé d'autres auteurs lors de la réduction d'hématite (Banwart *et al.*, 1989) ou de ferrihydrite (Postma, 1993) par de fortes concentrations d'acide ascorbique.

III.3.3.1.2. Influence de variations de pH en présence d'une concentration constante d'ascorbate de sodium

La solubilisation de l'arsenic et du fer à différents pH en présence d'une concentration constante d'ascorbate de sodium ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $0,046 \text{ mol.L}^{-1}$) est présentée dans la Figure 31. Les résultats, précédemment obtenus, concernant la solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes sont également rappelés sur la figure, en tant que « ligne de base » de comparaison. Les deux concentrations retenues d'ascorbate de sodium correspondent aux concentrations ayant permis dans la série précédente d'obtenir les plus faibles valeurs de Eh au sein de la solution de sol.

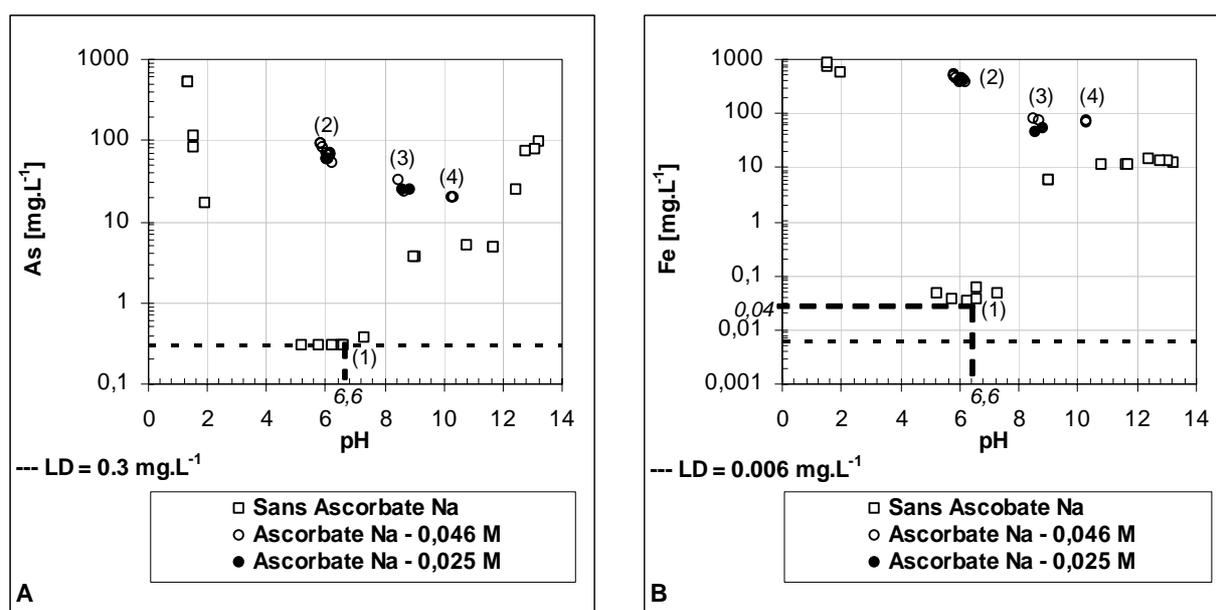


Figure 31 : Influence de variations de pH en présence de solutions d'ascorbate de sodium à (\bullet) $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ et à (\circ) $0,046 \text{ mol.L}^{-1}$ sur la solubilisation de A) l'arsenic et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (\square).

Avec : (1) ligne de base, Eh = +410 mV vs. ENH; (2) Eh = +10 mV vs. ENH; (3) Eh = -35 mV vs. ENH; (4) Eh = -160 mV vs. ENH. LD : Limite de Détection, ratio L/S : 10 mL/g, et temps de contact : 10 jours.

La gamme de pH étudiée est comprise entre 6,0 et 10,5 avec des valeurs de Eh comprises entre +10 mV vs. ENH (pH de 6,0) et -160 mV vs. ENH (pH de 10,5) pour les deux concentrations d'ascorbate de sodium employées. De plus faibles valeurs de Eh n'ont pas pu être obtenues en conditions acides, du fait de l'utilisation de l'acide nitrique, qui possède des propriétés oxydantes.

Il peut tout d'abord être remarqué que, sur toute la gamme de pH testée, l'ajout d'ascorbate de sodium a entraîné une augmentation de la solubilisation de l'arsenic et du fer (Figure 31). Comme ce qui a été observé précédemment, l'utilisation de l'une ou l'autre des concentrations d'ascorbate de sodium n'a pas eu d'effets significatifs sur les valeurs de Eh mesurées ou sur la solubilisation de l'arsenic et du fer.

Les plus fortes augmentations de la solubilisation d'arsenic et de fer par rapport à la « ligne de base » ont été observées dans des conditions de pH légèrement acides (augmentation de plus de 2 et 4 unités logarithmiques pour l'arsenic et le fer, respectivement, pour des valeurs de pH proches de 6). Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Stumm *et al.* (1992) et Deng (1997), selon lesquelles la dissolution réductrice des (oxy)hydroxydes de fer par l'ascorbate diminue avec l'augmentation de pH, en raison de l'influence du pH sur l'adsorption de l'ascorbate à la surface des (oxy)hydroxydes de fer.

III.3.3.1.3. Effet de l'ajout de différentes concentrations de borohydrure de sodium

Des échantillons de sol S6 ont été mis en suspension dans des solutions de borohydrure de sodium à cinq concentrations différentes (0,0075, 0,01, 0,025, 0,046, et 0,075 mol.L⁻¹) et agités à l'obscurité pendant 48 heures afin d'atteindre différentes valeurs de potentiel d'oxydo-réduction. La Figure 32 montre l'effet de l'ajout de ces différentes solutions sur le pH et le Eh de la solution de sol.

Contrairement à ce qui a été observé précédemment avec l'ascorbate de sodium, l'ajout de borohydrure de sodium a eu un effet plus fort sur le pH de la solution de sol : une augmentation d'environ 2 unités pH a même été mesurée entre l'ajout d'une solution à 0,0075 mol.L⁻¹ d'ascorbate de sodium et celle à 0,075 mol.L⁻¹. De plus, le borohydrure de sodium a permis de balayer une gamme plus large de valeurs de Eh, conduisant à l'obtention de conditions très réductrices au sein de la solution de sol (de +140 à -500 mV *vs.* ENH), par rapport à celles obtenues avec l'ascorbate de sodium (de +345 à -7 mV *vs.* ENH).

La plus nette diminution du potentiel d'oxydo-réduction a ainsi été observée entre l'ajout d'une solution à 0,01 mol.L⁻¹ d'ascorbate de sodium (avec une valeur de Eh d'environ +150 mV *vs.* ENH) et celle à 0,025 mol.L⁻¹ (Eh d'environ -440 mV *vs.* ENH). L'utilisation de solutions de borohydrure de sodium plus concentrées (0,046 et 0,075 mol.L⁻¹) n'a pas entraîné de changements significatifs des conditions de Eh ou de pH au sein de la solution de sol, par rapport à celles obtenues avec la solution à 0,025 mol.L⁻¹. Ce résultat est similaire à celui obtenu précédemment avec l'ascorbate de sodium, suggérant une probable saturation de la surface des (oxy)hydroxydes de fer par le borohydrure de sodium au-delà d'une certaine concentration (Banwart *et al.*, 1989; Postma, 1993).

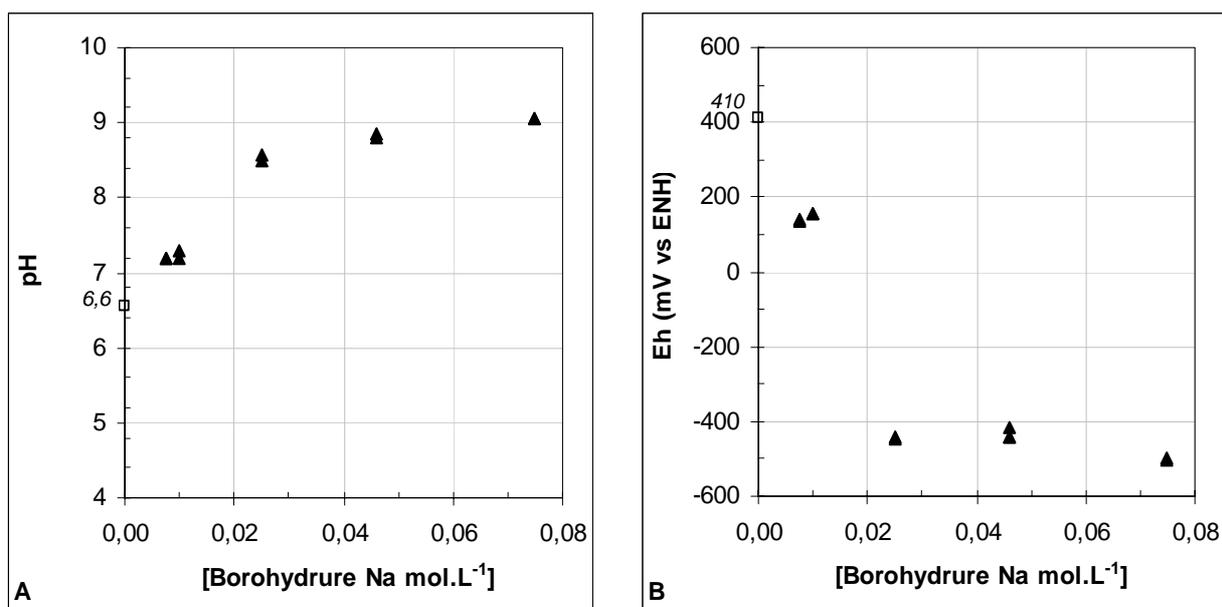


Figure 32 : Effet de l'ajout de borohydrure de sodium (▲) sur A) le pH, et B) le Eh, de la solution de sol S6. Les valeurs de pH et de Eh dans les conditions dites « naturelles » sont indiquées (◻).

L'effet de ces différentes solutions de borohydrure de sodium, sur la solubilisation de l'arsenic et du fer est présenté dans la Figure 33. La solubilisation de l'arsenic augmente ainsi d'environ une unité logarithmique lors de l'ajout de borohydrure de sodium par rapport aux conditions naturelles. Ces résultats indiquent donc que, pour un pH donné, les conditions très réductrices permettent d'augmenter significativement la solubilisation d'arsenic par rapport aux conditions oxydantes (Figure 33A). Là encore, la réduction directe d'As (V) en As (III) plus soluble, et la réduction dissolutive des (oxy)hydroxydes de fer, sont vraisemblablement les mécanismes contrôlant cette solubilisation. Il convient tout de même de noter que, même si pour un pH donné de plus faibles valeurs de Eh sont obtenues en présence de borohydrure de sodium, la solubilisation d'arsenic est moins importante qu'en présence d'ascorbate de sodium (Figure 30).

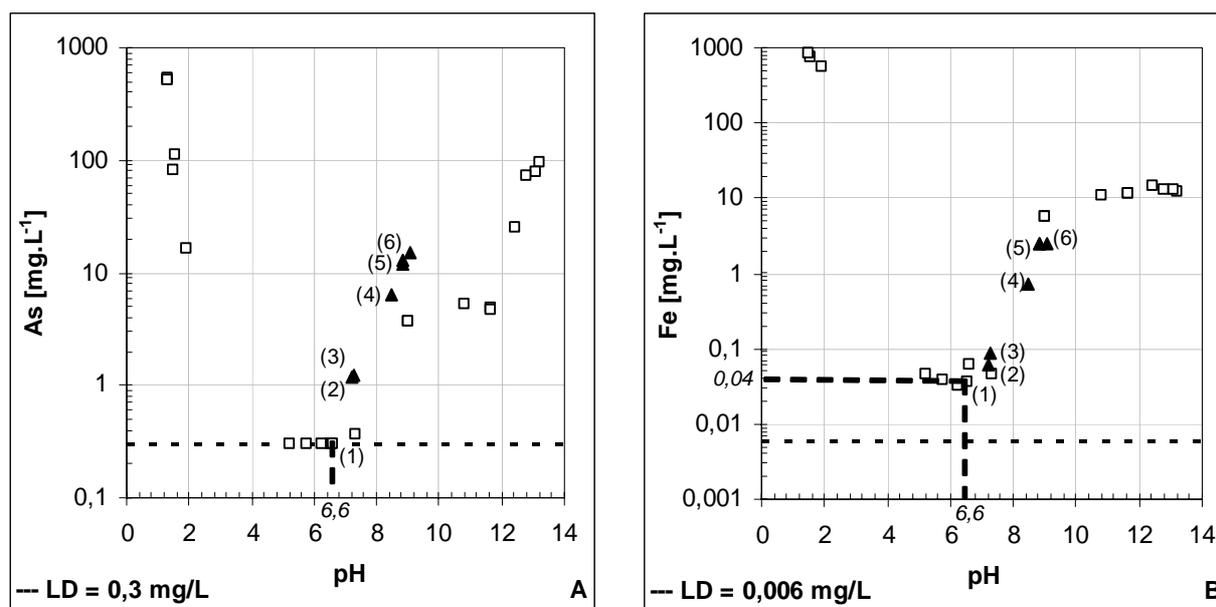


Figure 33 : Effet de l'ajout de borohydrure de sodium (\blacktriangle) sur la solubilisation A) de l'arsenic, et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (\square).

Avec : (1) ligne de base, Eh = +410 mV vs. ENH; (2) 0,0075 mol.L⁻¹, Eh = +140 mV vs. ENH; (3) 0,01 mol.L⁻¹, Eh = +150 mV vs. ENH; (4) 0,025 mol.L⁻¹, Eh = -440 mV vs. ENH; (5) 0,046 mol.L⁻¹, Eh = -445 mV vs. ENH; (6) 0,075 mol.L⁻¹, Eh = -500 mV vs. ENH. LD : Limite de Détection, ratio L/S : 10 mL/g, et temps de contact : 48 heures.

Contrairement à l'arsenic, la solubilisation du fer n'est pas affectée par les conditions réductrices sur la gamme de pH testée (Figure 33B). Ce résultat pourrait être lié à une possible réprécipitation du fer sous forme de sulfures dans ce système sol / solution très réducteur. En effet, le sol étudié contient du gypse dont la lixiviation conduit à la mobilisation d'environ 1,5 g.L⁻¹ de sulfates dans la solution de sol. Du fait des conditions induites par le borohydrure de sodium (c'est-à-dire, alcalines et très réductrices), une réduction des sulfates en sulfures pourrait avoir eu lieu, entraînant l'immobilisation du fer sous la forme de composés solides sulfurés. Sur la base de calculs thermodynamiques, Sadiq (1997) a d'ailleurs montré que la concentration en fer dans les sols en conditions très réductrices est majoritairement contrôlée par l'équilibre de précipitation/dissolution de la pyrite [FeS₂].

III.3.3.1.4. Influence de variations de pH en présence d'une concentration constante de borohydrure de sodium

La solubilisation de l'arsenic et du fer à différents pH en présence d'une concentration constante de borohydrure de sodium (0,046 mol.L⁻¹) est présentée dans la Figure 34.

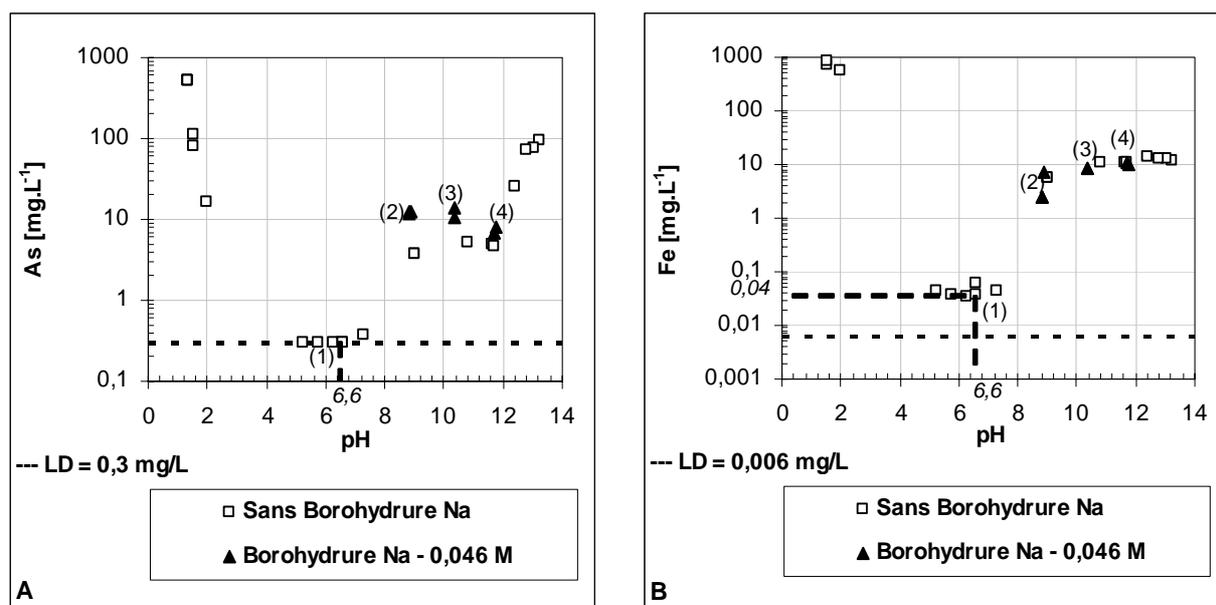


Figure 34 : Influence de variations de pH en présence d'une solution de borohydrure de sodium à (\blacktriangle) $0,046 \text{ mol.L}^{-1}$ sur la solubilisation de A) l'arsenic, et B) du fer – Sol S6. La ligne de base de solubilisation de ces éléments en fonction du pH en conditions oxydantes est donnée pour comparaison (\square).

Avec: (1) ligne de base, Eh = +410 mV vs. ENH; (2) Eh = -430 mV vs. ENH; (3) Eh = -650 mV vs. ENH; (4) Eh = -780 mV vs. ENH. LD : Limite de Détection, ratio L/S : 10 mL/g, et temps de contact : 48 heures.

La concentration retenue de borohydrure de sodium correspond à la concentration minimale ayant permis, dans la série précédente, d'obtenir la solubilisation la plus importante d'arsenic et les plus fortes variations de pH et de Eh au sein de la solution de sol.

La gamme de pH étudiée est comprise entre 9 et 12, avec des valeurs de Eh comprises entre -500 mV vs. ENH (pH de 9) et -800 mV vs. ENH (pH de 12) en présence d'une solution à $0,046 \text{ mol.L}^{-1}$ de borohydrure de sodium. L'augmentation de la solubilisation d'arsenic à un pH donné (Figure 34A) est là encore moins importante que celle obtenue avec de l'ascorbate de sodium (Figure 31A), même si de plus faibles valeurs de potentiel d'oxydo-réduction ont été obtenues. Pour les valeurs de pH comprises entre 10 et 12, aucun effet sur la solubilisation d'arsenic n'a été observé. La solubilisation du fer (Figure 34B) n'a également pas été affectée par les conditions très réductrices sur la gamme de pH examinée (de 9 à 12). Aucune différence significative n'ont pu être observées entre la solubilisation du fer en présence de borohydrure de sodium et la ligne de base de solubilisation en conditions oxydantes, malgré les très fortes différences de Eh pour un même pH.

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus en présence d'ascorbate de sodium, pour lesquels une importante augmentation de la solubilisation de l'arsenic et du fer avait été observée sur toute la gamme de pH étudiée (Figure 31). Ces constatations nous conduisent à envisager l'hypothèse d'une réprécipitation de l'arsenic et du fer sous forme de solides sulfurés du fait du contexte géologique du sol minier étudié et des conditions réductrices extrêmes obtenues avec le borohydrure de sodium.

III.3.3.1.5. Conclusion

Les possibilités offertes par des agents chimiques réducteurs d'atteindre différents niveaux de conditions réductrices au sein de la solution de sol ont été évaluées.

L'ajout d'ascorbate de sodium a permis d'accroître significativement à la fois la mobilisation de l'arsenic ainsi que celle du fer, bien que les conditions réductrices obtenues au sein de la solution de sol n'étaient que modérées. Cet effet est apparu plus prononcé en contexte légèrement acide (valeurs de pH aux environs de 6). Cette augmentation de la mobilisation peut être attribuée à la fois à un effet direct de réduction partielle des arsénates en arsénites plus solubles, et à un effet indirect de dissolution réductive des (oxy)hydroxydes de fer, entraînant une importante mobilisation d'ions Fe (II) très solubles et accompagnée d'une mise en solution simultanée des arsénates adsorbés.

Les conditions très réductrices obtenues avec l'ajout de borohydrure de sodium ont également conduit à accroître la mobilisation d'arsenic. Toutefois comparativement aux conditions obtenues en présence d'ascorbate de sodium, les conditions alcalines et très réductrices induites par l'ajout de borohydrure de sodium, ont conduit à un effet moindre sur la mobilisation d'arsenic et aucun effet sur celle du fer.

III.3.3.2. Effet de l'activité bactérienne endogène sur la mobilisation de l'arsenic en conditions anaérobies

Différents essais de bio-réduction en conditions anaérobies (Tableau 25) ont été effectués sur le sol S6 pendant une durée d'incubation de trois mois à $30 \pm 2^\circ\text{C}$. L'évolution des conditions de pH et de Eh de la solution de sol pendant la durée d'incubation est présentée dans la Figure 35. Les concentrations d'arsenic et de fer mises en solution au cours des 84 jours d'incubation sont présentées dans la Figure 36. Le Tableau 28 récapitule les teneurs finales (84 jours) en solution des éléments étudiés, ainsi que les principales caractéristiques chimiques des solutions de sol dans les différents essais.

Pendant les trois mois d'incubation en conditions anaérobies, une légère augmentation du pH a été observée pour tous les essais. En conditions dites « naturelles » (contact avec de l'eau déminéralisée), le pH final de la solution de sol (pH environ de 7,4) est ainsi supérieur d'environ une unité pH à la valeur obtenue lors d'une extraction simple en batch avec de l'eau déminéralisée pendant 48 heures (pH environ de 6,6). En ce qui concerne les essais pour lesquels une source de carbone organique a été ajoutée (glucose ou lactose), le pH final (pH environ de 6,9) est légèrement inférieur à celui obtenu avec les « blancs » (essais sans ajout de sources de carbone organique) (Tableau 28).

Tableau 28 : Teneurs finales en solution des éléments étudiés et principales caractéristiques chimiques des solutions de sol dans les différents essais, après 84 jours de biolixiviation anaérobie (ratio L/S : 10 mL/g, température : 30±2°C, Conc. en mg.L⁻¹ et (% extrait du contenu total initial)).

| | pH | Eh (mV vs. ENH) | As | Fe | SO ₄ ²⁻ |
|------------------------------|------|-----------------|---------------|----------------|-------------------------------|
| Sol/Milieu Nutritif | 7,36 | +300 | 3,70 (0,13) | 0,017 (0,0002) | 1900 |
| Sol/Mil. Nut./Lactose | 6,88 | +41 | 116,59 (4,21) | 56,54 (0,64) | 1832 |
| Sol/Mil. Nut./Glucose | 6,91 | +40 | 125,44 (4,53) | 28,45 (0,32) | 1841 |
| | | | | | |
| Sol/Eau | 7,35 | +270 | 1,83 (0,07) | 0,016 (0,0002) | 1683 |
| Sol/Eau/Glucose | 6,95 | +17 | 118,39 (4,27) | 58,14 (0,65) | 1608 |

La Figure 35B montre également que, pour les blancs sans ajout de sources de carbone, le Eh diminue linéairement au cours du temps pour atteindre une valeur d'environ +300 mV vs. ENH après 84 jours d'incubation (Tableau 28). Au contraire, pour les essais avec ajout d'une source de carbone, une importante diminution du Eh a été observée entre le début (environ +350 mV vs. ENH) et la fin (environ +20 mV vs. ENH) d'incubation. La diminution significative du Eh, avec des valeurs inférieures à +140 mV vs. ENH, a surtout été observée au cours des 7 premiers jours (pour les essais dans lesquels un milieu nutritif a été apporté) et au cours des 28 premiers jours (pour les essais sans apport de milieu nutritif), alors que les conditions de pH sont restées constantes au cours du temps (Figure 35A et Tableau 28).

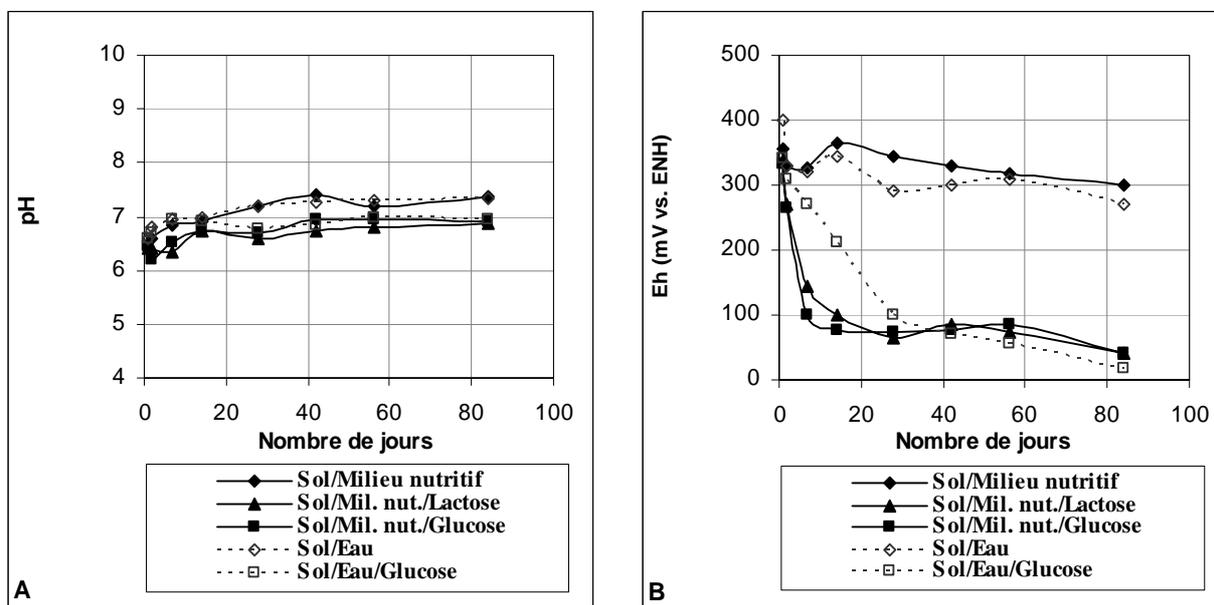


Figure 35 : Evolution des conditions de A) pH, et de B) Eh, de la solution de sol S6 au cours des trois mois d'incubation à 30±2°C en conditions anaérobies.

L'ajout d'un milieu nutritif a permis de stimuler l'activité bactérienne endogène et d'accélérer la diminution du Eh au sein de la solution de sol. Ces conditions réductrices peuvent ainsi permettre la réduction partielle des arsénates en arsénites (Masscheleyn *et al.*,

1991; Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999). L'arséniate possède en effet un potentiel standard d'oxydo-réduction de +139 mV vs. ENH (Stolz & Oremland, 1999).

En ce qui concerne les essais avec ajout d'une source de carbone organique, une importante mobilisation de l'arsenic et du fer est observée après 7 jours d'incubation (essais avec apport d'un milieu nutritif) ou après 28 jours (essais sans apport de milieu nutritif), avec atteinte d'un palier à une concentration d'environ 110 mg.L⁻¹ et 45 mg.L⁻¹, respectivement. Une saturation de la phase liquide explique probablement les concentrations constantes en solution après 7 et 28 jours (Figure 36).

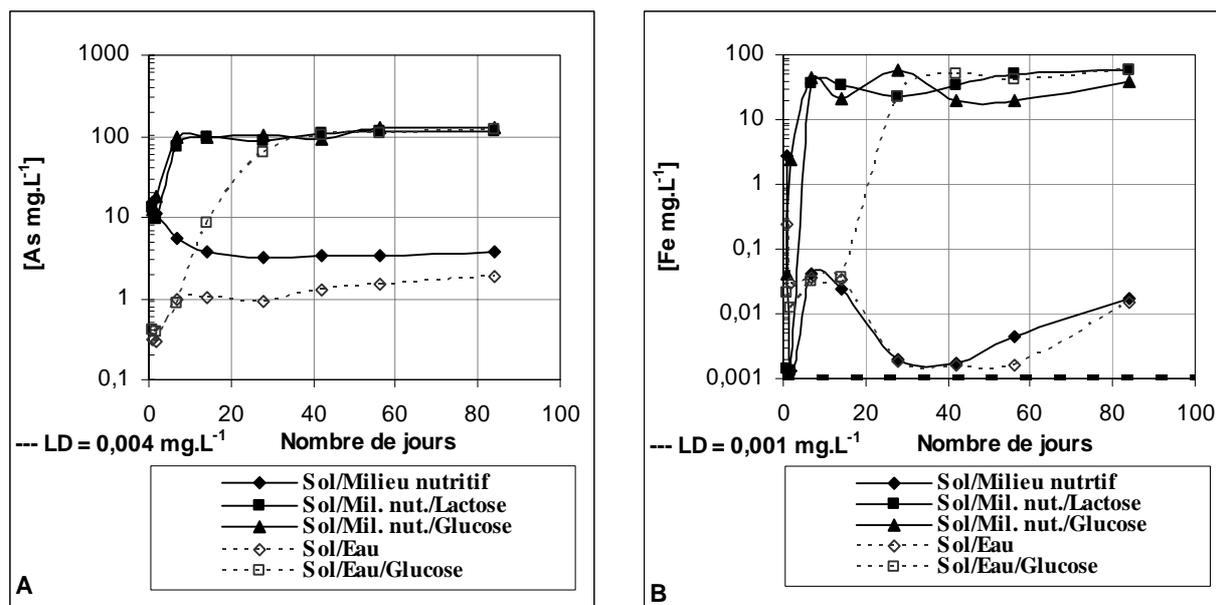


Figure 36 : Concentrations A) de l'arsenic, et B) du fer, en solution au cours des trois mois d'incubation à 30±2°C en conditions anaérobies (LD : Limite de Détection, ratio L/S : 10 mL/g) – Sol S6.

Pour les blancs sans ajout de sources de carbone, les concentrations d'arsenic et de fer sont faibles et relativement constantes (c'est-à-dire, inférieures à 4 mg.L⁻¹ et 0,03 mg.L⁻¹, respectivement) (Figure 36).

Des analyses permettant la spéciation de l'arsenic en solution, par un couplage HPLC-ICP-MS, ont également été réalisées sur tous les essais en fin de période d'incubation (84 jours). Les analyses ont montré que les formes arsénites et arséniate sont toutes les deux présentes en solution. L'arsénite devient prédominant seulement dans les essais pour lesquels une source de carbone organique a été ajoutée. Dans le cas des essais sans ajout de sources de carbone, l'arsenic reste majoritairement présent en solution sous sa forme oxydée initiale As (V).

Pour les essais avec ajout d'une source de carbone organique, l'augmentation de la mobilisation de l'arsenic et du fer s'explique par la respiration de As (V) et de Fe (III) (Lovley, 1993; Cummings *et al.*, 1999; Zobrist *et al.*, 2000). En effet, certains micro-organismes en conditions anaérobies se développent par couplage de l'oxydation de sources de carbone organique à la réduction de l'arséniate en arsénite (Dowdle *et al.*, 1996; Lovley & Coates, 1997; Newman *et al.*, 1997; Stolz & Oremland, 1999; Ahmann, 2001). Les (oxy)hydroxydes de fer peuvent également être facilement dissous par réduction

microbienne qui s'accompagne de la mise en solution des arsénates adsorbés à leur surface (Lovley, 1993; Dowdle *et al.*, 1996; Lovley & Coates, 1997; Ahmann, 2001).

Concernant la source de carbone organique utilisée, aucune différence significative entre le glucose et le lactose n'a été observée dans ces essais. Quant au milieu nutritif, son apport dans les essais semble avoir facilité le développement de la microflore anaérobie.

Les essais ont été menés pendant une durée d'incubation de 84 jours à $30\pm 2^\circ\text{C}$ afin d'appréhender une éventuelle bio-réduction des sulfates du fait du contexte géologique du sol d'études. Les conditions de Eh n'ont pas été assez réductrices au cours des trois mois d'incubation, en atteignant seulement, pour les essais avec ajout d'une source de carbone, une valeur modérément réductrice d'environ +20 mV *vs.* ENH (Tableau 28). De plus, la concentration des sulfates en solution n'a pas évolué au cours de la période d'incubation (concentration constante au cours du temps d'environ 1850 mg.L^{-1} de sulfates pour les essais avec apport d'un milieu nutritif, et 1600 mg.L^{-1} pour les essais sans apport de milieu nutritif) (Tableau 28). Ainsi, comme l'arsenic et le fer sont également restés présents en solution au cours du temps, sans reprécipitation sous forme de sulfures, il peut être conclu que les conditions expérimentales, dans lesquelles ces essais ont été réalisés, n'ont pas permis la sulfato-réduction.

III.4. Conclusion

Malgré les limites inhérentes à ce type de méthode, les résultats des procédures d'extractions séquentielles adaptées à l'arsenic confirment la mobilité potentielle de ce métalloïde présent dans les deux sols d'études. Les quantités totales d'arsenic mobilisées avec ces deux protocoles sont en effet relativement importantes (environ 73 et 66 % de l'arsenic total pour les sols S6 et S6n, respectivement, selon la procédure développée par Matera (2001); et environ 54 et 38 % de l'arsenic total pour les sols S6 et S6n, respectivement, selon la procédure développée par Wenzel *et al.* (2001)). En accord avec les résultats obtenus dans la partie précédente, et comme le confirment les extractions séquentielles et les extractions simples complémentaires au NaOH (1 mol.L⁻¹) et au K₂HPO₄ (0,1 mol.L⁻¹), l'arsenic apparaît ainsi majoritairement adsorbé sur les (oxy)hydroxydes de fer dans les sols d'études. Mais comme l'indiquent d'autres auteurs (Bowell, 1994; Bowell & Bruce, 1995; Savage *et al.*, 2000; Donahue & Hendry, 2003; Matera *et al.*, 2003) et le confirment l'extraction aux phosphates ainsi que la nette diminution des teneurs totales en arsenic entre le sol S6 et S6n du fait d'un vieillissement naturel (vraisemblablement lessivages superficiels par des eaux acides), la stabilisation de l'arsenic par adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer dans les conditions physico-chimiques du sol n'est pas irréversible. De nombreux facteurs tels que des variations des conditions de pH ou de Eh peuvent ainsi être à l'origine d'une remobilisation significative de l'arsenic dans ces sols. L'étude de l'influence de conditions réductrices, induites chimiquement ou biologiquement, a également confirmé l'importance de ces facteurs sur la mobilisation potentielle de l'arsenic présent dans le sol S6.

L'ajout d'ascorbate de sodium a notamment permis d'accroître significativement à la fois la mobilisation de l'arsenic ainsi que celle du fer, malgré les conditions modérément réductrices obtenues au sein de la solution de sol (valeurs de Eh comprises entre 0 et +150 mV *vs.* ENH). Cet effet est apparu plus prononcé en contexte légèrement acide (valeurs de pH aux environs de 6). Cette augmentation de la mobilisation a été attribuée, à une réduction partielle des arsénates en arsénites plus solubles, ainsi qu'à la dissolution réductive des (oxy)hydroxydes de fer, entraînant une importante solubilisation d'ions Fe (II) très solubles accompagnée d'une mise en solution simultanée des arsénates adsorbés. Les conditions très réductrices obtenues avec l'ajout de borohydrure de sodium (valeurs de Eh comprises entre +140 à -500 mV *vs.* ENH) ont également conduit à accroître la mobilisation de l'arsenic. En revanche, comparativement aux conditions obtenues en présence d'ascorbate de sodium, les conditions alcalines et très réductrices induites par l'ajout de borohydrure de sodium ont conduit à un effet moindre sur l'arsenic et aucun effet sur le fer.

Les essais de biolixiviation anaérobie en présence de bactéries endogènes et d'une source de carbone organique ont par ailleurs confirmé l'influence de conditions réductrices induites biologiquement sur la mobilisation potentielle de l'arsenic. L'ajout d'une source de carbone organique dans ces essais a en effet entraîné une mobilisation accrue d'arsenic d'un facteur 28. Cette mobilisation importante peut s'expliquer à la fois par un mécanisme direct de respiration de l'As (V) (réduction dissimilatrice), mais aussi indirectement par celle du Fe (III). En outre, il est intéressant de remarquer que les conditions expérimentales, dans lesquelles ces essais ont été réalisés, n'ont pas permis la mise en place d'une sulfato-

réduction pendant les trois mois d'incubation. La réprécipitation de l'arsenic sous forme d'espèces sulfurées insolubles n'a donc pas été mise en évidence.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de recherche, deux sols (S6 et S6n) prélevés à trois années d'intervalle sur un même site minier aurifère (site d'extraction minière mais également de traitement et de purification des minerais d'or) ont été étudiés. Ces deux sols, qui ne sont pas de véritables sols au sens pédologique du terme, mais plutôt un ensemble de remblais et de résidus miniers mêlés à une terre moyennement fine sablo-argileuse, présentent des teneurs très élevées en arsenic (environ 3 % et 1,5 %, respectivement). Du plomb et du cuivre sont aussi présents dans les deux matrices à des concentrations plus faibles par rapport à celle d'arsenic. Des accompagnateurs géochimiques et minéralogiques de l'arsenic tels que le fer, l'aluminium et le soufre sont également présents à des teneurs importantes.

Les objectifs étaient d'identifier les principales phases porteuses d'arsenic et de déterminer les conditions environnementales bio-physico-chimiques susceptibles de provoquer une mobilisation de ce polluant.

Des tests de lixiviation standards ont été mis en œuvre pour une meilleure compréhension des processus mis en jeu dans la rétention et la mobilisation de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans ces sols. La procédure méthodologique suivie comporte quatre étapes principales (Chatain & Moszkowicz, 2002) :

- fractionnement opérationnel de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols d'études selon une procédure d'extractions séquentielles,
- détermination quantitative des fractions soluble, mobile et mobilisable,
- détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sols étudiés, et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques étudiées,
- étude de la dynamique de mobilisation en contexte non percolant.

Les résultats obtenus ont mis en évidence la faible mobilité de l'arsenic lors d'un contact des échantillons de sol avec l'eau (test de lixiviation NF X31-210, test de percolation en colonne CEN/TC292/WG6, extraction simple en batch, Compact Granular Leach Test), principalement du fait de la stabilité de son immobilisation sur les particules du sol (principalement sur les (oxy)hydroxydes de fer d'après les éléments d'analyses minéralogiques). Un risque de mobilisation à plus ou moins long terme existe toutefois dans des conditions de lixiviation particulières (complexantes ou acido-basiques). Les essais de caractérisation de l'influence du pH ont notamment mis en évidence que, pour ces deux sols à pouvoir tampon relativement faible, la mobilité de l'arsenic augmente fortement dans des conditions très acides et très basiques. Pour les valeurs de pH inférieures à 2, il s'agit vraisemblablement d'un phénomène de dissolution des (oxy)hydroxydes de fer, entraînant une forte libération du fer couplée à une importante mobilisation de l'arsenic lié. Quant aux valeurs de pH supérieures à 12, cette libération d'arsenic correspond principalement à un mécanisme de désorption par compétition des ions OH^- à la surface des (oxy)hydroxydes de fer (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999; Matera, 2001; Clozel *et al.*, 2002).

Cette procédure méthodologique a ensuite été complétée par la mise en œuvre de deux schémas d'extractions séquentielles spécifiques à l'arsenic (Matera, 2001 et Wenzel *et al.*, 2001) et d'extractions simples en batch au NaOH (1 mol.L⁻¹) et au K₂HPO₄ (0,1 mol.L⁻¹),

afin de préciser la nature des mécanismes de fixation de l'arsenic sur les composants des sols.

Les extractions séquentielles spécifiques et les extractions au NaOH (1 mol.L^{-1}) et au K_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) confirment que l'arsenic est majoritairement adsorbé sur les (oxy)hydroxydes de fer dans les sols d'études (respectivement 72 et 52 % de l'arsenic total, présents dans les sols S6 et S6n). L'importante mobilisation d'arsenic observée lors des extractions aux phosphates (mécanisme d'échanges phosphates/arséniates à la surface des (oxy)hydroxydes de fer) ainsi que la nette diminution des teneurs totales en arsenic entre les sols S6 et S6n du fait d'un vieillissement naturel (lessivages superficiels par des eaux acides) soulignent que la stabilisation de l'arsenic par adsorption sur les (oxy)hydroxydes de fer dans les conditions physico-chimiques du sol n'est pas irréversible. De nombreux facteurs, tels que des variations des conditions de pH ou de Eh, peuvent donc être à l'origine d'une remobilisation de l'arsenic dans ces sols.

L'influence du pH a été étudiée précédemment en conditions oxydantes (air ambiant) (Chatain *et al.*, 2003a). Il a donc semblé utile de mettre en œuvre d'autres tests de lixiviation en batch permettant d'appréhender l'influence de conditions réductrices, induites chimiquement (par ajout d'agents chimiques réducteurs) ou biologiquement (par l'activité bactérienne endogène en conditions anaérobies), sur la mobilisation de l'arsenic (Chatain *et al.*, 2003b; 2005a; 2005b).

Les possibilités offertes par des agents chimiques réducteurs (ascorbate de sodium et borohydrure de sodium) d'atteindre différents niveaux de conditions réductrices au sein de la solution de sol ont été évaluées. Si l'utilisation du borohydrure de sodium a eu un effet plus important sur le pH, elle a également permis d'obtenir des conditions beaucoup plus réductrices que dans le cas des essais effectués en présence d'ascorbate de sodium. Ces conditions réductrices ont favorisé la mobilisation de l'arsenic, directement par réduction partielle des As (V) en As (III) plus solubles, et indirectement par dissolution réductive des (oxy)hydroxydes de fer accompagnée d'une mise en solution simultanée des arséniates adsorbés. Toutefois, comparativement aux conditions obtenues en présence d'ascorbate de sodium, les conditions alcalines et très réductrices induites par l'ajout de borohydrure de sodium, ont conduit à un effet moindre sur la mobilisation d'arsenic (hypothèse de réprécipitation de l'arsenic et du fer sous la forme de solides sulfurés du fait du contexte géochimique du site et des conditions obtenues).

Les essais de bio-réduction en conditions anaérobies en présence de bactéries endogènes et d'une source de carbone organique ont par ailleurs confirmé l'influence de conditions réductrices induites biologiquement sur la mobilisation de l'arsenic. L'ajout d'une source de carbone organique dans ces essais a en effet entraîné une mobilisation accrue d'arsenic d'un facteur 28. Cette mobilisation importante peut s'expliquer à la fois par un mécanisme direct de respiration de l'As (V) (réduction dissimilatrice), ainsi que par celle du Fe (III) à la surface des (oxy)hydroxydes entraînant une mobilisation indirecte de l'arsenic initialement adsorbé sur ces composants.

Ainsi, ces travaux de recherche s'inscrivent comme une contribution pour une méthodologie globale d'évaluation des risques environnementaux induits par la présence de polluants inorganiques dans les sols de sites industriels. La connaissance de la spéciation et du comportement des polluants apparaît en effet comme un paramètre majeur de cette évaluation.

Dans le cadre de la gestion des sites pollués, ces travaux contribuent par ailleurs à fournir des informations utiles pour juger de la pertinence des critères relatifs à la caractérisation des « terres traitées ou non traitées » en vue de leur élimination en installation de stockage des déchets. En effet, au regard de la faible mobilité de l'arsenic observée lors du test de lixiviation (NF X31-210) et du test de percolation en colonne (CEN/TC292/WG6), une mise en décharge de classe III est pratiquement préconisée sans traitement préalable. D'où la nécessité de déterminer les conditions qui risquent cependant de mobiliser les polluants, pour juger d'une part du besoin de traiter le site pollué et d'autre part d'envisager les conditions de stockage les mieux adaptées si une élimination des terres est envisagée.

Références Bibliographiques

A

- ADEME.** Traitabilité des sols pollués - Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances – Version test. Angers, France : ADEME Editions, 2003, 578p.
- ADRIANO D. C.** Trace elements in the terrestrial environment. New-York, NY : Springer-Verlag, 1986, 533p.
- AFNOR.** Déchets – Essais de lixiviation. NF X31-210. Paris, France : AFNOR, 1992, 13p.
- AFNOR.** Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau - Méthode gravimétrique. NF ISO 11465 - Indice de classement: X31-102. Paris, France : AFNOR, 1994a, 12p.
- AFNOR.** Qualité du sol - Détermination du pH. NF ISO 10390 - Indice de classement: X31-117. Paris, France : AFNOR, 1994b, 12p.
- AFNOR.** Qualité du sol - Détermination de la conductivité électrique spécifique. NF ISO 11265 - Indice de classement : X31-113. Paris, France : AFNOR, 1995a, 8p.
- AFNOR.** Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire). NF ISO 10694 - Indice de classement : X31-409. Paris, France : AFNOR, 1995b, 12p.
- AFNOR.** Qualité de l'eau – Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 2 : dosage des ions bromure, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate et sulfate dans les eaux usées. NF EN ISO 10304-2. Paris, France : AFNOR, 1996a, 28p.
- AFNOR.** Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide. NF X31-147. Paris, France : AFNOR, 1996b, 19p.
- AFNOR.** Qualité du sol - Détermination de la teneur totale en azote par combustion sèche ("analyse élémentaire"). NF ISO 13878 - Indice de classement : X31-418. Paris, France : AFNOR, 1998a, 12p.
- AFNOR.** Water quality - Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic electron spectroscopy. NF EN ISO 11885 - Indice de classement : NF T90-136. Paris, France : AFNOR, 1998b, 18p.
- AFNOR.** Qualité du sol - Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette. NF X31-107. Paris, France : AFNOR, 2003, 20p.
- AHMANN D., ROBERTS A. L., KRUMHOLZ L. R., et al.** Microbe grows by reducing arsenic. *Nature*, 1994, vol. 351, p. 750.
- AHMANN D., KRUMHOLZ L. R., HEMOND H. F. et al.** Microbial Mobilization of Arsenic from Sediments of the Aberjona Watershed. *Environ Sci Technol*, 1997, vol. 31, pp. 2923-2930.
- AHMANN D.** Impact of Microorganisms on Arsenic Geochemistry. **In** : U.S. EPA Workshop on Managing Arsenic Risks to the Environment: Characterization of Waste, Chemistry, and Treatment and Disposal, 2001, Denver, CO [**en ligne**]. Disponible sur : <<http://www.epa.gov/ttnrmrl/0898/arsenictech.htm>> (consulté le 28.06.2003).
- ALAM M. G. M., TOKUNAGA S., MAEKAWA T.** Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate. *Chemosphere*, 2001, vol. 43, pp. 1035-1041.
- ALLOWAY B. J.** Soil processes and the behavior of heavy metals. **In**: B. J. Alloway (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. New York, NY.: Blackie Academic and Professional Publication, 1995, 368p

AMORAVAIN C. Mise au point d'un test de lixiviation pour l'évaluation de la mobilité des polluants inorganiques contenus dans un matériau granulaire: rapport de stage de DEA. DEA Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. Lyon, France : INSA de Lyon, 2000, 63p.

APOSHIAN H. V., GURZAU E. S., LE X. C. et al. Occurrence of monomethylarsonous acid in urine of humans exposed to inorganic acid. *Chem Res Toxicol*, 2000, vol. 13, pp. 693-697.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Method For Moisture-Density Relations of Soils and Soil-Aggregate Mixtures Using 10 lb. Rammer and 18 in Drop. D 1557. Philadelphia, PA : American Society for Testing and Materials, 1978.

AZCUE J. M., NRIAGU J. O. Arsenic: Historical Perspectives. **In** : J. O. Nriagu (Ed.), *Arsenic in the Environment - Part I: Cycling and Characterization*. New York, NY : John Willey & Sons Inc., 1994, pp. 1-6.

AZCUE J. M., NRIAGU J. O. Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, vol. 52, pp. 81-89.

B

BAATH E. Measurement of heavy metal tolerance of soil bacteria using thymidine incorporation into bacteria extracted after homogenization-centrifugation. *Soil Biology and Biochemistry*, 1992, vol. 24, pp. 1167-1172.

BACKER D. E., CHESNIN L. Chemical monitoring of soils for environment quality and animal and human health. *Adv Agron*, 1975, vol. 27, pp. 305-374.

BACKER D. E., SENFT J. P. Copper. **In**: B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils*. New York, NY: Blackie Academic and Professionnal. 1995, pp. 179-205.

BAIZE D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, France : INRA Pub., 1997, 408p.

BAIZE D. Guide des analyses courantes en pédologie. Paris, France : INRA Pub., 1988, 172p.

BANWART S., DAVIES S., STUMM W. The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite (α -Fe₂O₃) by ascorbate. *Colloids and Surfaces*, 1989, vol. 39, pp. 303-309.

BARBIER J. Occurrences naturelles de l'arsenic en France: roches, sols, milieux associés. *Les Techniques de l'industrie minière*, 2001, vol. 11, pp. 51-66.

BARCELONA J. M., HOLM T. R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids. *Environ Sci Technol*, 1991, vol. 25, pp. 1565-1572.

BARNA R. Etude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. Lyon, France : INSA de Lyon, 1994, 211p.

BARRIUSO E., ANDREUX F., PORTAL J. Quantification des Acides Humiques et Fulviques d'un Sol Acide de Montagne. *Discussion Méthodologique. Sciences du Sol*, 1985, vol. 23, pp. 23-25.

- BAYARD R., DESJARDIN V., GOURDON R.** Bio-lixiviation et Bio-immobilisation des Métaux Lourds dans les Sols. Contrat ADEME N°9874034, Essais de Traitement de sol, Villeurbanne, France : LAEPSI - INSA de Lyon, 2002, 159p.
- BERMOND A.** Thermodynamics applied to the study of the limits of the sequential procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environ Sci Technol*, 1992, vol. 13, pp. 1175-1179.
- BERMOND A.** Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans le sol. In : Club CRIN Environnement et Ministère de l'Environnement (Ed.), Spéciation des métaux dans les sols. Paris, France: ECRIN, 1999, pp. 73-95.
- BERNARD A. M.** Effects of heavy metals in the environment on human health. In : Contaminated soils - 3rd International Conference on the biochemistry of trace elements. Paris, France : INRA, 1997, pp. 21-34. (Les Colloques)
- BERTHELIN J., LEYVA, C., TOUTAIN F.** Biologie des sols : Rôle des organismes dans l'altération et l'humification. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol. Tome II. Paris, France: Masson, 1994, pp. 143-237.
- BHUMBA D. K., KEEFER R. F.** Arsenic Mobilization and Bioavailability in Soils. In: J. O. Nriagu (Ed.), Arsenic in the Environment - Part I: Cycling and Characterization. New York, NY: John Willey & Sons, Inc., 1994, pp. 51-82.
- BISSON M., FRIMMEL F. H.** Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochim Hydrobiol*, 2003, vol. 31, pp. 9-18.
- BISSON M.** Toxicologie de l'arsenic. In : Journée technique : Arsenic. Pau, France : APESA, 2002, pp. 11-12.
- BLANC A.** Analyse du cycle de vie des filières de traitement des sites industriels pollués. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. Lyon, France : INSA de Lyon, 1999, 209p.
- BLANCHARD C., MOSZKOWICZ P.** Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Rapport RECORD 98-0505/1A, Villeurbanne, France : Association RE.CO.RD., 1999, 117p.
- BLANCHARD C.** Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. Lyon, France : INSA de Lyon, 2000, 301p.
- BLAZY P., JDID E. A.** Métallurgie extractive - Pyrométallurgie. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, 1998, vol. M2231, 28p.
- BOMBACH G., PIERRA A., KLEMM W.** Arsenic in contaminated soil and river sediment. *Fresenius J Anal Chem*, 1994, vol. 350, pp. 49-53.
- BONNEAU M., SOUCHIER B.** Pédologie : Constituants et propriétés du sol. Tome II. 2nd Ed. Paris, France: Masson, 1994, 479p.
- BONNOT R., HULOT C., LEVEQUE S.** Méthode de calcul des valeurs de constat d'impact dans les sols. Rapport : INERIS DRC-01-2587/DESP-R01. INERIS, Direction des risques chroniques - Ministère de l'Environnement et du Développement Durable, 2001, 54p.
- BOSECKER K.** Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 1997, vol. 20, pp. 591-604.
- BOURG A. C. M.** Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. In : W. Salmons and U. Forstener (Eds.), Chemistry and biology of solid waste. New York, NY: Springer Verlag, 1988, pp. 3-30.

- BOURG A. C. M., LOCH J. P. G.** Mobilization of Heavy Metals as affected by pH and Redox Conditions. In : E. W. Salomons and B. Stigliani (Ed.), Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-linear Responses. Berlin, Germany: Springer Verlag, 1996, pp. 87-101.
- 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. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc, 1998, 440p.
- BOWELL R. J.** Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. Applied Geochemistry, 1994, vol. 9, pp. 279-286.
- BOWELL R. J., BRUCE I.** Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. Applied Geochemistry, 1995, vol. 10, pp. 237-250.
- BRGM.** Gestion des sites (potentiellement) pollués - Evaluation Simplifiée des Risques, Version 2. Orléans, France : Editions du BRGM, 2000a.
- BRGM.** Gestion des sites (potentiellement) pollués - Evaluation Détaillée des Risques. Orléans, France : Editions du BRGM, 2000b.
- BROOKINS D. G.** Eh-pH Diagrams for geochemistry. Berlin, Germany : Springer-Verlag, 1988, 176p.
- BROWN M., LESTER J.** Metal removal in activated sludge: role of bacterial extracellular polymer. Water Research , 1979, vol. 13, pp. 817-837.
- BRÜMMER G. W., GERTH J., HERMS U.** Heavy metal species, mobility and availability in soils. Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde, 1986, vol. 149, pp. 382-398.

C

- CARBONELL-BARRACHINA A., JUGSUJINDA A., DELAUNE R. D., et al.** The influence of redox chemistry and pH on chemically active forms of arsenic in sewage sludge-amended soil. Environment International, 1999, vol. 25, pp. 613-618.
- CAUSSY D.** Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, vol. 56, pp. 164-173.
- CEN.** Basic characterization tests for leaching behaviour - Upflow percolation test - Draft European pre standard n°138 CEN/TC292/WG6. Delft, Netherlands : NNI, 1998a, 16 p.
- CEN.** Qualité de l'eau - Evaluation de la biodégradation anaérobie "ultime" des composés organiques dans les boues de digesteurs - Méthode par mesurage de la production de biogaz. EN ISO 11734:1998 F. Bruxelles, Belgium : CEN, 1998b, 14p.
- CHATAIN V., MOSZKOWICZ P.** Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques présents dans les sols pollués - 2ème phase – Rapport RECORD 00-505/2A, Villeurbanne, France : Association RE.CO.RD., 2002, 62p.
- CHATAIN V., SANCHEZ F., BAYARD R., et al.** Arsenic behavior in mining soil. J Phys IV, 2003a, vol. 107, pp. 289-292.
- CHATAIN V., BAYARD R., SANCHEZ F., et al.** Biochemical leaching of arsenic in a mining soil under anaerobic conditions. In : Proc. of the 2nd European Bioremediation Conference. Chania, Crete, Greece : 2003b, pp 308-311.
- CHATAIN V., BAYARD R., SANCHEZ F., et al.** Effect of indigenous bacterial activity on arsenic mobilization under anaerobic conditions. Environ Int, 2005a, vol. 31, pp. 221-226.

- CHATAIN V., SANCHEZ F., BAYARD R., et al.** Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil. *J Hazard Mater*, 2005b (sous presse).
- CLOZEL B., BATTAGLIA F., CONIL P., et al.** Traitabilité par des méthodes physiques, chimiques et biologiques de sols contaminés - Rapport final. Rapport BRGM/RP-52065-FR, Orléans, France : BRGM Editions, 2002, 357p.
- CONIL P., CLOZEL B.** Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé : une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. **In** : Club CRIN Environnement et Ministère de l'Environnement (Ed.), Spéciation des métaux dans les sols. Paris, France: ECRIN, 1999, pp. 41-55.
- COSTE B.** L'arsenic dans le secteur industrielle: le secteur minier. **In** : Journée technique : Arsenic. Pau, France : APESA, 2002, pp. 25-28.
- COUILLARD D., ZHU S.** Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge for agricultural application. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1992, vol. 63, pp. 67-80.
- CRANK J.** *The Mathematics of Diffusion*. 2nd Ed. Oxford, UK : Oxford University Press, 1980, 424p.
- CRINE M.** Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Tribune de l'eau*, 1993, vol. 561, pp. 3-19.
- CUMMINGS D. E., CACCAVO F., FENDORF S., et al.** Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe (III)-reducing bacterium *Shewanella* sp. BrY. *Environ Sci Tech*, 1999, vol. 33, pp. 723-729.

D

- DARMENDRAIL D.** Diagnostic initial - Évaluation simplifiée des risques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement*, 2001, vol. G 2 590, 6p.
- CLOZEL B., BATTAGLIA F., CONIL P., et al.** Traitabilité par des méthodes physiques, chimiques et biologiques de sols contaminés - Rapport final. Rapport BRGM/RP-52065-FR, Orléans, France : BRGM Editions, 2002, 357p.
- DAUS B., WEIB H., WENNRICH R.** Arsenic speciation in iron hydroxyde precipitates. *Talanta*, 1998, vol. 46, pp. 867-873.
- DAVRANCHE M., BOLLINGER J. C.** Release of Metals from Iron Oxyhydroxides under Reductive Conditions: Effect of Metal/Solid Interactions. *Journal of colloid and interface science*, 2000a, vol. 232, pp. 165-173.
- DAVRANCHE M., BOLLINGER J. C.** Heavy Metals Desorption from Synthesized and Natural Iron and Manganese Oxyhydroxides: Effect of Reductive Conditions. *Journal of colloid and interface science*, 2000b, vol. 227, pp. 531-539.
- DAVRANCHE M., BOLLINGER J. C.** A Desorption-Dissolution Model for Metal Release from Polluted Soil under Reductive Conditions. *J Environ Qual*, 2001, vol. 30, pp. 1581-1586.
- 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 and Stabilization of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, 2nd Volume, ASTM STP 1123. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1992, pp. 149-170.
- DE MARSILY G.** *Hydrologie quantitative*. Paris, France : Masson, 1981, 215p.

- DEJOU J., GUYOT J., ROBERT M.** Evolution superficielle des roches cristallines et cristallophylliennes dans les régions tempérées. Paris, France : INRA, 1977, 464p.
- DENG Y.** Effect of pH on the Reductive Dissolution Rates of Iron(III) Hydroxide by Ascorbate. *Langmuir*, 1997, vol. 13, pp. 1835-1839.
- DOELMAN P., JANSEN E., MICHELS M., et al.** Effects of heavy metals in soil on microbial diversity and activity as shown by the sensitivity-resistance index, an ecologically relevant parameter. *Biology and Fertility of Soils*, 1994, vol. 17, pp. 177-184.
- DOMERGUE F. L., VEDY J. C.** Mobility of Heavy Metals in Soil Profiles. *Intern J Environ Anal Chem*, 1992, vol. 46, pp. 13-23.
- DONAHUE R., HENDRY M. J.** Geochemistry of arsenic in uranium mine mill tailings, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, 2003, vol. 18, pp. 1733-1750.
- DOWDLE P. R., LAVERMAN A. M., OREMLAND R. S.** Bacterial Dissimilatory Reduction of Arsenic (V) to Arsenic (III) in Anoxic Sediments. *Appl Environ Microbiol*, 1996, vol. 62, pp. 1664-1669.
- DUCHAUFOR P.** Abrégé de pédologie : Sol, Végétation, Environnement. 5^{ème} Ed. Paris, France : Masson, SA, 1997, 291p.
- DUONG V. L.** Evaluation du risque potentiel sur l'environnement lors de la réhabilitation d'un site pollué. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. Saint-Étienne, France : ENS des Mines de Saint-Étienne & INSA de Lyon, 1998, 315p.

E

- EHRlich H. L.** Geomicrobiology. 3rd Ed. New York, NY : Marcel Dekker Inc., 1996, 719p.
- ELLIOTT H. A., SHASTRI N. L.** Extractive Decontamination of Metal-Polluted Soils Using Oxalate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1999, vol. 110, pp. 335-346.
- ESPIAU P.** Le complexe absorbant. **In** : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), *Pédologie*, tome II, Constituants et Propriétés du Sol. Paris, France: Masson, 1994, pp. 489-510
- EVANS J. L.** Chemistry of metal retention by soil. *Environ Sci Technol*, 1989, vol. 23, pp. 1046-1056.

F

- FELLER C., BURTIN G., GÉRARD B., et al.** Utilisation des résines sodiques et des ultrasons dans le fractionnement granulométrique de la matière organique des sols. Intérêts et limites. *Science du sol*, 1991, vol. 29, p. 77-93.
- FENGXIANG X. H., SU Y., MONTS D. L., et al.** Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. *Naturwissenschaften*, 2003, vol. 90, pp. 395-401.
- FROST R. R., GRIFFIN, R. A.** Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clays minerals. *Soil Sci Soc Am J*, 1977, vol. 41, pp. 53-57.

G

GADD, G. M. Metals and microorganisms: a problem of definition. *FEMS Microbiol Lett*, 1992, vol. 79, pp. 197-203.

GAO Y., MUCCI A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65, pp. 2361-2378.

GARRABRANTS A. C. Development and application of fundamental leaching property protocols for evaluating inorganic release from wastes and soils. *Chemical and Biochemical Engineering Final report*. New Brunswick, NJ: Rutgers, The State University of New Jersey, 1998.

GARRABRANTS A. C., KOSSON D. S. Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *Waste Management*, 2000, vol. 20, pp. 155-165.

GLEYZES C. Conditions de solubilisation et mise au point de schémas de caractérisation chimique de métaux et d'arsenic dans le sols de sites industriels et miniers. Thèse Chimie et Microbiologie de l'Eau. Pau, France : Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1999, 201p.

GLEYZES C., TELLIER S., SABRIER R., et al. Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions. *Environmental Technology*, 2001, vol. 22, pp. 27-39.

GLEYZES C., TELLIER S., ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, vol. 21, pp. 451-467.

GOLDBERG S., GLAUBIG R. A. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, vol. 52, pp. 1297-1300.

GORBY, M. S. Arsenic in human medicine. **In** : J. O. Nriagu (Ed.), *Arsenic in the environment*. Part II. Human health and ecosystem effects. New-York: Wiley, 1994, pp. 1-16.

GOURDON R., FUNTOWICZ N. Kinetic model of elemental sulfur oxidation by *Thiobacillus thiooxidans* in batch slurry reactors, Effect of surface characteristics and suspended solid concentration. *Bioprocess Eng*, 1998, vol. 28, pp. 241-249.

GRUEBEL K. A., DAVIS J. A., LECKIE J. O. The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, vol. 52, pp. 390-397.

GULENS J., CHAMP D. R., JACKSON R. E. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. *Amer Chem Soc Symp Ser*, 1979, pp. 81-95.

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. *Sci Total Environ*, 1996, vol. 178, pp. 11-20.

GUSTAFSSON J. P., TIN N. T. Arsenic and selenium in some Vietnamese acid sulfate soils. *Sci Total Environ*, 1994, vol. 151, pp. 153-158.

H

HÉBRARD-LABIT C. Influence du compartiment bactérien sur les transferts du zinc en milieu poreux non saturé - Expériences et modélisation. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. Lyon, France : INSA de Lyon, 1999, 307p.

HERBILLON A. J. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. *In* : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol. Tome II. Paris, France: Masson, 1994, pp. 17-45.

HERON G., CHRISTENSEN T. H., TJELL J. C. Oxidation Capacity of Aquifer Sediments. *Environmental Science & Technology*, 1994, vol. 28, pp. 153-158.

HERON G., CROUZET C., BOURG A. C., et al. Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques. *Environ Sci Technol*, 1994, vol. 28, pp. 1698-1705.

HUTCHINS S. D., DAVIDSON M. S., BRIERLEY J. A., et al. Microorganisms in reclamation of metals. *Ann Rev Microbiol*, 1986, vol. 40, pp. 311-336.

I

ILYALETDINOV A. N., ABDRAHITOVA S. A. Autotrophic oxidation of arsenic by a culture of *Pseudomonas arsenotoxidans*. *Mikrobiologiya*, 1981, vol. 50, pp. 197-204.

J

JACOTOT B., LE PARCO J. C. Nutrition, alimentation. Deuxième édition. Paris, France: Masson, 1999, 311p.

JAIN A., RAVEN K. P., LOEPPERT R. H. Arsenite and arsenate desorption on ferrihydrite : surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ Sci Technol*, 1999, vol. 33, pp. 1179-1184.

JAIN C. K., ALI I. Arsenic : Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res*, 2000, vol. 34, pp. 4304-4312.

JIANMING L., DREISINGER D. B., COOPER W. C. Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy*, 1997, vol. 45, pp. 305-322.

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 naturelle en plomb. Thèse Géochimie Fondamentale et Appliquée. Paris, France : Université Denis Diderot Paris VII, 1998, 243p.

JUSTE C. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du sol*, 1988, vol. 26, pp. 103-112.

K

KAVANAGH P. J., FARAGO M. E., THORNTON I., et al. Biavailability of arsenic in soil and mine wastes of the Tammar valley, SW England. *Chem Spec and Biavail*, 1997, vol. 9, pp. 77-81.

KHEBIOAN C., BAUER C. F. Accuracy of selective extraction procedure for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal Chem*, 1987, vol. 59, pp. 1417-1423.

KO I., KIM J. Y., KIM K. Y. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, vol. 234, pp. 43-50.

KOSKINEN W., HARPER S. The retention Process: Mechanisms. **In**: H. Cheng (Ed.), *Pesticides in the soil environment: Processes, Impacts & Modeling*. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America Inc., 1990, pp. 51-77.

KOSSON D. S., VAN DER SLOOT H. A., EIGHMY T. T. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J Hazard Mater*, 1996, vol. 47, 43-75.

KOSSON D. S., VAN DER SLOOT H. A., SANCHEZ, F, et al. An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials. *Environmental Engineering Science*, 2002, vol. 19, pp. 159-204.

L

LAPERCHE V., BODÉANAN F., DICTOR M. C., et al. Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués. Rapport BRGM/RP-52066-FR, Orléans, France : BRGM Editions, 2003, 91p.

LARSEN O., POSTMA D. Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001 vol. 65, pp. 1367-1379.

LE HÉCHO I. Bio-géochimie de l'arsenic. **In** : Journée technique : Arsenic. Pau, France : APESA, 2002, pp. 1-6.

LEBLANC M., PERSONNE C. Arsenic et bactéries. **In** : Journée technique : Arsenic. Pau, France : APESA, 2002, pp. 7-10.

LEBOURG A., STERCKEMAN T., CIESELSKI H., et al. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 1996, vol. 16, pp. 201-215.

LECOMTE P. Les sites pollués - Traitement des sols et des eaux souterraines. 2nd Ed. Paris, France: Technique & Documentation, 1998, 204p.

LEDIN M., PEDERSEN K. The environmental impact of mine wastes -- Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, 1996, vol. 41, pp. 67-108.

LEMIÈRE B., SEGUIN J. J., LE GUERN C., et al. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et la nappe - Applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau. Documents du BRGM 300, Orléans, France: BRGM Editions, 2001, 119p.

LOVLEY D. R. Dissimilatory metal reduction. *Annu Rev Microbiol*, 1993, vol. 47, pp. 263-290.

LOVLEY D. R., COATES J. D. Bioremediation of metal contamination. *Current Opinion in Biotechnology*, 1997, vol. 8, pp. 285-289.

M

MACY J. M., NUNAN K., HAGEN K. D., et al. *Chrisiogenes arsenatis*, gen. nov., sp. nov., a new arsenate-respiring bacterium isolated from gold mine wastewater. *Int J Syst Microbiol*, 1996, vol. 46, pp. 1153-1157.

MANNING B. A., GOLDBERG S. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environ Sci Technol*, 1997, vol. 31, pp. 2005-2011.

MARTELL A. E., SMITH R. M., MOTEKAITIS R. J. NIST critically selected stability constants of metal complexes, version 6.0. Gaithersburg, MD: NIST, 2001.

MASS M. J., TENNANT A., ROOP B. C. et al. Methylated trivalent arsenic species are genotoxic. *Chem Res Toxicol.*, 2001, vol. 14, pp. 355-361.

MASSCHELEYN P. H., DELAUNE R. D., PATRICK W. H. Jr. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ Sci Technol*, 1991, vol. 25, pp. 1414-1419.

MATERA V. Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans des sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse Chimie et Microbiologie de l'Eau. Pau, France : Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2001, 273p.

MATERA V., LE HÉCHO I., LABOUDIGUE A., et al. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ Pollut*, 2003, vol. 126, pp. 51-64.

McGEEHAN S. L., NAYLOR D. V. Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, vol. 58, pp. 337-342.

McGRATH S. P., CHAUDRI A. M., GILLER K. Long-term effects of metal in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology*, 1995, vol. 14, pp. 94-104.

McLAREN R. G., NAIDU R., SMITH J., et al. Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip. *J Environ Qual*, 1998, vol. 27, pp. 348-354.

MICHEL, R. Métallurgie de l'or. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, 1985, vol. M2384, 7p.

MILLER W. P., MARTENS D. C., ZELAZNY L. W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1986, vol. 50, pp. 598-601.

M.A.T.E. Classeur « Gestion des sites (potentiellement) pollués ». Version 2, Orléans, France : éditions du BRGM, 2000.

M.A.T.E. Annexe 5C du 9 décembre 2002 : Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols. **In** : Gestion des sites (potentiellement) pollués, Version 2. Orléans, France : éditions du BRGM, 2002, 13p.

MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENT. Circular on intervention values for soil remediation. DBO/07/49.40.13. Netherlands, 1994.

MOORE J. N., FICKLIN W. H., JOHNS C. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ Sci Technol*, 1988, vol. 22, pp. 432-437.

MORIARTY F. *Ecotoxicology : The Study of Pollutants in Ecosystems*. 3rd Ed. New York, NY : Academic Press Inc, 1999, 350p.

N

- NEUZIL E.** Les oligo-éléments chez l'animal : de l'atomistique à la physiologie. C. R. Acad. Agric. Fr., 1990, vol. 76, pp. 61-78.
- NEWMAN D. K., KENNEDY E. K., COATES J. D., et al.** Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum*, sp. nov. Archives of Microbiology, 1997, vol. 168, pp. 380-388.
- NIEBOER E., RICHARDSON D.** The remplacement of the descript term "Heavy Metals" with biologically and chemically significant classification of metal ions. Environmental Pollution, 1980, vol. 1, pp. 3-26.
- NNI.** Leaching characteristics of soil, construction materials and wastes - leaching tests - determination of the availability of inorganic constituents for leaching from construction materials and waste materials. NEN 7341. Delft, Netherlands : NNI, 1994.
- NNI.** Leaching characteristics of soil, construction materials and wastes - leaching tests - compacted granular leach test of inorganic constituents. NNI (Dutch Standardization Institute). NEN 7347. Delft, Netherlands : NNI, 1997.
- NOVOZAMSKI I., LEXMOND T. M., HOUBA V. J. G.** A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. Inter J Environ Anal Chem, 1993, vol. 51, pp. 47-58.
- NRIAGU J. O., AZCUE J. M.** Environmental sources of arsenic in food. Adv Environ Sci Technol, 1990, vol. 23, pp. 103-127.

O

- O'NEILL P.** Arsenic. In : B. J. Alloway (Ed.), Heavy metals in soils. London, UK: Blackie Academic and Professionnal, 1995, pp. 105-121.
- ONKEN B. M., HOSSNER L. R.** Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. J Environ Qual, 1995, vol. 24, pp. 373-381.
- OSCARSON D. W., HUANG P. M., DEFOSSE C., et al.** Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environment. Nature, 1981, vol. 191, pp. 50-51.

P

- PANTSAR-KALLIO M., MANNINEN P. K. G.** Specification of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. Sci Total Environ, 1997, vol. 204, pp.193-200.
- PAPASSIOPI N., TAMBOURIS S., KONTOPOULOS A.** Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA Leaching. Water, Air, & Soil Pollution, 1999, vol. 109, pp. 1-15.
- PASCAL P.** Arsenic, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, France : Masson, 1958, 274p.
- PEARSON R. G.** Physical and inorganic chemistry : hard and soft acids and bases. J of Am Chem Soc, 1963, vol. 85, pp. 3533-3539.
- PEDRO G.** Les minéraux argileux. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol. Tome II. Paris, France: Masson, 1994, pp. 47-63.

PETERS R. W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, vol. 66, pp. 151-210.

PHILLIPS S. E., TAYLOR M. L. Oxidation of arsenite to arseniate by *Alcaligenes faecalis*. *Applied Environmental Microbiology*, 1976, vol. 32, pp. 392-399.

PIERCE M. L., MOORE C. B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res*, 1982, vol. 16, pp. 1247-1253.

POSTMA D. The reactivity of iron oxides in sediments: a kinetic approach. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993, vol. 57, pp. 5027-5034.

Q

QUEVAUVILLER P. Requirements for production and use of certified reference materials for speciation analysis: a European Commission perspective. *Spectrochim Acta Part B*, 1994, vol. 53, pp. 1261-1279.

QUEVAUVILLER P., RAURET G., LOPEZ-SANCHEZ J. F., et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three step sequential extraction procedure. *Sci Total Environ*, 1998, vol. 205, pp. 223-234.

R

RAKSASTAYA M., LANGDOM A. G., KIM N. D. Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica Chimica Acta*, 1996, vol. 332, pp. 1-14.

RAMADE F. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'environnement. Paris, France : EdiScience, 1993, 822p.

RAZAFINDRATANDRA Y., SÉVÊQUE J. L. Sites pollués et potentiellement pollués. Identification et contrôle juridique et technique. Paris, France : Victoires Editions, 1998, 256p.

REDMAN A. D., MACALADY D. L., AHMANN D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ Sci Technol*, 2002, vol. 36, pp. 2889-2896.

RIVIÈRE J. L. Evaluation du risque écologique des sols pollués. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc, 1998, 230p.

RODIER J. L'analyse de l'eau - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Paris, France : Dunod, 1996, 1432p.

ROUILLER J., SOUCHIER B., BRUCKERT S., et al. Méthodes d'analyses des sols. **In** : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), *Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol*. Tome II. Paris, France: Masson, 1994, pp. 619-652.

S

SADIQ M. Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. *Water Air Soil Pollut*, 1997, vol. 93, pp. 117-136.

SALOMONS W., FORSTENER U., MADER P. Heavy Metals: problems and solutions. Berlin, Germany : Springer-Verlag, 1995, 430p.

- SANCHEZ F.** Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles: Application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. Lyon, France : INSA de Lyon, 1996, 269p.
- SAVAGE K. S., TINGLE T. N., O'DAY P. A., et al.** Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry*, 2000, vol. 15, pp. 1219-1244.
- SCHINDLER P. W., LIECHTI P., WESTALL J. C.** Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 1987, vol. 35, pp. 219-230.
- SCHLEGEL H. G.** General microbiology. 7th Ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1993, 673p.
- SHUMAN L. M.** Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci*, 1985, vol. 140, pp. 11-22.
- SIGG L., BEHRA P., STUMM W.** Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Paris, France: Dunod, 2000, 567p.
- SMEDLEY P. L., KINNIBURGH D. G.** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, pp. 517-568.
- SMITH E., NAIDU R., ALSTON A. M.** Arsenic in the soil environment: a review. *Adv Agron*, 1998, vol. 64, pp. 149-195.
- SPOSITO G.** The chemistry of soils. Oxford, UK : Oxford University Press, 1989, 277p.
- STOLZ J. F., BASU P., OREMLAND R. S.** Microbial transformation of elements: the case of arsenic and selenium. *Int Microbiol*, 2002, vol. 5, pp. 201-207.
- STOLZ J. F., OREMLAND R. S.** Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiol Rev*, 1999, vol. 23, pp. 615-627.
- STUMM W., SULZBERGER B.** The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1992, vol. 56, pp. 3233-3257.
- STUMM W., MORGAN J. J.** Aquatic Chemistry. 3rd Ed. New-York, NY: Wiley-Interscience, 1996, 1040p.
- SUN B., ZHAO F. J., LOMBI E., MCGRATH S. P.** Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ Pollut*, 2001, vol. 113, pp. 111-120.
- SUTER D., BANWART S., STUMM W.** Dissolution of hydrous iron(III) oxides by reductive mechanisms. *Langmuir*, 1991, vol. 7, pp. 809-813.

T

- TAKEMATSU T., KAWASHIMA M., KOYAMA M.** The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Res*, 1985, vol. 19, pp. 1029-1032.
- TAMAKI S., FRANKENBERGER W. T. Jr.** Environmental biochemistry of arsenic. *Rev Environ Contam Toxicol*, 1992, vol. 124, pp. 79-110.
- TANDY S., BOSSART K., MUELLER R., et al.** Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents. *Environ Sci Technol*, 2004, vol. 38, pp. 937-944.
- TEMPLETON D. M., ARIESE F., CORNELIS R., et al.** Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl Chem*, 2000, vol. 72, pp. 1453-1470.

THANABALASINGAM P., PICKERING W. F. Arsenic sorption by humic acids. Environ Pollut, 1986, vol. 12, pp. 233-246.

U

US EPA. Manufacturers to Use New Wood Preservatives, Replacing Most Residential Uses of CCA [en ligne]. 2002. Disponible sur : <http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/cca_transition.htm> (consulté le 29.12.2003).

URE A. M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. The Science of The Total Environment, 1996, vol. 178, pp. 3-10.

URE A., QUEVAUVILLER P., MUNTAU H., et al. Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. Report EUR 14763 EN. Brussels, Belgium : CEC, 1993.

V

VAN HERREWEGHE S., SWENNEN R., VANDECASTEELE C., et al. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. Environ Pollut, 2003, vol. 122, pp. 323-342.

VENDITTI D. Sols industriels contaminés par les métaux : caractérisation biogéochimique, approche biomoléculaire de la diversité microbienne et faisabilité d'un traitement de dépollution. Thèse GéoMicrobiologie. Nancy, France : Université Henri Poincaré Nancy I, 1998, 328p.

VOIGT D. E., BRANTLEY S. L., HENNET R. J. C. Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. Applied Geochemistry, 1996, vol. 11, pp. 633-643.

W

WANG F., CHEN J., CHEN J., et al. Surface properties of natural aquatic sediments. Water Research, 1997, vol. 31, pp. 1796-1800.

WENZEL W. W., KIRCHBAUMER N., PROHASKA T., et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta, 2001, vol. 436, pp. 309-323.

WERSHAW R. Model for humus. Environ Sci Technol, 1993, vol. 27, pp. 814-817.

WORLD HEALTH ORGANIZATION AND INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. Arsenic and arsenic compounds. Environmental Health Criteria 224. Geneva, Switzerland : World Health Organization, 2001a.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Arsenic in Drinking Water. Fact sheet n° 201. Geneva, Switzerland : World Health Organization, 2001b.

Y

YAN-CHU H. Arsenic Distribution in Soils. **In** : J. O. Nriagu (Ed.), Arsenic in the Environment - Part I: Cycling and Characterization. New York, NY: John Willey & Sons Inc., 1994, pp. 17-49.

YONG R. N., MOHAMED A., WARKENTIN B. Principles of contaminant transport in soils. Amsterdam, Netherlands : Elsevier Sciences, 1992, 327p. (Developments in geotechnical engineering, Vol. 73).

Z

ZEIEN H., BRÜMMER G. W. Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch, 1989, vol. 59, pp. 505-510.

ZOBRIST J., DOWDLE P. R., DAVIS J. A., et al. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. Environ Sci Technol, 2000, vol. 34, pp. 4747-4753.

Annexes

Annexe 1 : Identification des dangers des éléments traces pour la santé animale et humaine (H : homme; A : Animal. *Seulement pour la voie respiratoire) (d'après Bourrelier & Berthelin, 1998)

| | Biomarqueurs | Immuno-toxicité | Cancérogénèse humaine | Cancérogénèse animale | Mutagénèse | Toxicité de reproduction | Toxicité d'organe |
|--------------------------|--|-------------------------|--|---|---|---|---|
| Plomb | plombémie Pb phanères ALA urinaire protoporpyrine- Zn sanguine | | possible groupe IIB (Pb & inorganiques) | reins, poumons, prostate, cerveau, surrénales | Clastogène | Fertilité (H) | Neurotox. (H, A) Néphrotox. (H, A) Hématotox. (H) Tox. cardiovasc. (H, A) Ostéotox. (H) |
| Cadmium | cadmiémie Cd urinaire B microglobuline urinaire | | cancérogène* groupe I (CdII) | | Mutagène (CdII) Abber.chromos. | Spermato-génèse (H) | Néphrotox. (H, A) Tox. cardiovasc. (A) Ostéotox. (H, A) |
| Mercuré & Méthyl-mercure | mercurémie Hg phanères Hg urinaire | | non cancérogène groupe III (Hg & inorganiques) | reins, poumons, prostate | Clastogène Abber.chromos. Anti-miotique | MeHg fertilité Téragène HgII : anomalies du développement | Neurotox. (H, A) Néphrotox. (H?, A) |
| Arsenic | As phanères | | cancérogène groupe I | | | | Neurotox. Lésions cutanées (H) Hématotox. Hépatotox. Tox. cardiovasc. (H) |
| Nickel | Ni plasmatique Ni urinaire | allergies cutanées | cancérogène* groupe I | poumons, sarcomes rhabdomyosarc., méningiomes, carcinomes | Mutagène Abber.chromos. | Embryotox. (A) Téragène (A) | Néphrotox. (H, A) Tox. respiratoire (H, A) Tox. cutanée |
| Chrome | Cr sanguin Cr urinaire | allergies respiratoires | cancérogène* groupe I (CrVI) | bronches (chromate Zn, Ca, Sn) | Clastogène (CrVI) Mutagène (CrVI) | Fertilité (A) | Lésions cutanées (H) Hépatotox. (A) |
| Zinc | Zincémie Zn leucocytaire Métallothionéine érythrocytaire | due à la carence en Zn | Non | Non | Non | due à la carence en Zn | Neurotox. (H) :? Cardiotox. (H) :? |
| Sélénium | Se sanguin Se phanères | | Non, mais effet protecteur | Non | Non | | Altération des phanères (H, A) Croissance Pathologie de reproduction (H, A) |

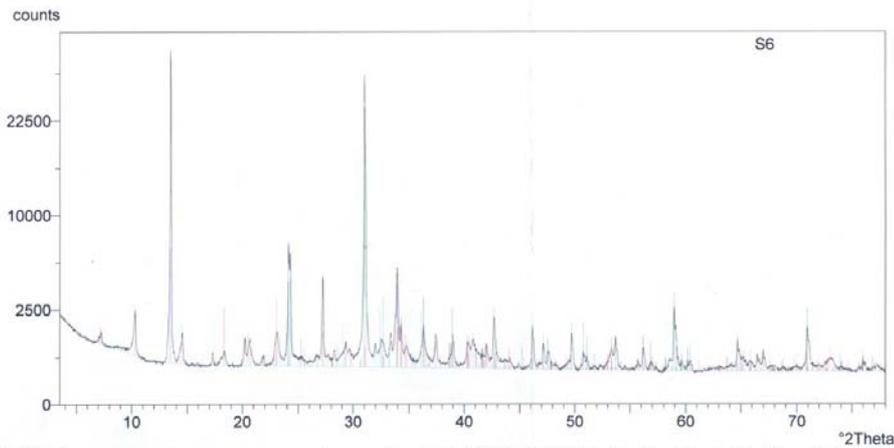
Annexe 2 : Limites de détection et précisions des mesures sur solides en ICP-MS et ICP-AES

| Elément | Limite | Précision | | Elément | Limite | Précision |
|--------------------------------|----------|-----------|--|---------|----------|-----------|
| SiO ₂ | 0,20 % | > 0,5 % | | Pb | 3,00 ppm | B |
| Al ₂ O ₃ | 0,10 % | > 0,5 % | | Pr | 0,03 ppm | B |
| Fe ₂ O ₃ | 0,10 % | > 0,5 % | | Rb | 1,00 ppm | B |
| MnO | 0,01 % | > 0,5 % | | Sb | 0,50 ppm | B |
| MgO | 0,05 % | > 0,5 % | | Sm | 0,10 ppm | B |
| CaO | 0,05 % | > 0,5 % | | Sn | 0,50 ppm | B |
| Na ₂ O | 0,05 % | > 0,5 % | | Sr | 5,00 ppm | B |
| K ₂ O | 0,05 % | > 0,5 % | | Ta | 0,10 ppm | B |
| TiO ₂ | 0,01 % | > 0,5 % | | Tb | 0,03 ppm | B |
| P ₂ O ₅ | 0,05 % | > 0,5 % | | Th | 0,50 ppm | B |
| As | 1,00 ppm | B | | Tm | 0,03 ppm | B |
| Ba | 1,00 ppm | B | | U | 0,50 ppm | B |
| Be | 0,50 ppm | B | | V | 5,00 ppm | B |
| Bi | 0,50 ppm | B | | W | 0,50 ppm | B |
| Cd | 1,00 ppm | B | | Y | 0,10 ppm | B |
| Ce | 0,10 ppm | B | | Yb | 0,10 ppm | B |
| Co | 3,00 ppm | B | | Zn | 5,00 ppm | B |
| Cr | 3,00 ppm | B | | Zr | 5,00 ppm | B |
| Cs | 1,00 ppm | B | | | | |
| Cu | 3,00 ppm | B | | | | |
| Dy | 0,10 ppm | B | | | | |
| Er | 0,10 ppm | B | | | | |
| Eu | 0,01 ppm | B | | | | |
| Ga | 1,00 ppm | B | | | | |
| Gd | 0,01 ppm | B | | | | |
| Ge | 0,01 ppm | B | | | | |
| Hf | 0,01 ppm | B | | | | |
| Ho | 0,03 ppm | B | | | | |
| In | 0,10 ppm | B | | | | |
| La | 0,01 ppm | B | | | | |
| Lu | 0,01 ppm | B | | | | |
| Mo | 1,00 ppm | B | | | | |
| Nb | 0,50 ppm | B | | | | |
| Nd | 0,10 ppm | B | | | | |
| Ni | 3,00 ppm | B | | | | |

ppm : partie pour million, soit mg.kg⁻¹

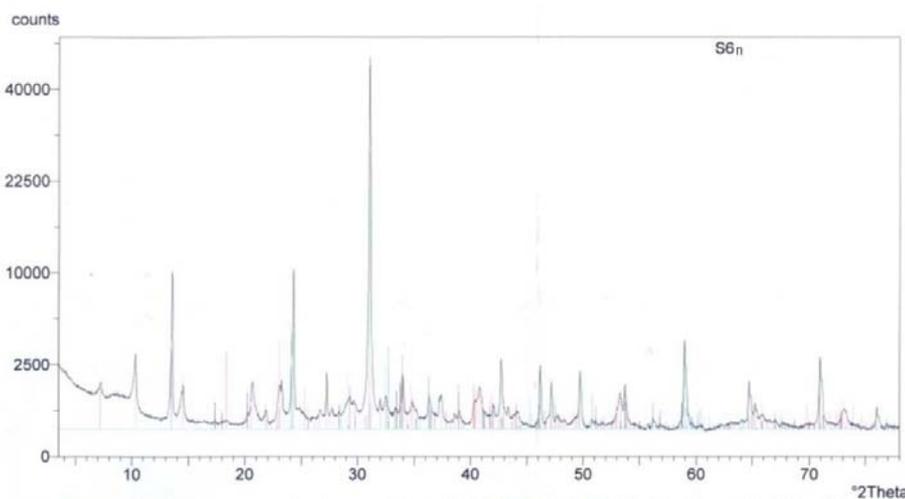
B : 5 à 25 % en deça du ppm, 2 à 10 % entre 1 et 10 ppm, 2 à 5 % pour des teneurs de l'ordre de 100 ppm

Annexe 3 : Diffractogramme sur un échantillon des sols S6 et S6n, de granulométrie comprise entre 0 et 2 mm



rx0317b (M)
 rx0317b (B)
 Gypsum, syn (R)
 Muscovite-2M1 (R)
 Quartz, syn (R)
 Scorodite (R)
 Jarosite, syn (R)
 Calcite, syn (R)
 Dolomite (R)
 Kaolinite-1Md (R)
 Clinocllore-1Mllb (R)
 Anorthite, sodian, (R)
 Hematite, syn (R)

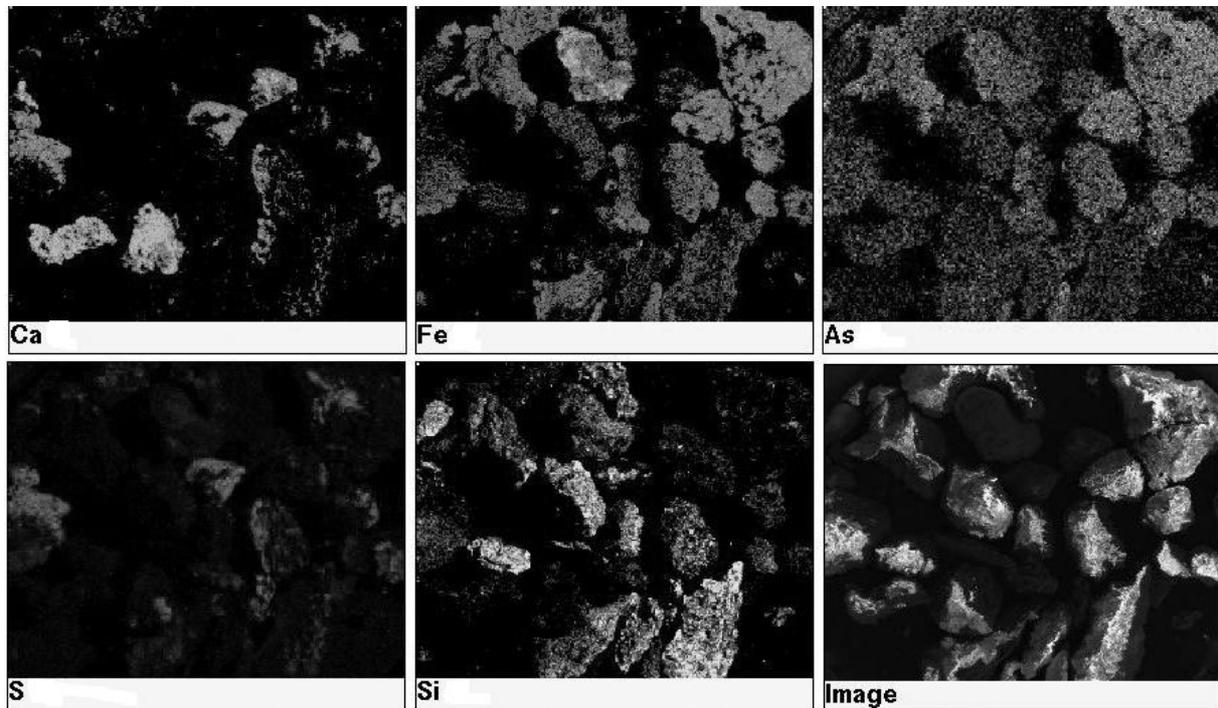
| | | |
|---------|-------------------------------|-----------------------------|
| 33-0311 | Gypsum, syn | CaSO4 \cdot 2H2O |
| 06-0263 | Muscovite-2M1 | KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2 |
| 46-1045 | Quartz, syn | SiO2 |
| 37-0468 | Scorodite | FeAsO4 \cdot 2H2O |
| 22-0827 | Jarosite, syn | KFe3(SO4)2(OH)6 |
| 05-0586 | Calcite, syn | CaCO3 |
| 36-0426 | Dolomite | CaMg(CO3)2 |
| 29-1488 | Kaolinite-1Md | Al2Si2O5(OH)4 |
| 46-1323 | Clinocllore-1Mllb-2 | (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 |
| 41-1481 | Anorthite, sodian, disordered | (Ca,Na)(Si,Al)4O8 |
| 33-0664 | Hematite, syn | Fe2O3 |



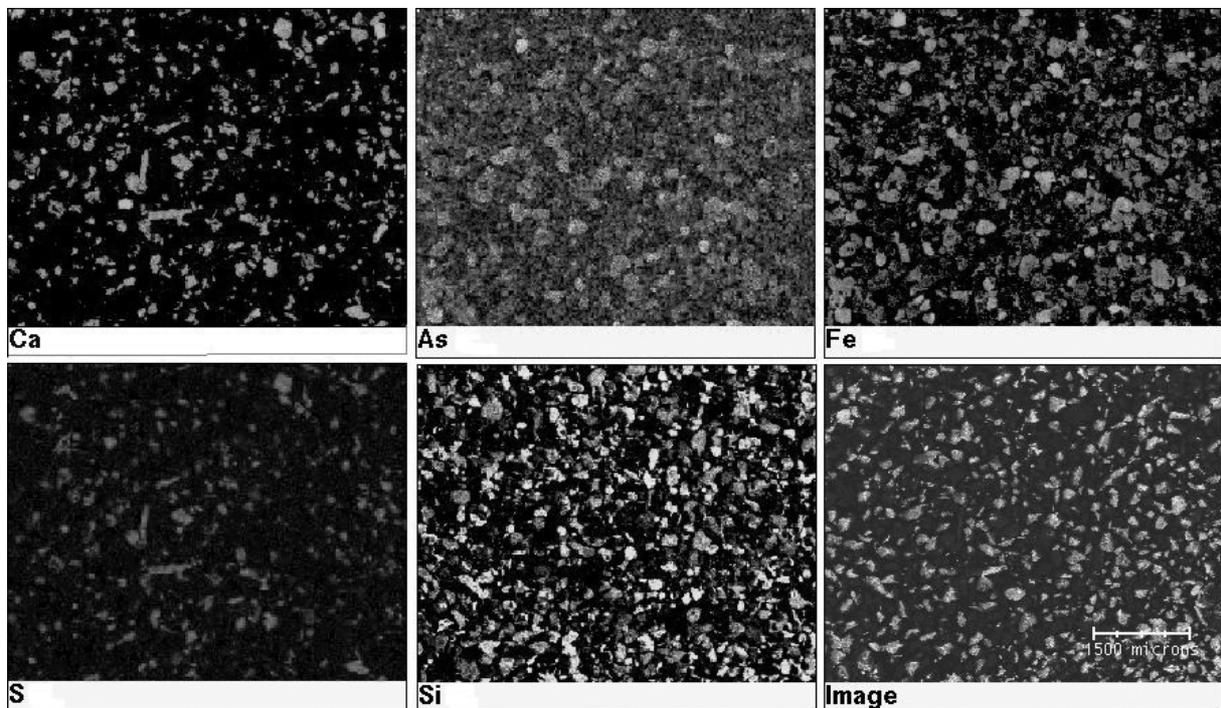
rx0318 (M)
 rx0318 (B)
 Gypsum, syn (R)
 Quartz, syn (R)
 Muscovite-2M1 (R)
 Pyrite (R)
 Kaolinite-1Md (R)
 Clinocllore-1Mllb (R)
 Scorodite (R)
 Jarosite, syn (R)
 Anorthite, sodian, (R)

| | | |
|---------|-------------------------------|-----------------------------|
| 33-0311 | Gypsum, syn | CaSO4 \cdot 2H2O |
| 46-1045 | Quartz, syn | SiO2 |
| 06-0263 | Muscovite-2M1 | KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2 |
| 42-1340 | Pyrite | FeS2 |
| 29-1488 | Kaolinite-1Md | Al2Si2O5(OH)4 |
| 46-1323 | Clinocllore-1Mllb-2 | (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 |
| 37-0468 | Scorodite | FeAsO4 \cdot 2H2O |
| 22-0827 | Jarosite, syn | KFe3(SO4)2(OH)6 |
| 41-1481 | Anorthite, sodian, disordered | (Ca,Na)(Si,Al)4O8 |

Annexe 4 : Cartographie X élémentaire sur des échantillons de différentes granulométries du sol S6.



Cartographie X d'un échantillon issu de la fraction granulométrique comprise entre 200 μm et 2 mm du sol S6 (X 12).



Cartographie X d'un échantillon issu de la fraction granulométrique comprise entre 50 et 200 μm du sol S6 (X 20).

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : CHATAIN DATE de SOUTENANCE : 24 Novembre 2004

Prénoms : Vincent

TITRE : Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère

Characterization of arsenic and other inorganic constituents potential mobilization from soils collected from a gold mining site

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : 04 ISAL 0071

Ecole doctorale : École doctorale de Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement)

Spécialité : Sciences et Techniques du Déchet

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/2004/ et bis CLASSE :

RESUME : Initiés par la Thèse de Doctorat de Claire Blanchard soutenue en 2000 et par un programme de recherche contractuel « sols et sites pollués » liant l'association RECORD et le LAEPSI, différents outils méthodologiques complémentaires basés sur l'utilisation de tests de lixiviation ont été développés et mis en œuvre afin de caractériser la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère.

Les principaux résultats obtenus montrent que le risque de mobilisation lors d'un contact avec de l'eau est limité par la très faible solubilité de l'arsenic dans la solution interstitielle et par la stabilité de son immobilisation sur les constituants des sols (principalement sur les (oxy)hydroxydes de fer). Un risque de mobilisation à plus ou moins long terme existe cependant dans des conditions de lixiviation particulières (acido-basiques, oxydo-réductrices induites chimiquement ou biologiquement, ...) qui peuvent survenir dans le cadre de scénarios prévus pour la gestion d'un site pollué.

Une forte augmentation de la mobilisation de l'arsenic a notamment été mise en évidence dans des conditions très acides ou très basiques pour les sols sélectionnés, dont le pouvoir tampon est relativement faible. Des conditions réductrices induites chimiquement (par l'ajout d'ascorbate de sodium ou de borohydrure de sodium), ou biologiquement (par stimulation de l'activité microbienne endogène en conditions anaérobies), révèlent également la possibilité de la mobilisation partielle de l'arsenic.

ABSTRACT : Initiated by the doctoral thesis of Claire Blanchard defended in 2000 and by a contractual research program within the framework "polluted soils and sites" between the Association RE.CO.R.D. (Waste Research Cooperative Network, France), and the the L.A.E.P.S.I. (Laboratory of Environmental Evaluation of Industrial Systems and Processes), various complementary methodological tools, based on the use of leaching tests, were developed and carried out, in order to characterize the potential mobilization of arsenic and other inorganic constituents from soils, collected from a gold mining site.

Main results shown in this study indicate that arsenic release during contact with deionized water is limited by its very low solubility in the interstitial solution and by the stability of the amorphous solid phases present (mainly arsenate iron (oxy)hydroxides). However, a potential mobilization risk exists over the long term under specific leaching conditions (i.e., pH or redox gradient ...) which can arise in given management scenarios of a contaminated site.

Indeed, a significant increase in arsenic mobilization was observed in extremely acidic and alkaline conditions for the selected soils, wich have shown a low buffering capacity. Reductive conditions, either chemically (with the addition of sodium ascorbate or sodium borhydride) or biologically (using appropriate stimulation of the indigenous bacterial activity under anaerobic conditions) induced; also reveal the possibility of a partial arsenic mobilization.

MOTS-CLES : arsenic – mobilisation potentielle - sol minier – site industriel pollué – (oxy)hydroxyde de fer – (bio)lixiviation – conditions réductrices.

KEYWORDS : arsenic – potential mobilization - mining soil – industrial polluted site – iron (oxy)hydroxide – (bio)leaching – reducing conditions.

Laboratoire(s) de recherches : Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels (LAEPSI)

Directeurs de thèse: Pr. P. MOSZKOWICZ et Dr. R. BAYARD

Président de jury : Pr. A. NAVARRO

Composition du jury : Dr. R. BAYARD
 Pr. P. CAMBIER (Rapporteur)
 Dr. D. GUYONNET (HDR) (Rapporteur)
 Pr. P. MOSZKOWICZ
 Pr. A. NAVARRO
 Dr. F. SANCHEZ
 Dr. C. SAHUT (Membre invité)