

THESE

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 DE CHIMIE DE LYON

PAR

Claire BLANCHARD

Ingénieur en Génie Energétique INSA LYON

CARACTÉRISATION DE LA MOBILISATION POTENTIELLE DES POLLUANTS INORGANIQUES DANS LES SOLS POLLUÉS

Soutenue le 14 mars 2000 devant la Commission d'examen

Jury MM.

A. NAVARRO	Professeur (INSA Lyon)	Président
J. M. BALDASANO	Professeur (Univ. Polytechn. de Catalogne)	Rapporteur
M. SARDIN	Professeur (Université Nancy)	Rapporteur
P. MOSZKOWICZ	Professeur (INSA Lyon)	Directeur de thèse
S. KESRAHOUI-OUKI	Docteur (University of Surrey, UK)	
Y. PERRODIN	Docteur (ENTPE Vaulx en Velin)	

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels de l'INSA de Lyon.

Janvier 1998

Institut national des sciences appliquées de Lyon

Directeur : J. ROCHAT

Professeurs

S.	AUDISIO	physico-chimie industrielle
J.C.	BABOUX	GEMPM* [*]
B.	BALLAND	physique de la matière
D.	BARBIER	physique de la matière
G.	BAYADA	modélisation mathématique et calcul scientifique
C.	BERGER (Mlle)	physique de la matière
M.	BETEMPS	automatique industrielle
J.M.	BLANCHARD	LAEPSI**
C.	BOISSON	vibrations acoustiques
M.	BOIVIN	mécanique des solides
H.	BOTTA	équipe développement urbain
G.	BOULAYE	informatique
J.	BRAU	centre de thermique
M.	BRISAUD	génie électrique et ferroélectricité
M.	BRUNET	mécanique des solides
J.C.	BUREAU	thermodynamique appliquée
J.Y.	CAVILLE	GEMPM* [*]
J.P.	CHANTE	composants de puissance et applications
B.	CHOCAT	unité de recherche en génie civil

Professeurs

B.	CLAUDEL	LAEPSI**
M.	COUSIN	unité de recherche en génie civil
M.	DIOT	thermodynamique appliquée
A.	DOUTHEAU	chimie organique

R.	DUFOUR	mécanique des structures
J.C.	DUPUY	physique de la matière
H.	EMPTOZ	reconnaissance des formes et vision
C.	ESNOUF	GEMPM* [*]
L.	EYRAUD (Prof. Émérite)	génie électrique et ferroélectricité
G.	FANTOZZI	GEMPM* [*]
M.	FAYET	mécanique des solides
J.	FAVREL	groupe de recherche en productique et informatique des systèmes manufacturiers
G.	FERRARIS-BESSO	mécanique des structures
Y.	FETIVEAU	génie électrique et ferroélectricité
L.	FLAMAND	mécanique des contacts
P.	FLEISCHMANN	GEMPM* [*]
A.	FLORY	ingénierie des systèmes d'information
R.	FOUGERES	GEMPM* [*]
F.	FOUQUET	GEMPM* [*]
L.	FRECON	informatique
R.	GAUTHIER	physique de la matière
M.	GERY	centre de thermique
G.	GIMENEZ	CREATIS***
P.	GOBIN (Prof. émérite)	GEMPM* [*]
P.	GONNARD	génie électrique et ferroélectricité
M.	GONTRAND	composants de puissance et applications
R.	GOUTTE (Prof. Émérite)	CREATIS***
G.	GRANGE	génie électrique et ferroélectricité
G.	GUENIN	GEMPM* [*]
M.	GUICHARDANT	biochimie et pharmacologie
G.	GUILLOT	physique de la matière
A.	GUINET	groupe de recherche en productique et informatique des systèmes manufacturiers
J.L.	GUYADER	vibrations acoustiques
J.P.	GUYOMAR	génie électrique et ferroélectricité

Professeurs

J.M.	JOLION	reconnaissance des formes et vision
J.F.	JULLIEN	unité de recherche en génie civil
A.	JUTARD	automatique industrielle
R.	KASTNER	unité de recherche en génie civil

H.	KLEIMANN	génie électrique et ferroélectricité
J.	KOULOUMDJIAN	ingénierie des systèmes d'information
M.	LAGARDE	biochimie et pharmacologie
M.	LALANNE	mécanique des structures
A.	LALLEMAND	centre de thermique
M.	LALLEMAND (Mme)	centre de thermique
P.	LAREAL	unité de recherche en génie civil
A.	LAUGIER	physique de la matière
Ch.	LAUGIER	biochimie et pharmacologie
P.	LEJEUNE	génétique moléculaire des microorganismes
A.	LUBRECHT	mécanique des contacts
Y.	MARTINEZ	ingénierie des systèmes d'information
H.	MAZILLE	physico-chimie industrielle
P.	MERLE	GEMPM* [*]
J.	MERLIN	GEMPM* [*]
J.P.	MILLET	physico-chimie industrielle
M.	MIRAMOND	unité de recherche en génie civil
N.	MONGEREAU(Prof. Émérite)	unité de recherche en génie civil
R.	MOREL	mécanique des fluides
P.	MOSZKOWICZ	LAEPSI**
P.	NARDON	biologie appliquée
A.	NAVARRO	LAEPSI**
A.	NOURI (Mme)	modélisation mathématique et calcul scientifique
M.	OTTERBEIN	LAEPSI**
J.P.	PASCAULT	matériaux macromoléculaires
G.	PAVIC	vibrations acoustiques
J.	PERA	unité de recherche en génie civil
G.	PERRACHON	thermodynamique appliquée
J.	PEREZ (Prof. Émérite)	GEMPM* [*]
P.	PINARD	physique de la matière
J.M.	PINON	ingénierie des systèmes d'information

Professeurs

D.	PLAY	conception et analyse des systèmes mécaniques
J.	POUSIN	modélisation mathématique et calcul scientifique
P.	PREVOT	groupe de recherche en apprentissage, coopération et interfaces multimodales
R.	PROST	CREATIS***
M.	RAYNAUD	centre de thermique
J.M.	REYNOUARD	unité de recherche en génie civil
E.	RIEUTORD (Prof. Émérite)	mécanique des fluides
J.	ROBERT-BAUDOUY(Mme)	génétique moléculaire des microorganismes
D.	ROUBY	GEMPM* [*]
P.	RUBEL	ingénierie des systèmes d'information
C.	RUMELHART	mécanique des solides
J.F.	SACADURA	centre de thermique
H.	SAUTEREAU	matériaux macromoléculaires
S.	SCARVARDA	automatique industrielle
D.	THOMASSET	automatique industrielle
M.	TROCCAZ	génie électrique et ferroélectricité
R.	UNTERREINER	CREATIS***
J.	VERON	LAEPSI**
G.	VIGIER	GEMPM* [*]
A.	VINCENT	GEMPM* [*]
P.	VUILLERMOZ	physique de la matière

Directeurs de recherche C.N.R.S.

Y.	BERTHIER	mécanique des contacts
P.	CLAUDY	thermodynamique appliquée
N.	COTTE-PATTAT (Mme)	génétique moléculaire des microorganismes
P.	FRANCIOSI	GEMPM
J.F.	GERARD	matériaux macromoléculaires
M.A.	MANDRAND (Mme)	génétique moléculaire des microorganismes
J.F.	QUINSON	GEMPM
A.	ROCHE	matériaux macromoléculaires

Directeurs de recherche I.N.R.A.

G.	BONNOT	biologie appliquée
G.	FEBVAY	biologie appliquée
S.	GRENIER	biologie appliquée
Y.	MENEZO	biologie appliquée

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

A.F.	PRINGENT (Mme)	biochimie et pharmacologie
I.	MAGNIN (Mme)	CREATIS***

GEMPMM* : Groupe d'etude metallurgie physique et physique des matériaux

LAEPSI** : Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et systèmes industriels

CREATIS*** : Centre de recherche et d'applications en traitement de l'image et du signal

Écoles Doctorales

Matériaux de Lyon

INSAL – ECL -UCB. Lyon1 – Univ. De Chambéry – ENS

Responsable : Professeur A. HOAREAU, UCBL (Tél. :
04.72.44.85.66)

Formations doctorales associées :

Génie des Matériaux (Pr. R. FOUGERES, Tél : 04. 72. 43. 81 .49)

Matière condensée surfaces et interfaces

(Pr. G. GUILLOT, Tél : 04.72.43.81.61)

Matériaux polymères et composites

(Pr. H. SAUTEREAU, Tél : 04.72.43.81.78)

Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA)°

Responsable : Pr. J. BATAILLE, ECL (Tél : 04.72.43.8079)

Formations doctorales associées :

Acoustique (Pr. J.L. GUYADER, Tél : 04.72.43.80.80)

Génie Civil : Sols, matériaux, structures, physique du bâtiment

(Pr. P. LAREAL, Tél : 04.72.43.82.16)

Mécanique (Pr. G. DALMAZ, Tél : 04.72.43.83.03)

Thermique et Energétique (Pr. M. LALLEMAND, Tél : 04.72.43.81.54)

Électronique, Électrotechnique, Automatique (EEA)

INSAL - ECL – UCB. Lyon1 – Univ. de Saint-Etienne

Responsable : Professeur G. GIMENEZ, INSAL

(Tél : 04.72.43.83.32)

Formations doctorales associées :

Acoustique (Pr. J.L. GUYADER, Tél : 04.72.43.80.80)

Automatique Industrielle (Pr. SCAVARDA, Tél : 04.72.43.83.41)

Dispositifs de l'électronique intégrée

(Pr. P. PINARD, Tél : 04.72.43.80.79)

Génie biologique et médical (Pr. I MAGNIN, Tél : 04.72.43.85.63)

Génie électrique (Pr. J.P. CHANTE, Tél : 04.72.43.87.26)

Signal, Image, Parole (Pr. G. GIMENEZ, Tél : 04.72.43.83.32)

Ecole doctorale interdisciplinaire Sciences-Santé (EDISS)

INSAL – UCB Lyon1 – Univ. de Saint-Etienne – Univ. Aix-Marseille2

Responsable : Professeur A. COZZONE, CNRS-Lyon

(Tél 04.72.72.26.75)

Formations doctorales associées :

Biochimie (Pr. M. LAGARDE, Tél : 04.72.43.82.40)

Génie biologique et médical (Pr. I. MAGNIN, Tél : 04.72.43.85.63)

Autres formations Doctorales

Analyse et modélisation des systèmes biologique

Responsable : Professeur S. GRENIER, INSAL Tél : 04.72.43.83.56

Chimie inorganique

Responsable : Professeur P. GONNARD, INSAL
Tél : 04.72.43.81.58

Conception en bâtiment et technique urbaines

Responsable : Professeur M. MIRAMOND, INSAL
Tél : 04.72.43.82.09

DEA Informatique de Lyon

Responsable : Professeur J.M. JOLION, INSAL Tél : 04.72.43.87.59

Productique : Organisation économique et génie informatique pour l'entreprise

Responsable : Professeur J. FAVREL, INSAL Tél : 04.72.43.83.63

Sciences et techniques du déchet

Responsable : Professeur P. MOSZKOWICZ, INSAL
Tél : 04.72.43.83.45

"Toute recherche oblige."

André Gide

A mes grands-parents et Gérard,

A mes parents et frères,

A Matthieu,

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Pierre Moszkowicz. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa confiance et son soutien.

Je tiens à associer à mes remerciements Monsieur le Professeur Alain Navarro pour son accueil dans le laboratoire et sa participation au jury.

Dans le cadre du Doctorat Européen, j'ai été accueillie au Questor Centre de Belfast par Monsieur Jim Swindall et Monsieur Robert Kalin de la Queen's University, auxquels j'adresse mes sincères remerciements pour cette expérience enrichissante.

Je suis particulièrement honorée de l'attention que Messieurs les Professeurs Michel Sardin de l'ENSIC de Nancy et Jose-Maria Baldasano de l'Université Polytechnique de Catalogne ont bien voulu accorder à ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont aussi à Madame Ouki et Monsieur Yves Perrodin, pour avoir accepté de participer à ce jury.

L'étude a bénéficié du soutien financier de l'association RE.CO.R.D., je sais gré aux tuteurs industriels d'avoir suivi l'évolution de mes travaux. Je remercie également l'AFNOR et le groupe de normalisation « tests de lixiviation », pour les échanges fructueux de fiches bibliographiques.

Ma reconnaissance s'adresse également à Florence pour son expérience des milieux poreux et ses remarques constructives, à Carole pour les centaines d'analyses à l'ICP-AES, à l'équipe "solidif" notamment Apichat et Catherine pour leur soutien et leur bonne humeur, ainsi qu'à tous les autres membres du LAEPSI.

Enfin j'aurai une pensée pour tous ceux, professeurs ou élèves, qui ont croisé mon chemin pendant mes études à l'INSA et contribué à faire de ces nombreuses années d'heureux souvenirs.

Sommaire

AVANT-PROPOS.....	11
SOMMAIRE.....	12
LISTE DES TABLEAUX.....	17
LISTE DES FIGURES.....	18
LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES ET NOTATIONS UTILISÉS.....	22
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	24
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	25
CHAPITRE I SOLS ET SITES POLLUÉS : CONTEXTE ET ASPECTS RÉGLEMENTAIRES.....	29
I. CONTEXTE.....	29
II. ASPECTS RÉGLEMENTAIRES ET NORMATIFS RELATIFS AUX SITES ET SOLS POLLUÉS.....	30
II.1. Terminologie.....	30
II.2. Situation de la réglementation en France et en Europe.....	32
II.2.1. Généralités : cadre législatif.....	32
II.2.2. Gestion des sites pollués : politique française.....	32
II.3. Méthode d'évaluation simplifiée des risques.....	35
II.3.1. Approche générique/approche spécifique.....	35
II.3.2. Approche multifonctionnelle/approche par usage.....	35
III. POLLUANTS CONCERNÉS.....	37
III.1. Types de polluants rencontrés.....	37
III.2. Origine des métaux dans les sols.....	38
III.2.1. Notions d'éléments en trace et de métaux lourds.....	38
III.2.2. Origine des éléments en traces.....	39
CHAPITRE II SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE : CARACTÉRISATION DE LA MOBILITÉ DES POLLUANTS INORGANIQUES DANS LES SOLS.....	41
I. ASPECTS HYDRODYNAMIQUES : TRANSFERT EN MILIEU POREUX SATURÉ.....	42
I.1. Caractérisation du sol vis-à-vis des transferts.....	42
I.1.1. Types d'eau dans la zone saturée.....	42
I.1.2. Masses volumiques.....	42
I.1.3. Porosités.....	43
I.1.4. Teneurs en eau.....	43
I.1.5. Perméabilité.....	44
I.2. Modes de transport.....	44
I.2.1. Convection.....	45
I.2.2. Dispersion cinématique et diffusion moléculaire.....	45
I.3. Modèles de transfert.....	47
I.3.1. Transport conservatif : équation de convection-dispersion.....	47

I.3.2.	Transport non conservatif – Interactions solide / liquide	48
I.3.3.	Expression analytique globale du transport unidirectionnel de soluté en milieu saturé	48
II.	ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA FIXATION DES POLLUANTS DANS LES SOLS	50
II.1.	<i>Approche mécaniste</i>	50
II.1.1.	Principaux constituants responsables de la fixation	50
II.1.2.	Modèles mécanistes	54
II.1.3.	Mécanismes d'interaction	56
II.1.4.	Facteurs modifiant la rétention des métaux	59
II.2.	<i>Approche empirique : Isothermes d'adsorption-désorption</i>	63
II.2.1.	Hypothèse d'équilibre local	63
II.2.2.	Hypothèse de non équilibre local : cas des systèmes convectifs	66
II.2.3.	Notion d'isotherme de désorption.....	68
II.3.	<i>Etat et comportement des éléments étudiés dans les sols</i>	69
II.3.1.	Etat chimique et mobilité des métaux dans les sols.....	69
II.3.2.	Cas de l'arsenic	70
II.3.3.	Cas du chrome.....	71
II.3.4.	Cas du plomb	72
II.3.5.	Cas du zinc.....	72
II.3.6.	Affinité des cations pour les constituants du sol	72
III.	LES TESTS DE LIXIVIATION / PERCOLATION	73
III.1.	<i>Rappels terminologiques</i>	73
III.1.1.	Définitions	73
III.1.2.	Distinction batch – colonne.....	74
III.2.	<i>Avantages et limitations des tests de laboratoire</i>	75
III.2.1.	Objet des tests de lixiviation	76
III.2.2.	Application des tests de lixiviation aux sols.....	76
III.3.	<i>Phénomènes mis en jeu lors de la lixiviation</i>	77
III.3.1.	Facteurs influençant le relargage.....	77
III.3.2.	Mécanismes contrôlant le relargage sur le terrain	78
III.3.3.	Mécanismes de lixiviation contrôlant le relargage dans les tests de laboratoire.....	79
IV.	REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES TESTS DE LIXIVIATION.....	82
IV.1.	<i>Tests en batch</i>	82
IV.1.1.	Tests d'extractions à l'équilibre	82
IV.1.2.	Tests de lixiviation dynamiques.....	92
IV.2.	<i>Tests de percolation en colonne</i>	92
IV.2.1.	Flux ascendant	93
IV.2.2.	Flux descendant	93
IV.3.	<i>Proposition de sélection de tests</i>	93
IV.3.1.	Extractions séquentielles.....	93
IV.3.2.	Extractions simples en batch.....	94
IV.3.3.	Tests de comportement à long terme : colonne et batch.....	94
CHAPITRE III ETUDE EXPÉRIMENTALE DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES SOL / MÉTAUX		96
I.	INTRODUCTION.....	96

II.	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	97
II.1.	<i>Sol naturel sélectionné : le sol de la Côte Saint-André sous Culture</i>	97
II.1.1.	Propriétés physico-chimiques du sol.....	97
II.1.2.	Teneurs initiales en métaux.....	99
II.1.3.	Récapitulatif et informations complémentaires	100
II.2.	<i>Méthodes expérimentales</i>	100
II.2.1.	Justification des choix	100
II.2.2.	Techniques d'analyse.....	102
II.3.	<i>Exploitation des résultats : bilans matière</i>	103
II.3.1.	Adsorption	103
II.3.2.	Désorption.....	104
III.	ETUDE CINÉTIQUE DE L' ADSORPTION-DÉSORPTION	105
III.1.1.	Cinétiques d'adsorption - désorption du zinc.....	105
III.1.2.	Cinétiques d'adsorption - désorption du chrome.....	107
IV.	MISE EN ÉQUILIBRE : ISOTHERMES DE SORPTION.....	109
IV.1.	<i>Représentation des isothermes d'adsorption-désorption</i>	110
IV.1.1.	Arsenic.....	110
IV.1.2.	Chrome.....	111
IV.1.3.	Plomb.....	112
IV.1.4.	Zinc.....	113
IV.2.	<i>Récapitulatif</i>	114
IV.2.1.	Modèles utilisés	114
IV.2.2.	Résultats de la modélisation.....	115
V.	APPRÉHENSION DES MÉCANISMES DE FIXATION	117
V.1.	<i>Adsorption simultanée du plomb et du zinc</i>	117
V.1.1.	Isothermes d'adsorption - désorption.....	117
V.1.2.	Etude de la spéciation	120
V.2.	<i>Etude de la complexation du plomb par les acides humiques</i>	121
V.2.1.	Mise en évidence du rôle complexant des acides humiques : Principe	122
V.2.2.	Méthodes.....	122
V.2.3.	Rôle complexant des acides humiques : application au plomb	124
VI.	CONCLUSION.....	126
CHAPITRE IV MISE EN ŒUVRE DE TESTS D'EXTRACTION ET DE LIXIVIATION SUR SOL NATUREL ARTIFICIELLEMENT POLLUÉ		128
I.	PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE	128
I.1.	<i>Contexte et objectifs de l'étude</i>	128
I.1.1.	Sol frais.....	129
I.1.2.	Sol vieilli.....	129
I.2.	<i>Synthèse du programme expérimental sur sol artificiellement pollué</i>	130
II.	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	131
II.1.	<i>Sol artificiellement pollué frais</i>	131
II.1.1.	Solutions métalliques.....	131

II.1.2.	Protocole de pollution du sol.....	132
II.1.3.	Caractérisation du sol pollué frais.....	132
II.2.	<i>Sol artificiellement pollué vieilli</i>	135
II.2.1.	Protocole de vieillissement	135
II.2.2.	Caractérisation du sol pollué vieilli.....	135
II.3.	<i>Méthodes analytiques</i>	136
II.3.1.	Principe	136
II.3.2.	Limites de quantification et de détection	136
II.4.	<i>Fiabilité des résultats</i>	136
II.4.1.	Incertitudes sur les mesures.....	136
II.4.2.	Reproductibilité des tests	136
III.	TESTS D'EXTRACTIONS EN BATCH	138
III.1.	<i>Méthodes</i>	138
III.1.1.	Extractions séquentielles.....	138
III.1.2.	Extractions simples	140
III.2.	<i>Caractérisation de la pollution : résultats</i>	143
III.2.1.	Spéciation des éléments dans le sol artificiellement pollué.....	143
III.2.2.	Fractions soluble, mobile et mobilisable.....	150
IV.	TESTS DE COMPORTEMENT À LONG TERME : MISE EN ÉVIDENCE DE LA DYNAMIQUE DE RELARGAGE ...	155
IV.1.	<i>Test de perco-lxiviation en colonne noyée</i>	155
IV.1.1.	Protocole.....	155
IV.1.2.	Dynamique de relargage	156
IV.2.	<i>Compact Granular Leach Test : Détermination de l'émission de contaminants depuis un « matériau » granulaire (batch)</i>	163
IV.2.1.	Protocole.....	163
IV.2.2.	Paramètres.....	164
IV.2.3.	Principe	164
IV.2.4.	Résultats : cinétique de relargage.....	169
IV.3.	<i>Conclusions</i>	182
IV.3.1.	Spéciation et comportement à la lixiviation des éléments étudiés.....	182
IV.3.2.	Phénomènes mis en jeu dans le processus de vieillissement	183
IV.3.3.	Comparaison et pertinence des différents tests.....	184
CHAPITRE V APPLICATION DES TESTS DE LIXIVIATION – EXTRACTION À UN SOL POLLUÉ RÉEL		189
I.	INTRODUCTION : FINALISATION DE LA MÉTHODOLOGIE	189
I.1.	<i>Caractérisation de la mobilité : sélection de tests</i>	189
I.2.	<i>Synthèse du programme expérimental sur sol réel pollué</i>	190
II.	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	191
II.1.	<i>Caractérisation du sol réel pollué</i>	191
II.1.1.	Paramètres physico-chimiques.....	191
II.1.2.	Contenus totaux	192
II.1.3.	Influence du contexte chimique : sensibilité au pH.....	192
II.2.	<i>Méthodes</i>	194

II.3. <i>Fiabilité des résultats</i>	195
III. CARACTÉRISATION DE LA POLLUTION : EXTRACTIONS EN BATCH	196
III.1. <i>Extractions simples</i>	196
III.1.1. Procédure	196
III.1.2. Résultats.....	196
III.1.3. Mise en évidence des effets cinétiques : cinétique de désorption à l'eau	199
III.1.4. Conclusion	201
III.2. <i>Extractions séquentielles</i>	202
III.2.1. Procédure	202
III.2.2. Résultats.....	202
III.2.3. Spéciation opérationnelle et mobilité.....	203
III.2.4. Conclusion	205
IV. DYNAMIQUE DE RELARGAGE : COMPACT GRANULAR LEACH TEST	206
IV.1. <i>Protocole</i>	206
IV.2. <i>Paramètres</i>	206
IV.3. <i>Résultats</i>	207
IV.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats	207
IV.3.2. Relargage cumulé.....	208
IV.3.3. Mise en évidence du phénomène contrôlant le relargage	210
V. CONCLUSION : MÉTHODOLOGIE PROPOSÉE.....	222
V.1. <i>Contenu total</i>	222
V.2. <i>Tests sélectionnés</i>	222
V.2.1. Extractions simples	222
V.2.2. Compact Granular Leach Test.....	222
V.3. <i>Influence du contexte chimique</i>	223
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	224
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	227

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste récapitulative des circulaires et notes administratives relatives à la gestion des sites pollués.	33
Tableau 2 : Nature des polluants présents dans les sites pollués (DPPR, 1996).....	37
Tableau 3 : Valeurs du p_e à pH 7 en fonction de l'état d'oxydation des sols (ACADÉMIE DES SCIENCES, 1998)...	60
Tableau 4 : Mécanismes microbiens intervenant sur la mobilité d'éléments minéraux dans les sols (d'après Bonneau et Souchier, 1994, Académie des Sciences, 1998).....	61
Tableau 5 : Les acteurs de la co-précipitation.....	62
Tableau 6 : Ordre d'affinité des métaux lourds pour les constituants du sol (ELLIOTT et al., 1986).....	72
Tableau 7 : Paramètres clés des tests en batch et en colonne.....	81
Tableau 8 : Fractions métalliques dans les sols et extractants utilisés (GUPTA et al., 1996).....	90
Tableau 9 : Méthodes d'extraction ménagée des éléments en traces du sol normalisées ou proposées à la normalisation en Europe.....	91
Tableau 10: Répartition granulométrique du sol de la Côte Saint-André sous Culture.....	97
Tableau 11 : Teneurs métalliques initiales en mg/kg de sol sec.....	99
Tableau 12 : Caractéristiques du sol de la Côte Saint-André sous Culture.....	100
Tableau 13: Limites de quantification et de détection (eau pure) pour l'ICP-AES.....	102
Tableau 14: Ajustement des données d'adsorption – désorption par un isotherme de Freundlich.....	115
Tableau 15 : Ajustement des données d'adsorption – désorption par un isotherme de Langmuir.....	115
Tableau 16 : Comparaison des données d'adsorption – désorption (séparée et simultanée) pour le plomb et le zinc (modèle de Langmuir).....	118
Tableau 17 : Comparaison des données d'adsorption – désorption (séparée et simultanée) pour le plomb et le zinc (modèle de Freundlich).....	119
Tableau 18 : Paramètres de la mise en équilibre.....	122
Tableau 19 : Teneurs en polluants du sol artificiellement pollué.....	133
Tableau 20 : Estimation des concentrations en polluants de l'eau des pores en mg/l.....	134
Tableau 21 : Limites de quantification et de détection (eau pure) pour l'ICP-AES.....	136
Tableau 22 : Fractions extraites par le protocole d'extractions séquentielles choisi.....	140
Tableau 23 : Comparaison des teneurs extraites en batch et en colonne pour le même rapport L/S=10.....	160
Tableau 24 : Comparaison des teneurs extraites par l'EDTA et des teneurs extraites lors du test en colonne..	161
Tableau 25 : Paramètres du Compact Granular Leach Test (sol artificiellement pollué).....	164
Tableau 26 : Comparaison des quantités relarguées à l'issue du CGLT sur sol artificiellement pollué (64 jours).....	174
Tableau 27 : Comparaison des quantités relarguées en colonne et avec le CGLT.....	184
Tableau 28 : Comparaison des différents tests pour les éléments étudiés : As, Cr, Na, Zn dans le sol artificiel pollué frais.....	185
Tableau 29 : Comparaison des différents tests pour les éléments étudiés : As, Cr, Na, Zn dans le sol artificiellement pollué vieilli.....	186

Tableau 30 : Répartition granulométrique du sol brut et de la fraction < à 10 mm (< et > à 2 mm).....	191
Tableau 31 : Contenus totaux effectués sur le sol réel pollué.....	192
Tableau 32 : Teneurs en polluants dans l'eau des pores en mg/l.....	192
Tableau 33 : Teneurs totales extraites par la procédure d'extractions séquentielles.....	203
Tableau 34 : Paramètres du Compact Granular Leach Test (sol réel pollué).....	206

Liste des figures

Figure 1 : Méthodologie d'évaluation des risques.....	36
Figure 2 : Isothermes obtenues en batch pour une seule espèce : irréversibilité apparente (SCHWEICH ET SARDIN, 1981).....	69
Figure 3 : Isothermes obtenues en batch pour une seule espèce : irréversibilité réelle (SCHWEICH ET SARDIN, 1981).....	69
Figure 4 : Cinétique d'adsorption du zinc sur le sol CSAC - pH naturel = 6.5, $C_{init} = 2000$ mg/l - Teneur en chrome dans le sol (mg/g sol sec).....	105
Figure 5 : Cinétique de désorption du zinc depuis le sol CSAC pollué à 3.68 mg zinc/g sol sec – Concentration en solution (mg/l).....	106
Figure 6 : Cinétique d'adsorption du chrome sur sol CSAC – pH naturel = 6.5, $C_{init} = 2000$ mg/l – Teneur en chrome dans le sol (mg/g sol sec).....	107
Figure 7 : Cinétique de désorption du sol CSAC à 3.1 mg Cr /g sol sec– Concentration en chrome en solution (mg/l).....	108
Figure 8 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Arsenic.....	110
Figure 9 : Ajustement des données d'adsorption – désorption de l'arsenic (pH 1.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Langmuir.....	110
Figure 10 : Ajustement des données d'adsorption – désorption de l'arsenic (pH 1.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Freundlich.....	110
Figure 11 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Chrome.....	111
Figure 12 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du chrome (pH 6.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Langmuir.....	111
Figure 13 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du chrome (pH 6.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Freundlich.....	111
Figure 14 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Plomb.....	112
Figure 15 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du plomb (pH 5.5) sur le sol CSAC par l'isotherme de Langmuir.....	112
Figure 16 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du plomb (pH 5.5) sur le sol CSAC par l'isotherme de Freundlich.....	112
Figure 17 : Isothermes d'adsorption et de désorption - Zinc.....	113
Figure 18 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Freundlich.....	113

Figure 19 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Langmuir	113
Figure 20 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Mélange plomb/zinc	117
Figure 21 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du système dimétallique plomb – zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Langmuir	118
Figure 22 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du système dimétallique plomb – zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Freundlich	118
Figure 23 : Extractions sélectives séquentielles sur sol CSAC pollué par Pb-Zn	121
Figure 24 : Diffusion du plomb à travers la membrane de dialyse	125
Figure 25 : Complexation du plomb par un acide humique commercial	125
Figure 26 : Extractions séquentielles sur sol artificiellement pollué frais : masses de polluants extraits par kg de sol sec	144
Figure 27: Extractions sélectives séquentielles sur le sol artificiellement pollué frais : pourcentages de polluants extraits	145
Figure 28 : Extractions parallèles sur sol artificiellement pollué frais : teneurs en polluants extraits en mg/kg sol sec	146
Figure 29 : : Extractions parallèles sur sol artificiellement pollué frais : pourcentages de polluants extraits ..	146
Figure 30 : Extractions séquentielles sur sol artificiellement pollué vieilli : teneurs en polluants extraits (mg/kg sol sec)	149
Figure 31 : Extractions séquentielles sur sol artificiellement pollué vieilli : pourcentages de polluants extraits	149
Figure 32 : Comparaison des résultats des extractions simples effectuées sur le sol artificiellement pollué frais puis vieilli : pourcentages extraits	151
Figure 33 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (arsenic)	151
Figure 34 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (chrome)	151
Figure 35 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (sodium)	152
Figure 36 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (zinc)	152
Figure 37 : Evolution du pH des lixiviats – Percolation de CaCl ₂ 0.01 M	156
Figure 38 : Evolution de la conductivité des lixiviats – Percolation de CaCl ₂ 0.01 M	156
Figure 39 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué frais : pourcentages de polluants lixiviés (% du contenu total)	158
Figure 40 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué vieilli : pourcentages de polluants lixiviés (% du contenu total)	158
Figure 41 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué frais : teneurs lixiviées (mg/kg sol sec)	159
Figure 42 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué vieilli : teneurs lixiviées (mg/kg sol sec)	159
Figure 43 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : arsenic lixivié (mg/kg sol sec)	160
Figure 44 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : chrome lixivié (mg/kg sol sec)	160
Figure 45 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : sodium lixivié (mg/kg sol sec)	160
Figure 46 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : zinc lixivié (mg/kg sol sec)	160
Figure 47 : pH des lixiviats – CGLT sol artificiellement pollué (frais et vieilli)	169

Figure 48 : Conductivité des lixiviats – CGLT sol artificiellement pollué (frais et vieilli)	169
Figure 49 : Potentiel rédox des lixiviats – CGLT sol artificiellement pollué (frais et vieilli)	169
Figure 50 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué frais : pourcentage extrait.....	171
Figure 51 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué frais : quantités relarguées As, Cr, Zn (mg/kg sol sec).....	171
Figure 52 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué frais : flux (mg/m ²)	171
Figure 53 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué vieilli : pourcentage extrait.....	171
Figure 54 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué vieilli : quantités relarguées As, Cr, Zn (mg/kg sol sec).....	171
Figure 55 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué vieilli : flux (mg/m ²).....	171
Figure 56 : Comparaison de la solubilité du zinc dans le sol artificiellement pollué frais avec la bibliographie (NISHIMURA, 1988).....	173
Figure 57 : Flux d'arsenic – CGLT sol artificiellement pollué.....	175
Figure 58 : Flux de chrome – CGLT sol artificiellement pollué	175
Figure 59 : Flux de sodium – CGLT sol artificiellement pollué.....	175
Figure 60 : Flux de zinc – CGLT sol artificiellement pollué.....	175
Figure 61 : Emission d'arsenic – CGLT sol artificiellement pollué.....	177
Figure 62 : Emission de sodium – CGLT sol artificiellement pollué	177
Figure 63 : Emission de chrome – CGLT sol artificiellement pollué.....	177
Figure 64 : Emission de zinc – CGLT sol artificiellement pollué	177
Figure 65 : Concentration en arsenic en solution – CGLT sol frais	179
Figure 66 : Concentration en arsenic en solution – CGLT sol vieilli	179
Figure 67 : Concentration en chrome en solution – CGLT sol frais.....	179
Figure 68 : Concentration en chrome en solution – CGLT sol vieilli	179
Figure 69 : Concentration en sodium en solution – CGLT sol frais	180
Figure 70 : Concentration en sodium en solution – CGLT sol vieilli.....	180
Figure 71 : Concentration en zinc en solution – CGLT sol frais	181
Figure 72 : Concentration en zinc en solution – CGLT sol vieilli.....	181
Figure 73 : Capacité de neutralisation acido-basique du sol réel pollué (FANTOZZI, 1999).....	193
Figure 74 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999).....	194
Figure 75 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999).....	194
Figure 76 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999).....	194
Figure 77 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999).....	194
Figure 78 : Extractions simples sur sol réel pollué : teneurs extraites (% du contenu total)	197
Figure 79 : Extractions simples sur sol réel pollué : teneurs extraites en mg/kg sol sec.....	197
Figure 80 : Extractions simples sur sol réel pollué : As extrait (mg/kg sol sec).....	198
Figure 81 : Extractions simples sur sol réel pollué : Cr extrait (mg/kg sol sec).....	198
Figure 82 : Extractions simples sur sol réel pollué : Pb extrait (mg/kg sol sec).....	199
Figure 83 : Extractions simples sur sol réel pollué : Zn extrait (mg/kg sol sec).....	199
Figure 84 : Cinétique de désorption du sol réel pollué : concentration en solution (mg/l)	200

Figure 85 : Cinétique de désorption du sol réel pollué : comportement de l'arsenic	200
Figure 86 : Extractions séquentielles sur sol réel pollué : teneurs extraites en mg/kg de sol sec.....	202
Figure 87 : Extractions séquentielles sur sol réel pollué : quantités extraites en % du contenu total.....	203
Figure 88 : pH des lixiviats – CGLT sol réel pollué	207
Figure 89 : Conductivité des lixiviats – CGLT sol réel pollué.....	207
Figure 90 : Potentiel rédox des lixiviats – CGLT sol réel pollué.....	207
Figure 91 : Compact Granular Leach Test sur sol réel pollué : quantités cumulées lixiviées (% du contenu total)	208
Figure 92 : Compact Granular Leach Test sur sol réel pollué : quantités cumulées lixiviées (mg/kg sol sec)...	208
Figure 93 : CGLT – Arsenic extrait (mg/kg sol sec)	209
Figure 94 : CGLT – Sodium extrait (mg/kg sol sec).....	209
Figure 95 : CGLT – Chrome extrait (mg/kg sol sec).....	209
Figure 96 : CGLT – Plomb extrait (mg/kg sol sec).....	209
Figure 97 : CGLT - Zinc extrait (mg/kg sol sec).....	209
Figure 98 : Compact Granular Leach Test sol réel pollué : flux de polluants (mg/m ² s)	210
Figure 99 : CGLT sol réel - Evolution du flux d'arsenic	211
Figure 100 : CGLT sol réel - Evolution du flux de chrome.....	211
Figure 101 : CGLT sol réel - Evolution du flux de sodium	211
Figure 102 : CGLT sol réel - Evolution du flux de plomb.....	212
Figure 103 : CGLT sol réel - Evolution du flux de zinc	212
Figure 104 : Compact Granular Leach Test : émissions cumulées (mg/m ²).....	213
Figure 105 : Compact Granular Leach Test sol réel pollué : émissions cumulées (mg/m ²).....	213
Figure 106 : Arsenic – Emission cumulée CGLT	214
Figure 107 : Chrome – Emission cumulée CGLT	214
Figure 108 : Sodium – Emission cumulée CGLT	214
Figure 109 : Plomb – Emission cumulée CGLT.....	214
Figure 110 : Zinc – Emission cumulée CGLT	214
Figure 111 : CGLT – Concentration en arsenic dans les lixiviats et données d'équilibre.....	215
Figure 112 : CGLT – Concentration en chrome dans les lixiviats et données d'équilibre	216
Figure 113 : CGLT - Concentration en plomb dans les lixiviats et données d'équilibre	216
Figure 114 : CGLT – Concentration en sodium dans les lixiviats et données d'équilibre.....	217
Figure 115 : CGLT – Concentration en sodium dans les lixiviats et données d'équilibre (détail)	217
Figure 116 : CGLT – Concentration en zinc dans les lixiviats et données d'équilibre.....	218
Figure 117 : CGLT - Détermination du potentiel relargable pour le sodium.....	219
Figure 118 : CGLT - Détermination du potentiel relargable pour le zinc	220

Liste des principaux symboles et notations utilisés

Notation	Définition	Dimension
A	Aire du lit granulaire	L^2
B_i	Emission calculée par intervalle de temps	M/L^2
B_n	Emission calculée cumulée	M/L^2
C	Concentration du soluté en solution	M/L^3
C_i	Concentration à l'interface	M/L^3
C_o	Concentration initiale rapportée à l'unité de volume poreux	M/L^3
C_s	Concentration en phase adsorbée rapportée à l'unité de masse de sol sec	M/M
C_{sat}	Concentration à l'équilibre thermodynamique rapportée à l'unité de masse de sol sec	M/M
D	Coefficient de dispersion hydrodynamique	L^2/T
D_{cin}	Coefficient de dispersion cinématique	L^2/T
D_e	Coefficient de diffusion effectif	L^2/T
D_{eau}	Coefficient de diffusion dans l'eau	L^2/T
D_{mol} (ou D)	Coefficient de diffusion moléculaire	L^2/T
D_{obs}	Coefficient de diffusion observé dans le milieu poreux	L^2/T
E_i	Emission mesurée par intervalle de temps	M/L^2
E_n	Emission mesurée cumulée	M/L^2
H	Taux d'humidité du sol (teneur massique en eau)	%
I	Force ionique	M/L^3
J (ou J_n)	Flux massique instantané	M/L^2T
K_d	Coefficient de partition entre phase dissoute et phase adsorbée	L^3/M
K_f	Capacité d'adsorption de Freundlich	L^3/M
K_L	Capacité d'adsorption de Langmuir	L^3/M
K_s	Produit de solubilité	
L/S	Rapport liquide / solide	L^3/M
M	Masse de soluté cumulée relarguée	M
pe	Potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel de l'électron libre	
pH	Potentiel hydrogène	
q	Vitesse de Darcy ou densité de flux	L/T
Q	Terme source/puits	
R	Retard chimique	
S	Degré de saturation	
S_M	Concentration maximale adsorbée en phase solide	M/M

T_i	Temps moyen sur une période i	T
U_{\max}	Quantité maximale lixiviable par unité de masse de sol sec	M/M
V_e	Volume total d'eau dans le milieu poreux	L^3
V_p	Volume des pores	L^3
V_t	Volume total de milieu poreux	L^3
ϕ_c	Flux massique convectif du soluté	M/L^2T
ε	Porosité	
λ	Dispersivité	L
v	Vitesse effective ou vitesse de pores	L/T
θ	Teneur en eau volumique du milieu	
θ_p	Teneur en eau massique du milieu	
θ_{sat}	Teneur en eau volumique à saturation	
ρ	Masse volumique apparente totale du milieu poreux humide	M/L^3
ρ_a	Masse volumique apparente à l'état sec du milieu poreux	M/L^3
ρ_s	Masse volumique réelle du solide	M/L^3
τ	Tortuosité (retard physique)	
ζ	Potentiel dzêta	

Liste des abréviations

Notation	Définition
AFNOR	Association Française de NORmalisation
BCR	Bureau Communautaire des Références
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CGLT	Compact Granular Leach Test
CNA	Capacité de Neutralisation Acide
CSAC	Côte Saint-André sous Culture
EDTA	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid
EPA	Environment Protection Agency
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)
LAEPSI	Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et Systèmes Industriels
RECORD	REseau de COopération et de Recherche sur les Déchets

Introduction générale

Par son rôle d'interface vitale entre la biosphère, l'homme et l'environnement et de son caractère pratiquement non renouvelable à l'échelle des générations humaines, le sol constitue un patrimoine dont la gestion durable doit s'imposer comme une préoccupation essentielle.

La Science du sol est une science jeune et interdisciplinaire qui s'attache à un objet particulièrement complexe. L'agriculture représente le champ le plus traditionnel de la Science du sol, tandis que la préoccupation environnementale est plus récente : qualité des sols, pollution, gestion des déchets, réhabilitation, phytostabilisation, phytoremédiation, ... sont devenues des sujets d'études depuis quelques décennies seulement. Les disciplines scientifiques concernées par le transfert de polluants dans les sols sont nombreuses; citons principalement la chimie, la biologie et l'hydrologie.

Le recensement des sites pollués au début des années 1990 a fait apparaître en France l'importance du risque environnemental lié aux transferts potentiels des polluants dans les sols. Le BRGM et le Ministère de l'Environnement 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. Or les méthodologies expérimentales permettant d'obtenir une évaluation précise de cette mobilisation potentielle manquent à l'heure actuelle. Une méthodologie d'évaluation simple doit être centrée sur l'utilisation de tests de laboratoires pouvant être mis en oeuvre dans un contexte industriel, ce qui implique des contraintes de temps, de coût et de facilité de mise en oeuvre. Cependant, la multiplicité des procédures de lixiviation – extraction rend difficile l'établissement de comparaisons et de diagnostics sur la mobilisation des polluants contenus dans un sol pollué.

Nous proposons d'abord d'établir un état de l'art critique sur les tests de laboratoire pratiqués de manière courante, en collaboration avec le groupe « Tests de Lixiviation » de la Commission de Normalisation AFNOR X31E. Cette revue bibliographique, sous forme de fiches, a pour objectif de pré-sélectionner quelques tests qui seront mis à l'épreuve de manière expérimentale.

D'autre part, l'application des tests de lixiviation aux sols pollués et l'interprétation correcte des résultats expérimentaux de lixiviation nécessitent la connaissance des principaux phénomènes qui déterminent le relargage de polluants. Les sols sont des matrices poreuses complexes constituées de matière minérale, organique, de l'eau et de gaz. Le polluant peut exister dans le sol sous une forme adsorbée et sous une forme condensée (liquide ou solide selon l'état du composé en conditions normales de température et de pression). En absence de tout processus biologique et pour un polluant stable du point de vue chimique, les principaux phénomènes physico-chimiques déterminant le relargage du polluant (en milieu saturé) sont les équilibres d'adsorption-désorption sur la matrice solide, la solubilité du polluant dans l'eau (ou autre fluide de lixiviation) et le transport au sein de la matrice poreuse.

Aussi, afin de mettre en évidence ces phénomènes et leur poids dans le processus de mobilisation du polluant, nous proposons une partie expérimentale préliminaire destinée à mettre en

évidence les mécanismes de fixation et de mobilisation des polluants inorganiques dans les sols, dans les conditions fixées par la composition de la solution aqueuse : isothermes d'adsorption – désorption, cinétiques d'adsorption – désorption, rôle des constituants du sol dans la rétention.

Dans un second temps, nous nous proposons de « tester » les tests sélectionnés à l'issue de l'étude bibliographique. L'objectif de cette recherche est de favoriser la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus de rétention et de mobilisation en vue d'élaborer une méthodologie de caractérisation de la mobilité des polluants dans le sol. Les phénomènes biologiques n'ont pas été abordés spécifiquement dans ce travail. La méthodologie visée doit permettre l'établissement d'une échelle de mobilité, mais la simulation des conditions naturelles en fonction d'un scénario donné (prise en compte de la zone non saturée, du rapport L/S réel...) dépasse le cadre de cette étude.

Ces travaux sont le fruit d'une coopération entre le LAEPSI, l'AFNOR et l'association RE.CO.R.D., qui permet aux industriels de regrouper leurs besoins et leurs moyens de recherche, celle des pouvoirs publics et celle des chercheurs. Le LAEPSI développe des travaux pour l'évaluation de l'impact environnemental des déchets stabilisés et des polluants dans les sols. Réalisée dans le cadre d'un programme de recherche contractuel « sols pollués » liant l'association RE.CO.R.D.⁽¹⁾ et le LAEPSI ⁽²⁾ (INSA LYON), la présente étude vise la **caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués**. La partie expérimentale a été effectuée au LAEPSI, à l'exception de l'étude de la complexation du plomb par les acides humiques (Chapitre III), réalisée au QUESTOR Centre de Belfast (Irlande du Nord), dans le cadre du Doctorat Européen.

Le mémoire se compose de cinq parties :

- Le Chapitre I, après quelques rappels terminologiques, présente les aspects réglementaires inhérents aux sites et sols pollués en France et en Europe afin de permettre une meilleure compréhension des enjeux de cette étude ;
- Le Chapitre II propose d'abord une synthèse bibliographique des mécanismes hydrodynamiques et physico-chimiques contrôlant le transfert des polluants dans les sols, puis une revue exhaustive des tests de laboratoire permettant l'appréhension de la mobilité des polluants dans les sols pollués ;
- Le Chapitre III est consacré à une étude expérimentale des interactions entre un sol naturel et quatre éléments « métalliques » : As, Cr, Pb, Zn : il comprend l'étude des cinétiques d'adsorption – désorption et la mise en œuvre d'isothermes d'adsorption-désorption. Ce chapitre introduit également la notion de spéciation (extractions séquentielles) et met en évidence le rôle joué par les divers constituants du sol : une expérience de mise en équilibre plomb-acide humique est notamment proposée pour évaluer le phénomène de complexation sur la matière organique.

- Le Chapitre IV se propose de mettre en œuvre les tests de laboratoire sélectionnés sur le sol naturel précédent pollué de manière artificielle dans l'optique de caractériser les paramètres nécessaires à l'obtention d'une échelle de mobilité . Les procédures seront menées dans un premier temps sur le sol fraîchement pollué, puis sur ce même sol après un vieillissement de plusieurs mois ;
- Le Chapitre V applique les procédures testées dans le chapitre précédent sur un sol industriel pollué (arsenic, chrome, plomb, zinc) afin de permettre la proposition étayée d'une méthodologie d'évaluation de la mobilité des polluants inorganiques dans les sols pollués.

CHAPITRE I

Sols et sites pollués :

contexte et aspects réglementaires

Chapitre I SOLS ET SITES POLLUES : CONTEXTE ET ASPECTS REGLEMENTAIRES

I. Contexte

En raison de sa position d'interface dans l'environnement, le sol joue un rôle éminent dans les grands cycles biogéochimiques et le devenir des substances polluantes. Il constitue un système écologique, habitat d'une proportion importante de la biomasse continentale et réservoir d'une biodiversité considérable, encore faiblement connue. Enfin, le sol est le support trophique de la production végétale et un déterminant essentiel de la qualité des produits et indirectement de la santé humaine au travers des transferts d'éléments (dont les polluants) dans la chaîne alimentaire. Des fonctions environnementales plus larges donnent au sol un rôle important vis-à-vis de la qualité de l'air en tant que puits et source de carbone, lieu de dénitrification. Les relations sont encore plus directes entre le sol et la qualité de l'eau dans la mesure où le ruissellement, l'érosion, l'infiltration et l'entraînement des polluants altèrent la qualité chimique et biologique des eaux superficielles et souterraines.

Devant la prise en compte de ces fonctions, il est nécessaire de définir des notions de qualité des sols qui ne soient plus les seuls concepts de fertilité physique chimique et biologique des agronomes. En effet, les connaissances sur l'évolution des contaminations de toutes origines sont encore insuffisantes. Par contraste avec la tendance à gérer globalement les milieux aquatiques et atmosphériques, ce savoir parcellaire donne une impression d'incohérence alors que le sol apparaît largement comme une interface entre ces milieux, et comme le porteur symbolique de la valeur du patrimoine global (ACADEMIE DES SCIENCES, 1998). KREIT (1996) note : « Il est utile de rappeler , en premier lieu, que la protection des sols à l'égard des pollutions est une préoccupation relativement récente. Si ce souci n'est venu que tardivement, c'est bien parce que le sol a été trop longtemps considéré comme « une boîte noire », une sorte de réceptacle illimité destiné à accueillir nos déchets et les polluants générés par nos activités industrielles et urbaines. »

Les sites pollués ne constituent donc pas, dans notre pays, un phénomène nouveau, si ce n'est par l'ampleur du constat. Les sites pollués ont conservé la trace d'activités, abandonnées pour certaines, qui reflètent les évolutions techniques et économiques de l'histoire industrielle. Ainsi certaines pollutions de sols sont dues à des pratiques anciennes en matière de déchets (épandage de boues de stations d'épuration par exemple). Comme l'ensemble des pays anciennement industrialisés, la France se trouve aujourd'hui confrontée aux multiples questions posées par la découverte des sites et sols pollués, la détermination du sort à leur réserver, et les contraintes qui en découlent.

II. Aspects réglementaires et normatifs relatifs aux sites et sols pollués

II.1. Terminologie

Il importe, dans un premier temps, de bien distinguer les notions de site et de sol.

Sol : Le sol est défini comme la « *couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes* » (projet de norme internationale ISO/TC 190 sur la qualité des sols).

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 ET SEVEQUE, 1998).

Site : le règlement du Conseil n°1836/93 du 29 juin 1993 permettant la participation volontaire des entreprises du secteur industriel à un système communautaire de management environnemental et d'audit donne du site la définition suivante :

« *Tout terrain sur lequel sont exercées, en un lieu donné, sous le contrôle d'une entreprise, des activités industrielles, y compris tout stockage de matières premières, sous-produits, produits intermédiaires, produits finis et déchets que comportent ces activités, ainsi que tout équipement et toute infrastructure, fixes ou non, intervenant dans l'exercice de ces activités.* ». Le sol est donc inclus dans le site, des éléments physiques artificiels, (aménagement ou équipements réalisés par l'homme) ou naturels (eaux superficielles ou souterraines, végétation, faune) pouvant s'y ajouter.

Site pollué : En France, la définition et la qualification des sites sont actuellement réalisées selon la méthode d'évaluation simplifiée des risques à laquelle est associé un référentiel définissant des seuils d'action pour différents milieux (STREBELLE, 1996). La circulaire du Ministère de l'Environnement du 3 décembre 1993 relative à la politique nationale de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués précise même : « *Un site sera considéré comme pollué lorsque la première évaluation simplifiée des risques conduira à prescrire une étude plus approfondie.* ».

Dans le recensement des sites et sols pollués de 1996, le Ministère de l'Environnement 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.* »

RAZAFINDRADTANDRA ET SEVEQUE (1998) définissent un site pollué comme un « *site présentant un risque réel ou potentiel pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution de l'un ou l'autre des milieux, résultants de l'activité actuelle ou ancienne.* »

Il convient également de définir la notion de polluant et de préciser les termes employés pour désigner les métaux lourds.

Pollution : La directive n°96/61 CE du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et la réduction intégrée de la pollution (dite directive IPPC) comporte une définition de la notion de pollution. L'article 2-2 de la directive indique : « *L'introduction directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances, de vibrations, de chaleur ou de bruit dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité de l'environnement, d'entraîner des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier.* »

Pour apprécier l'existence d'une pollution dans un sol, il faut donc rechercher la présence de substances nocives, déterminer leur mode de transfert et leur cible (environnement, homme, faune). Nous nous intéresserons aux deux premiers points, l'évaluation des relations dose - effet dépassant le cadre de notre étude.

Métaux lourds / éléments en traces / polluants inorganiques :

L'Académie des Sciences a écarté l'appellation « métaux lourds » couramment utilisée pour désigner les micro-polluants minéraux des sols, des eaux, des sédiments, dont la masse volumique est supérieure à 5 mg/l et qui peuvent former des sulfures (ADRIANO, 1986 ; CRINE, 1993). En effet, cette définition s'applique improprement à des métaux n'ayant pas nécessairement ces propriétés ainsi qu'à des éléments non métalliques (arsenic, antimoine, sélénium...).

Les notions de danger et de risque, souvent conjointement employées sont parfois confondues.

Danger : la notion de danger est liée à la possibilité pour une substance, du fait de ses caractéristiques ou propriétés intrinsèques, de provoquer des dommages aux personnes, aux biens, à l'environnement, dans des conditions déterminées d'exposition (RAZAFINDRADTANDRA ET SEVEQUE, 1998).

Risque : L'Académie des Sciences définit le risque comme la probabilité d'un effet néfaste et de l'importance d'un tel effet résultant de la présence d'un danger (consultation mixte d'experts FAO/OMS).

II.2. Situation de la réglementation en France et en Europe

II.2.1. Généralités : cadre législatif

Les particularités physiques du sol, qui tiennent à sa complexité et à son hétérogénéité, peuvent expliquer, au niveau national comme au niveau européen, l'absence de cadre juridique permettant une gestion globale des sites pollués. Le sol, n'a pas connu le même développement de règles protectrices que l'air et l'eau qui constituent des milieux homogènes.

En outre, à la différence de l'air et de l'eau, le sol est un bien, c'est-à-dire une chose appropriable. La non-appropriation de l'eau (eau courante et eau de mer) et de l'air laisse un champ ouvert à l'avancée de nouvelles législations tandis qu'il faut composer avec le droit de propriété pour protéger le sol.

Le sol ne bénéficie donc pas d'un régime juridique spécifique de protection, encore moins d'une législation d'ensemble, ni en droit national, ni à l'échelle européenne. La résolution 72/19 du conseil de l'Europe adoptée en 1972 par les Ministres pose les principes d'une charte sur les sols et la nécessité de les protéger. La Commission entend renforcer et formaliser l'activité de suivi et d'observation des sols, base pour une législation. Ainsi, l'Europe s'achemine vers une législation de plus en plus restrictive en ce qui concerne les apports de polluants aux sols. Ceci est en accord avec des résultats de travaux sur l'effet possible de faibles doses sur l'homme (la dose de plomb jugée acceptable dans le sang est passée de 50 µg/dl en 1990 à moins de 20 actuellement) ou sur certains micro-organismes du sol (rhizobium). En revanche, les pays européens sont loin de s'entendre sur les seuils définissant des sites pollués ou la nécessité d'une intervention.

II.2.2. Gestion des sites pollués : politique française

En France, malgré l'absence de cadre législatif, le Ministère de l'Environnement a entamé depuis quelques années une politique en matière de sites pollués.

Deux approches sont combinées :

- Une approche technique fondée sur un protocole d'évaluation qui permet d'aboutir à la détermination du niveau de pollution et des opérations de réhabilitation et de suivi à mettre en œuvre ;
- Une approche administrative fondée sur une série de circulaires adressées aux préfets qui constituent le seul cadre juridique existant.

- Circulaire non publiée du 3 décembre 1993 (circulaire Barnier) relative à la politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués.
- Circulaire du 3 avril 1996 relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques sur les sites industriels en activité.
- Circulaire du 18 avril 1996 relative aux listes des entreprises concernées par les diagnostics initiaux, à leur validation et au contenu des arrêtés préfectoraux prescrivant les études.
- Circulaire du 7 juin 1996 relative aux procédures administratives et juridiques applicables en matière de réhabilitation de sites pollués.
- Circulaire n°97-072 du 12 février 1997 relative à l'appréciation des risques vis-à-vis des alimentations en eau potable et à l'information des entreprises concernées.
- Note du 1^{er} septembre 1997 sur la mise en oeuvre des mesures prévues par l'article 23 de la loi du 19 juillet 1976 envers le propriétaire du terrain, de l'immeuble ou des installations industrielles.
- Circulaire n°97-94 du 10 novembre 1997 relative à la résorption des décharges brutes.
- Circulaire du 31 mars 1998 (non publiée au J.O.) faisant le point sur le recensement et le diagnostic des sites pollués.
- Circulaire du 2 avril 1999 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement - sites et sols pollués.

Tableau 1 : Liste récapitulative des circulaires et notes administratives relatives à la gestion des sites pollués

La circulaire du 3 avril 1996 résume les objectifs essentiels de cette politique :

1. recenser les sites (potentiellement) pollués ;
2. sélectionner les sites pollués ;
3. surveiller et si nécessaire traiter les sites pollués.

Il faut noter, comme le précise la circulaire, que cette politique ne concerne que les « sites et sols pollués par les activités industrielles ». Or les sites peuvent avoir été pollués par des activités agricoles, par le relargage d'hydrocarbures dû au lessivage d'un parking par les eaux de pluie...

Le second recensement effectué en 1996 par le Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire fait état de 896 sites ou sols pollués sur le territoire français.

L'augmentation du nombre de sites depuis le premier recensement de 1994 est nette, de 669 à 896.

- 266 sont des nouveaux sites pollués recensés ;
- 86 sites, qui ont fait l'objet d'un traitement, passent en annexe I ou II (sites traités avec ou sans restrictions d'usages) ;
- 176 sites sont en cours de traitement ;
- 287 sites font l'objet d'un diagnostic approfondi ou d'une étude de faisabilité.

Au delà des chiffres, cet inventaire permet de mieux cerner la nature de ces sites. Trois remarques s'imposent :

Tout d'abord, la répartition géographique des sites est assez cohérente avec le poids industriel présent et passé des régions : l'Île de France, Rhône Alpes et le Nord-Pas-de-Calais rassemblent, à eux seuls, plus de 40 % des sites recensés.

D'autre part, moins d'un site sur deux est situé dans une zone habitée, mais 38 % sont situés à moins de 100 m d'une habitation, et 37 % à moins de 50 mètres d'un cours d'eau. C'est dire l'urgence de les traiter.

Enfin, les principales sources de pollution sont d'origine industrielle : métaux ferreux, chimie, traitement des déchets, industrie du pétrole et du gaz naturel, anciennes usines à gaz...

L'actualisation permanente de ce recensement découle d'une meilleure connaissance de la pollution des sols sous-tendue par deux types d'actions :

- Réalisation d'inventaires historiques approfondis, fondés sur l'exploitation des archives départementales et permettant des relevés quasi-exhaustifs des sources de pollution des sols.
- Prescription d'une étude des sols et d'une évaluation simplifiée des risques pour les établissements industriels exerçant actuellement une activité susceptible d'avoir pu provoquer, dans le passé, une pollution des sols (circulaire du 3 avril 1996).

La circulaire non publiée du 31 mars 1998 (recensement et diagnostic) fait le point sur la politique du Ministère de l'environnement en matière de réhabilitation des sites pollués. Les principales dispositions évoquées sont :

- Réalisation d'un diagnostic avant fin 1998 sur tous les sites pollués recensés;
- Evacuation immédiate des déchets et mise en place d'une clôture sur les sites contenant en surface des produits dangereux ;
- Mise en place systématique d'une surveillance des eaux sauf si les résultats de l'évaluation simplifiée (réalisée en application de la circulaire du 12 février 1997) ont montré que le site ne présentait pas de danger ;
- Communication au public sans restriction des résultats des inventaires historiques réalisés par le CNRS et le BRGM.

En outre, une base de données présentant l'inventaire des sites et sols pollués (recensement 1996 actualisé) est disponible depuis le 28 décembre 1999 sur le site Internet du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

II.3. Méthode d'évaluation simplifiée des risques

Les objectifs de réhabilitation d'un site ou d'un sol pollué peuvent être de différentes qualités : plus les teneurs visées seront proches du fond géochimique « naturel », plus l'investissement sera élevé. Ces objectifs diffèrent selon les quatre approches retenues. On oppose généralement ces approches par paire.

II.3.1. Approche générique/approche spécifique

Selon l'approche générique, les objectifs de dépollution sont calqués sur des seuils correspondant à des exigences nationales sans prendre en compte les spécificités locales. L'approche spécifique s'articule autour d'une évaluation simplifiée des risques au cas par cas. Cette évaluation –qualitative et quantitative- permet d'établir certains des critères qui seront retenus comme paramètres des objectifs de la dépollution.

II.3.2. Approche multifonctionnelle/approche par usage

L'approche multifonctionnelle d'un site pollué vise à préserver l'ensemble de ses fonctions (support de construction, fournisseur de matières premières, biotope, surface de vie de l'homme...). Cependant le coût associé à cette approche rend souvent toute opération de réhabilitation irréalisable.

L'approche du site pollué par son usage actuel ou prévu a pour objectif de traiter le site dans la mesure et en proportion du nécessaire. Quelques fonctions du sol sont protégées, restaurées ou rétablies, pour permettre un usage déterminé actuel ou futur.

La France a retenu une double approche **spécifique et par usage**. Les objectifs de contamination résiduelle sont fonction de l'usage ultérieur du site. Une méthodologie d'évaluation des risques a été développée sous la tutelle du Ministère de l'Environnement.

La Figure 1 résume les étapes de cette méthodologie.

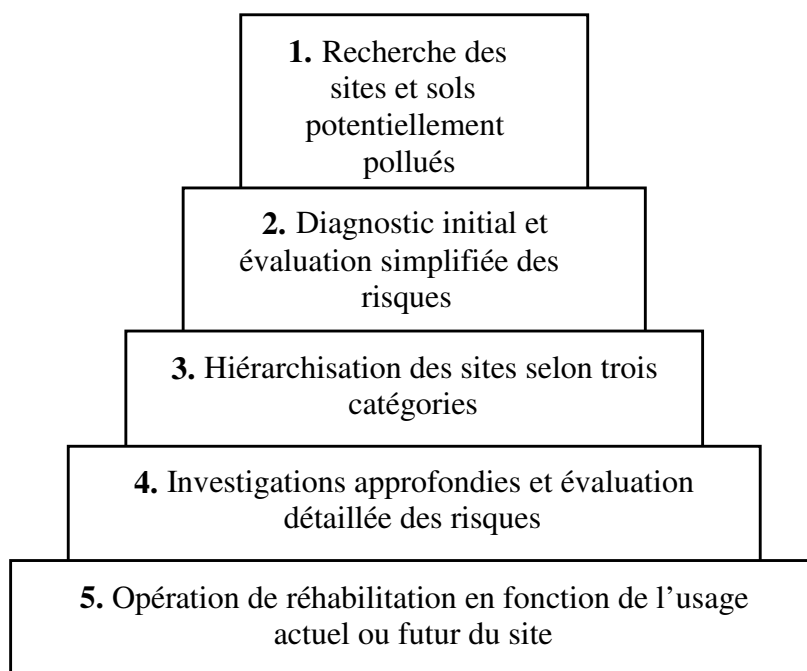


Figure 1 : Méthodologie d'évaluation des risques

III. Polluants concernés

III.1. Types de polluants rencontrés

Le recensement effectué en France en 1996 par la DPPR (Ministère de l'Environnement) fait apparaître un nombre d'anciens dépôts de déchets ou de terrains, pollués par une activité passée ou présente, de 896. Le Tableau 2 indique le type des pollutions rencontrées lors de l'inventaire, et le pourcentage du nombre de sites concernés par chaque type.

Polluants – 756 cas étudiés	%
Hydrocarbures	49
Plomb	20
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	19
Solvants halogénés	15
Chrome	15
Zinc	15
Cyanure	12
Cuivre	11
Arsenic	10
Nickel	8
Polychlorobiphényles (ou terphényles)	7
Solvants non halogénés	7
Cadmium	7
Mercure	6

Tableau 2 : Nature des polluants présents dans les sites pollués (DPPR, 1996)

Parmi les produits apportés ou présents naturellement dans les sols, ou introduits par les activités humaines, les substances inorganiques (métaux ou non métaux) occupent une place importante. Les métaux les plus fréquemment rencontrés sont **le plomb, le chrome, le zinc et le cuivre**. Sur 669 sites pollués recensés en 1994 par le Ministère de l'Environnement sur le territoire de la France métropolitaine, 284 révélaient la présence d'au moins un composé inorganique métallique ou non métallique : **100 du plomb, 85 du zinc, 82 du chrome, 47 de l'arsenic**, 38 du cadmium, 34 du nickel, 30 du mercure, 14 du baryum.

Dans le cadre de notre étude, nous examinerons plus particulièrement le comportement de l'arsenic, du chrome, du plomb et du zinc.

III.2. Origine des métaux dans les sols

III.2.1. Notions d'éléments en trace et de métaux lourds

III.2.1.a. Classification des métaux : notion de métaux lourds

La définition du terme métal est sujette à controverses et les classifications adoptées sont diverses selon les champs disciplinaires considérés.

Dans la classification périodique des éléments, les métaux et métalloïdes comprennent tous les éléments sauf les gaz rares et H, B, C, N, O, F, P, S, Cl, Br, I et At (GADD, 1992). Les métalloïdes sont les éléments Si, Ge, As, Se, Sb et Te, tandis que les métaux regroupent les éléments du « bloc-s » (groupes Ia et IIa, métaux alcalins (cations monovalents) et métaux alcalino-terreux (cations divalents)), ceux du « bloc-p » (groupes IIIb à VIb) et les métaux de transition.

PEDRO ET DELMAS (1970) distinguent différentes catégories d'éléments (A, B, C, D, E) en se basant sur leurs caractéristiques chimiques (constante d'acidité ou pKa des ions, produits de solubilité des hydroxydes, carbonates et sulfures). Ces caractéristiques sont en relation avec le rayon ionique r de l'élément et la charge de l'ion Z . L'affinité de quelques éléments traces peut être expliquée par association avec des éléments majeurs (sous certaines conditions, en particulier selon le pH du sol). Ainsi Cd^{2+} a un comportement proche de Ca^{2+} , ce qui en fait un des éléments en traces les plus mobiles (catégorie A). Au contraire, Cr^{3+} exhibe un comportement proche de Al^{3+} ou Fe^{3+} , sa mobilité est donc réduite sauf en conditions complexantes ou réductrices (catégorie C). La plupart des autres éléments en traces (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) se rapprochent de Mg^{2+} ou Fe^{2+} et sont donc dotés d'une plus grande mobilité en milieu peu acide (catégorie B).

La dichotomie acides forts/acides faibles selon la théorie de Lewis définit un « acide de Lewis » comme un accepteur de doublet électronique, une « base de Lewis » comme un donneur de doublet électronique.

La terminologie « métaux lourds » est relativement floue. Ceux-ci sont souvent définis comme un groupe de 65 éléments métalliques, de densité supérieure à 5, pouvant avoir des effets toxiques sur les micro-organismes et autres formes de vie. Cette définition regroupe cependant des éléments dont les propriétés chimiques et biologiques diffèrent, certains d'entre eux ayant des structures typiquement non métalliques (GADD, 1992).

III.2.1.b. Notion d'élément en trace

L'« élément en trace » n'est pas seulement défini par sa teneur (en moyenne inférieure à $1000 \cdot 10^{-6}$ g/g) qui est un critère statique, mais aussi par certaines propriétés comme sa mobilité géochimique et les composés qu'il peut former. Les éléments en traces du sol à caractère polluant reconnu, susceptibles de retenir en premier lieu l'attention, sont ceux qui, à cause de leur nature, sont toxiques à faibles teneurs dans les organismes animaux ou végétaux et peuvent être disséminés dans l'environnement : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn...

Certains éléments sont des « oligo-éléments » indispensables au développement ou à certaines fonctions des organismes vivants : Cu, Zn, Ni, Co, mais peuvent devenir toxiques selon la nature, la teneur, la mobilité et la biodisponibilité de l'élément et du milieu considéré. En revanche d'autres métaux (plomb ou mercure par exemple) n'ont aucune fonction biologique essentielle connue à ce jour.

Par la suite, nous emploierons le plus souvent, par souci de simplification, le terme générique « métaux » , mais nous parlerons d'éléments en traces pour désigner les polluants inorganiques faisant l'objet de notre étude, c'est-à-dire **As, Cr, Na, Pb, Zn**.

III.2.2. Origine des éléments en traces

Les métaux sont ajoutés au sol soit de manière directe par des pratiques agricoles intensives (pesticides, fertilisants, épandages organiques), soit de manière indirecte par transport atmosphérique d'émissions automobiles (combustion des véhicules à moteur) ou industrielles (activités minières, industries métallurgiques, dépôts de déchets urbains ou industriels), voire par ruissellement des eaux de pluie sur des surfaces imperméabilisées chargées.

CHAPITRE II

Synthèse bibliographique : caractérisation de la mobilité des polluants inorganiques dans les sols

Chapitre II SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE : CARACTÉRISATION DE LA MOBILITÉ DES POLLUANTS INORGANIQUES DANS LES SOLS

Les problèmes de ressources en eau et de pollution ont généré de nombreuses études de transferts d'eau ou de migrations conjointes d'eau et de solutés en milieu poreux. Les mécanismes de transfert de substances en solution dans les sols peuvent être analysés en termes :

- Hydrodynamiques : paramètres convectifs et dispersifs exprimant la diffusion moléculaire, la dispersion cinématique, les effets résultant des distributions hétérogènes des vitesses ;
- Physico-chimiques : paramètres de sorption caractérisant les échanges au sein du fluide ou du milieu poreux, l'adsorption, la chimisorption.

Ces mécanismes peuvent être modélisés en considérant des hypothèses simplificatrices. L'ajustement de ces modèles nécessite la connaissance de différents paramètres physico-chimiques ou hydrodynamiques. Les valeurs de ces paramètres peuvent être approchées par les données de la littérature ou déterminées empiriquement. Aussi l'appréhension de la mobilité des substances dans les sols est soumise à la mise en œuvre de tests de laboratoire. L'objectif de ces tests est de permettre la compréhension des phénomènes mis en jeu et la simulation du comportement des substances dans les sols. Après une discussion sur l'objet et la représentativité des tests de lixiviation, nous dresserons une liste des tests existants, puis présenterons une sélection de ces tests.

I. Aspects hydrodynamiques : transfert en milieu poreux saturé

Sur le terrain, les mécanismes contrôlant le transport de polluants à travers le sol vers l'aquifère sont la percolation convective et la dispersion qui regroupe la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique (MOLINARI ET ROCHON, 1976), ainsi que les modes d'échange entre le solide et la phase mobile. Les propriétés hydrauliques, physiques et chimiques d'un sol peuvent affecter la quantité de constituants inorganiques dans les eaux de ruissellement.

I.1. Caractérisation du sol vis-à-vis des transferts

I.1.1. Types d'eau dans la zone saturée

L'hydrodynamique considère deux types d'eau en milieu poreux saturé :

- L'*eau de gravité* qui représente la fraction mobile de l'eau du sol et contribue activement aux transferts de matière en solution et en suspension ;
- L'*eau de rétention*, immobile, qui constitue le principal milieu réactionnel des phénomènes de solubilisation et insolubilisations organo-minérales (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994).

L'eau de rétention est absorbée par la roche. Elle comprend l'eau hygroscopique et l'eau capillaire. L'eau gravitaire remplit l'espace libre des pores, obéit à la force de gravité et transmet la pression hydrostatique. La proportion entre les deux types d'eau peut varier au cours du temps.

I.1.2. Masses volumiques

La *masse volumique apparente humide*, ou totale, d'un milieu poreux, est exprimée par :

$$\rho = \frac{M_t}{V_t}$$

Où M_t est la masse totale de solide humide

Et V_t le volume total de solide humide.

La *masse volumique apparente sèche* est le rapport de la masse de sol sec M_s et du volume total V_t :

$$\rho_a = \frac{M_s}{V_t}$$

La *masse volumique réelle* du solide est définie par :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$$

Où V_s est le volume de solide sec.

I.1.3. Porosités

La porosité volumique ε d'un sol est définie comme le rapport du volume des vides (également appelé volume des pores V_p) au volume total de sol V_t . BONNEAU ET SOUCHIER (1994) distinguent la porosité « texturale » de la porosité structurale.

La *porosité « texturale »* est liée à l'arrangement des particules entre elles (sables et limons, enrobages ou amas d'argiles). Les tailles de pores sont, pour les matrices argileuses, généralement inférieures à 50 nm. Pour un sable grossier compacté, la taille maximale des pores est de l'ordre de quelques centaines de microns. Cette porosité fine représente un système où prédominent les phénomènes de transferts de type « diffusifs » ; l'interaction de la phase liquide avec la matrice y est prépondérante ; les vitesses lentes de transfert ne peuvent concurrencer les cinétiques des réactions physico-chimiques qui peuvent s'y produire (adsorption, précipitation).

La *porosité structurale* est moins liée à la constitution du matériau qu'à son histoire. Les fissures délimitant les agrégats et la porosité tubulaire dues aux racines et autres organismes vivants constituent autant d'accidents structuraux qui jouent un rôle préférentiel dans les transferts rapides, le plus souvent verticalement et souvent jusqu'à une grande profondeur.

Cette distinction détermine l'existence d'un double système de déplacement : dans les crevasses, les écoulements sont généralement convectifs (parfois pelliculaires le long des parois) et, dans les massifs déterminés par les fissures, les transferts hydriques et de solutés sont de nature diffusive. Ce double déplacement induit l'existence de plusieurs échelles temporelles pour l'écoulement.

I.1.4. Teneurs en eau

Les *teneurs en eau massique* θ_p et *volumique* θ sont définies respectivement par :

$$\theta = \frac{V_e}{V_t}$$

$$\theta_p = \frac{M_e}{M_s}$$

où M_e et V_e sont, respectivement, la masse et le volume total d'eau dans le milieu.

Le *degré de saturation* S représente la fraction du volume des pores V_p occupée par l'eau V_e . On a :

$$S = \frac{V_e}{V_p} = \frac{\theta}{\theta_{sat}} = \frac{\theta}{\varepsilon}$$

θ_{sat} est la teneur en eau à saturation. S tend vers 0 dans un sol sec et vers 100 % dans un sol totalement saturé.

I.1.5. Perméabilité

La perméabilité est l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par l'eau, sous l'action d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance du milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse. Le coefficient de perméabilité permet la mesure de la perméabilité. Il est défini par la loi de Darcy : c'est le volume d'eau gravitaire (en m³) traversant en une unité de temps une unité de section (en m²) orthogonale à la direction de l'écoulement sous l'effet d'une unité de gradient hydraulique. Il a la dimension d'une vitesse.

I.2. Modes de transport

Les mécanismes de transport fondamentaux sont la convection et la dispersion. (DESTRIBATS *et al.*, 1994). Le **transport conservatif** d'une espèce met en œuvre ces mécanismes en respectant la loi de conservation de la matière : aucune molécule de soluté n'est retenue lors de son passage dans le sol.

Le caractère **non conservatif** du transport est lié aux mécanismes d'interactions entre la phase immobile (matrice solide et eau liée) et les éléments transportés (DE MARSILY, 1981). Il convient alors d'introduire un terme source/puits dans la loi de conservation de la matière au cours du transport.

Le terme source/puits traduit l'effet des mécanismes d'interaction en exprimant de manière globale les phénomènes de sorption.

Hypothèses simplificatrices :

- Le milieu est considéré comme continu à l'échelle de l'élément de volume représentatif ;
- La matrice solide est indéformable, homogène et isotrope à cette échelle ;
- Le milieu est saturé en eau ;
- L'écoulement est unidirectionnel ;
- L'écoulement est isotherme ;
- Les variations de masse volumique et de viscosité de la solution en fonction de la concentration en soluté sont négligeables ;
- Le régime hydrodynamique est permanent : la plupart des modèles simples reposent sur la permanence du régime (q , θ , D sont constants) ;
- La vitesse interstitielle est faible : la dispersion axiale du soluté dans la fraction mobile devient du même ordre de grandeur que la dispersion dans la fraction liée. Il est inutile de distinguer deux fractions de fluide, le transport de soluté étant le même dans ces deux fractions.

I.2.1. Convection

La loi de Darcy décrit le transport de soluté par le mouvement général de l'eau en zone saturée à la vitesse constante q . Le flux massique convectif du soluté (au travers d'une surface unitaire perpendiculaire au sens de l'écoulement) est donné par :

$$\vec{\Phi}_c \equiv \vec{q}.C$$

où C est la concentration du soluté en solution.

I.2.2. Dispersion cinématique et diffusion moléculaire

La **dispersion** recouvre l'ensemble des phénomènes mécaniques et physico-chimiques provoquant l'éloignement dans le temps et dans l'espace de particules initialement voisines.

En milieu poreux, on distingue dans les mécanismes de dispersion liés au déplacement d'une solution (MOLINARI ET ROCHON, 1976):

- La diffusion moléculaire ;
- La dispersion cinématique.

La *diffusion moléculaire* est un phénomène physique provenant de l'agitation moléculaire, elle est liée aux caractéristiques du produit en solution. La *dispersion cinématique* exprime la non uniformité de la distribution de vitesse d'un fluide s'écoulant à travers un milieu poreux, elle dépend des caractéristiques de l'écoulement.

I.2.2.a. Diffusion moléculaire

Dans un milieu liquide immobile, les atomes ou les molécules d'un élément ou d'un composé chimique, dissous dans ce milieu, sont soumis au phénomène de diffusion, qui transforme une hétérogénéité locale de concentration en une concentration homogène dans tout le milieu considéré (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994). Dans un sol saturé, la diffusion est le mécanisme qui stocke, réversiblement, dans des compartiments où l'eau est immobile et piégée, des ions, qui, par ailleurs, circulent rapidement dans des pores continus.

La loi de Fick exprime le fait que le flux de matière transporté par unité de surface, J_n ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$), est proportionnel au gradient de concentration de la substance, mesuré normalement à la surface :

$$\vec{J}_n = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}C}$$

où $D = D_{\text{mol}}$ = coefficient de diffusion, m^2/s

C = concentration massique, kg/m^3

Le signe négatif montre que la diffusion a lieu dans la direction opposée au gradient de la concentration. Ceci constitue la première loi de Fick.

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 :

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

Les solutions analytiques obtenues dépendent des systèmes étudiés, c'est-à-dire des conditions aux limites et initiales.

Si le solide considéré a une profondeur infinie ($x > 0$) et si la concentration initiale est uniforme et égale à C_0 :

$$t=0 \quad c(x,0) = C_0$$

Et la condition limite :

$$t > 0 \quad c(0,t) = C_i$$

La solution analytique de l'équation existe :

$$C(x,t) = C_i \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_0 \cdot \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

où

$$\operatorname{erf} z = 2 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

Dans le cas de la diffusion dans le solide des ions solubles, on peut admettre que pour $t > 0$, $C_i > 0$ et donc approximer la relation précédente par :

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Dans ce cas, le flux de diffusion à la surface située à $x=0$ est donné par l'expression suivante :

$$J(t) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = (C_0 - C_i) \cdot \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} = C_0 \cdot \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$$

et la masse diffusée par la surface extérieure S :

$$M(t) = 2(C_0 - C_i)S \cdot \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} = 2C_0S \cdot \frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}$$

I.2.2.b. Dispersion cinématique

Contrairement à la diffusion qui se produit même si le solvant est macroscopiquement immobile, la dispersion est l'ensemble des phénomènes qui contribuent au déplacement relatif, les uns par rapport aux autres, des molécules des corps dissous (ou en suspension), quand le solvant (fluide vecteur) est en mouvement. Le milieu poreux lui-même (ainsi que ses caractéristiques géométriques, physiques et chimiques) est l'un des paramètres globaux qui influencent le système dispersif.

On admet généralement que D_{cin} est proportionnel à la vitesse interstitielle de l'eau :

$$D_{cin} = \lambda \cdot |v|$$

v (en m/s) est la vitesse interstitielle ou vitesse de pores définie par :

$$\vec{v} = \frac{\vec{q}}{\theta}$$

λ est la dispersivité (en m), coefficient déterminé de manière empirique.

Il est possible de modéliser la dispersion totale en exprimant (loi de Fick) que le flux dispersif Φ_d est proportionnel au gradient de concentration du soluté :

$$\vec{\Phi}_D = -\theta \cdot D_d \cdot \overrightarrow{grad}(C)$$

où D_d : coefficient de dispersion hydrodynamique (m^2/s) avec $D_d = D_{cin} + D_{mol}$.

Il est utile de rappeler que, dans la plupart des cas lors d'études de transfert de solutés, la diffusion moléculaire est négligeable par rapport à la dispersion cinématique.

1.3. Modèles de transfert

1.3.1. Transport conservatif : équation de convection-dispersion

Pour résumer, le flux total du soluté dû aux mécanismes physiques de transport conservatif (ou non réactif) s'écrit sous la forme :

$$\vec{\Phi}_T = \vec{\Phi}_C + \vec{\Phi}_D = \vec{q} \cdot C - \theta (D_{mol}(\theta) + \frac{\lambda}{\theta} q) \cdot \overrightarrow{grad}(C)$$

Note : La décomposition du transfert en terme convectif, représentant le déplacement moyen et un terme dispersif, intégrant les effets des hétérogénéités, est arbitraire ; le rôle respectif de chacun des termes dépend essentiellement du degré de finesse avec lequel le milieu poreux peut être décrit (DE MARSILY, 1981, cité par HEBRARD-LABIT, 1998).

Le principe de continuité exprime :

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + div(\vec{\Phi}_T) = 0$$

L'équation de transport du soluté en milieu poreux non saturé s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \cdot C) = div(\theta \cdot D(\theta, q) \cdot \overrightarrow{grad}(C) - \vec{q} \cdot C)$$

Cette équation est dite **équation de convection-dispersion**.

I.3.2. Transport non conservatif – Interactions solide / liquide

Les mécanismes d'interactions entre la phase immobile (matrice solide et eau liée) et les éléments transportés peuvent rendre la migration des solutés au sein du milieu poreux *non conservative* (DE MARSILY, 1981) ou *réactive*. Il convient alors d'introduire un terme source/puits dans la loi de conservation de la matière au cours du transport.

Le terme source/puits traduit l'effet des mécanismes d'interaction en exprimant de manière globale les phénomènes de sorption. On pose :

$$Q = -\rho \frac{\partial C_s}{\partial t}$$

où ρ = masse volumique apparente sèche (kg/m³)

C_s = fraction massique du soluté adsorbé (kg/kg sol sec)

L'équation de transport du soluté devient, en considérant un flux unidirectionnel dans la direction x :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta \cdot C) = \frac{\partial}{\partial x}(\theta \cdot D(\theta, q) \cdot \frac{\partial C}{\partial x}) - \frac{\partial(C \cdot q)}{\partial x} + Q$$

Q peut être déterminé de manière empirique en précisant la relation entre les concentrations C_s et C . Il faut en effet caractériser l'équilibre chimique par une isotherme d'adsorption, linéaire ou non, qui exprime la quantité de polluant présente dans le sol en fonction de la concentration dans l'eau des pores : $C_s = f(C)$. Ces relations feront l'objet du paragraphe Chapitre II II.2.

I.3.3. Expression analytique globale du transport unidirectionnel de soluté en milieu saturé

Le bilan total s'écrit :

$$(\text{Transport convectif}) + (\text{transport par dispersion}) = (\text{variation du stock}).$$

En milieu poreux saturé, la porosité ε est égale au volume relatif de solution θ . L'équation de propagation devient :

$$-q \frac{\partial C}{\partial x} + D\varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial C_s}{\partial t}$$

Où q est le débit unitaire de Darcy en m/s

ε est le volume relatif de solution (= porosité en milieu saturé)

C la concentration volumique en soluté en phase liquide

C_s la concentration volumique en soluté en phase solide

D coefficient de dispersion axial apparent.

Plusieurs simplifications sont possibles selon les hypothèses considérées :

1. En négligeant les processus de sorption, il vient :

$$-q \frac{\partial C}{\partial x} + D\varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t}$$

2. Si l'on néglige la convection (cas d'un test sans agitation) :

$$D\varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial C_s}{\partial t}$$

si l'interaction entre le polluant et le sol est de type linéaire (cf. II.2), alors :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = K_d \frac{\partial C}{\partial t}$$

et

$$D\varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = (\varepsilon + (1-\varepsilon)K_d) \frac{\partial C}{\partial t}$$

soit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} K_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Cette équation traduit le retard chimique dû à l'interaction linéaire sol / soluté. Pour une revue exhaustive des modèles de transport non conservatif de solutés interagissant linéairement avec un milieu poreux, on peut se rapporter à la publication de SARDIN *et al.* (1991).

Le coefficient de diffusion observé déterminé expérimentalement dépend alors du coefficient de diffusion effectif de l'espèce, du coefficient de partage sol / eau et de la porosité du milieu.

$$D_{obs} = \frac{D}{1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_d}$$

Il est parfois nécessaire d'exprimer la concentration du soluté dans le sol par une fonction non linéaire de la concentration en solution (isothermes de Freundlich, Langmuir, cf. II.2). Il vient alors :

$$C_s = f(C)$$

et

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = f'(C) \frac{\partial C}{\partial t}$$

où

$$f'(C) = \frac{\partial C_s}{\partial C},$$

ce qui équivaut à exprimer D_{obs} en fonction de la pente de l'isotherme au point d'abscisse C.

II. Aspects physico-chimiques de la fixation des polluants dans les sols

Plusieurs approches permettent d'étudier l'adsorption d'éléments dans un milieu poreux : par sa nature, l'approche mécaniste (étude individuelle des mécanismes et des constituants du sol impliqués dans la rétention) se différencie de l'approche empirique globale. Cette globalisation simplifie nettement la modélisation et est souvent utilisée en pratique (HEBRARD-LABIT, 1998).

II.1. Approche mécaniste

La rétention caractérise la capacité d'un sol à retenir une molécule et à empêcher son transport à l'intérieur de la matrice solide ou vers l'extérieur. La rétention se traduit par le phénomène d'adsorption, mais également par le phénomène d'absorption par la matrice solide, par les organismes du sol (végétaux et micro-organismes). Pour faciliter la compréhension de la rétention des métaux dans les sols, il convient d'étudier séparément chacun des mécanismes mis en jeu.

Les nombreuses compositions des contaminants et les différentes sortes de phases solides doivent être distinguées pour établir les processus exacts régissant les interactions entre solutés, phase aqueuse (eau des pores) et phases solides. Les processus de transfert de solutés peuvent être groupés en trois catégories principales :

- ☞ *Sorption* : adsorption physique (résultat de réactions d'échange ionique ou de forces de Van der Waals) et adsorption chimique (liaisons covalentes chimiques) ;
- ☞ *Complexation* : mise en œuvre de ligands ;
- ☞ *Précipitation* : accumulation de matériau (solutés, substances) à l'interface des phases solides du sol pour former de nouvelles phases solides insolubles.

Les principaux constituants du sol et les mécanismes généraux intervenant dans les processus de rétention sont reportés dans la section suivante pour donner une vue d'ensemble du mode de transfert de la phase aqueuse du système sol-contaminant.

II.1.1. Principaux constituants responsables de la fixation

La nature et la proportion des composés du sol influencent pour une grande part la rétention des métaux dans le milieu. Nous nous intéresserons en particulier au rôle des argiles, des carbonates, de la silice, des oxydes métalliques et de la matière organique.

II.1.1.a. Argiles

Les argiles sont les particules du sol dont le diamètre n'excède pas 2 μm selon la définition de l'Association Internationale de la Science du Sol. Leur faible taille leur confère une forte réactivité

chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact. D'autre part, les minéraux des argiles possèdent des propriétés spécifiques colloïdales.

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets composé de couches tétraédriques à base de Si-O(ct) et de couches octaédriques à base de Al-OH ou Mg-OH (co) (ALLOWAY, 1995), entre lesquels se placent divers cations tels que K^+ , Na^+ et Ca^{2+} .

Les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, jusqu'à 700-800 m^2/g et possèdent des propriétés d'absorption et d'adsorption importantes (ALLOWAY, 1995). Les trois mécanismes de fixation des ions métalliques sur les argiles sont :

- ☞ *L'échange ionique*
- ☞ *L'adsorption physique*
- ☞ *L'adsorption chimique.*

II.1.1.b. Carbonates

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols. Leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH et une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin, favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation. De plus, la surface des carbonates est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques par (PLASSARD, 1999) :

- ☞ *Précipitation* (croissance de la phase solide)
- ☞ *Adsorption* (accumulation de matière entre les phases solide et liquide)
- ☞ *Absorption* (diffusion à l'intérieur de la phase solide).

Ce type de sorption ne met pas en jeu une adsorption de surface, mais l'incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates (BOURG, 1988).

II.1.1.c. Silice

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels, à l'état cristallin (quartz, stishovite, cristobalite) ou amorphe. Par hydratation, des groupements hydroxyles de surface se forment et permettent la fixation des cations métalliques par *adsorption physique et chimique* (BOURG, 1983). Cependant, sous forme cristalline, elle présente une surface nettement plus faible que les autres composés du sol, tels que les argiles ou les oxydes amorphes de fer ou de manganèse, qui masquent son rôle dans les phénomènes de rétention des cations métalliques (PLASSARD, 1999).

II.1.1.d. (Hydr)oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium

Les oxydes de fer, manganèse et aluminium, présents en abondance sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sols, jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques de par leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (SPOSITO, 1989).

Les ions métalliques sont chimisorbés à la surface des (hydr)oxydes de fer et de manganèse. L'acidité du milieu contrôle la quantité d'ions adsorbés et le pH de charge protonique nulle (pH_{ZNPC}) permet une estimation du domaine d'activité des oxydes (7.9 à 8.1 pour les oxydes de fer amorphes,

2.3 pour les oxydes amorphes de manganèse et supérieur à 9 pour les oxydes d'aluminium) (BUFFLE, 1988). Les niveaux d'énergie mis en œuvre dans la *chimisorption* sont élevés, donc la fixation des ions métalliques par les (hydr)oxydes métalliques s'avère stable (PLASSARD, 1999).

La coprécipitation de surface peut également être un facteur de rétention des cations métalliques. En raison des phénomènes de surface, elle se produit à un pH inférieur de 0.5 à 2 unités à celui de la précipitation des hydroxydes en solution. Elle conduit à une rétention plus forte que la chimisorption : les cations chimisorbés sont extraits par une solution d'EDTA tandis que les cations coprécipités ne sont pas affectés (KARTHIKEYAN *et al.*, 1997, cité par PLASSARD, 1999).

Oxydes de fer

Les principaux oxydes de fer des milieux pédologiques sont l'hématite, la maghémite, la goéthite, la lépidocrocite et la ferrihydrite. Les oxydes de fer sont des colloïdes à charge variable. Cette appellation signifie que leur charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution avec lesquels ils s'équilibrent (pH, nature des électrolytes et concentration en électrolytes). Selon le pH, ils peuvent jouer le rôle soit d'échangeurs d'anions, soit d'échangeurs de cations. Ils peuvent également devenir des espèces neutres selon que leur surface adsorbe ou non les protons de la solution. Il existe en effet un pH pour lequel ces oxydes ne sont pas chargés, appelé point isoélectrique. Les oxydes de fer comme les oxydes d'aluminium possèdent un point isoélectrique très élevé (pH 8-9 environ). Dans la plupart des environnements pédologiques, les oxydes de fer sont donc susceptibles de posséder des sites de surface participant à l'*échange d'anions*.

Les oxydes de fer sont surtout impliqués dans les phénomènes *d'adsorption spécifique* qui concernent aussi bien cations, anions que molécules neutres. Contrairement à l'échange ionique de nature purement électrostatique, l'adsorption spécifique implique une réaction chimique par échange de ligands et modifie le point de charge nulle de l'oxyde impliqué. Elle met en jeu des réactions de surface impliquant des anions comme les phosphates, les sulfates, des anions d'acides organiques et des cations de métaux lourds (Cu, Co, Zn ou Cd par exemple) (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994).

Oxydes d'aluminium

Les oxydes d'aluminium comprennent principalement la gibbsite (majoritaire), la boémite et la nordstrandite.

La gibbsite et plus généralement tous les oxydes d'aluminium sont aussi des minéraux à charge variable caractérisés par des points isoélectriques situés au-delà de la neutralité (pH 7-9). Il est donc probable que dans la plupart des sols, les gibbsites soient chargées positivement et puissent participer (mais faiblement au vu de leur surface réactionnelle limitée) à la rétention d'anions d'acides forts tels que Cl^- et NO_3^- . Avec les ions de bases et d'acides plus faibles (phosphates, sulfates, cations métalliques, anions inorganiques), la gibbsite peut être impliquée dans des phénomènes d'adsorption spécifique semblables à ceux auxquels participent les oxydes de fer (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994).

Oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse représentent moins d'un pour cent des constituants minéraux des sols, mais montrent une affinité particulière pour les éléments en traces, notamment les métaux lourds. Les oxydes de manganèse diffèrent sensiblement des oxydes de fer et d'aluminium, car ils possèdent des points isoélectriques à des pH beaucoup moins élevés (2 à 4 environ selon les variétés cristallographiques). Dans la plupart des sols, les oxydes de manganèse jouent donc le rôle d'échangeurs de cations. Avec les cations de bases faibles, et typiquement avec des métaux lourds comme Cu, Zn, Ni, Pb, etc., l'adsorption est spécifique et les quantités adsorbées peuvent dépasser largement celles qui seraient prévisibles sur la base de considérations purement électrostatiques. En outre les oxydes de manganèse contiennent dans des sites cristallographiques relativement accessibles des cations étrangers (Ba^{2+} , Pb^{2+} par exemple) qui sont parfois susceptibles de participer aussi à des « échanges » avec les cations des solutions du sol. Ces phénomènes d'échanges et d'adsorption spécifique conduisent à des accumulations de quantités relativement fortes d'éléments en traces (parfois plusieurs milliers de ppm) et parmi eux de métaux lourds dans les oxydes de Mn du sol. Certains de ces métaux, particulièrement le cobalt, sont d'ailleurs susceptibles de piégeages plus importants encore par incorporation dans la maille cristalline de l'oxyde après adsorption (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994).

II.1.1.e. Matière organique

La matière organique du sol se compose de deux fractions :

- Fraction organique vivante (microflore du sol, faune et racines des plantes supérieures), de taille grossière (20 mm), non évoluée.
- Fraction organique morte (débris organiques d'origine animale ou végétale, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des micro-organismes du sol).

Dans la première fraction on retrouve des polymères de type hydrate de carbone bien caractérisés : amidon, cellulose, lignine...

Dans la deuxième fraction on retrouve un ensemble de polymères beaucoup plus complexes et moins bien définis. Les composés humiques, qui se distinguent par leur structure et leur persistance, sont une partie de l'humus (SPOSITO, 1989). Par leur origine, les substances humiques ne sont pas caractérisées par des propriétés homogènes et sont en général séparées en sous groupes dépendants de leur solubilité par des méthodes d'extraction en milieu alcalin, puis acide. L'humine est insoluble dans les acides et les bases minérales. Les acides humiques sont solubles dans les bases et insolubles dans les acides minéraux. Les acides fulviques sont solubles dans les bases et dans les acides minéraux. Leur poids moléculaire respectif est décroissant depuis 10^6 jusqu'à 10^3 , avec un rapport carbone-azote qui diminue (ROBERT, 1996).

L'ensemble de la matière organique joue un rôle très important dans la formation des agrégats, le contrôle de l'acidité du sol et le cycle des éléments nutritifs.

La matière organique des sols se caractérise comme les argiles par une grande surface spécifique et par son pouvoir gonflant permettant la pénétration de l'eau et la diffusion de molécules de petite taille qui peuvent ainsi se lier avec les substances humiques (CHOUHRY, 1984). Les substances humiques, par leurs nombreux groupements réactifs (fonctions carboxylique –COOH et phénolique –OH notamment), sont susceptibles de fixer les ions métalliques par *complexation* et création de liaisons de coordination. La liaison métallique à la matière organique peut être vue comme un processus d'échange ionique entre H⁺ et les ions métalliques sur les groupes fonctionnels acides. Cependant, le haut degré de sélectivité entre la matière organique et certains métaux suggère une coordination directe (par formation de complexes de sphère interne) avec les groupes fonctionnels (MCBRIDE, 1989).

II.1.2. Modèles mécanistes

Deux types de modèles mécanistes permettent de décrire la fixation d'ions sur une surface chargée. ALLOWAY (1995) modélise l'adsorption par des mécanismes de **complexation de surface** ; un autre modèle théorique met en équation la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée par le modèle de la **double couche électrique**.

II.1.2.a. Complexation de surface

Des réactions de complexation peuvent avoir lieu avec les groupes fonctionnels de la surface solide créant des « composés métalliques de surface » (HEBRARD-LABIT, 1998).

D'après ALLOWAY (1995), trois mécanismes de complexation sont possibles, avec formation :

- De *complexes de surface de sphère interne* : aucune molécule d'eau n'est interposée entre les groupes de surface et l'ion ou la molécule adsorbée ;
- De *complexes de surface de sphère externe* : au moins une molécule du solvant vient s'interposer entre le groupe fonctionnel et l'ion ;
- D'une *nuée d'ions diffus* : l'ion hydraté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel de la surface chargée, mais neutralise une charge de signe opposé appartenant à la surface adsorbante.

Les complexes de sphère externe et la nuée d'ions diffus sont généralement liés par des forces électrostatiques et équivalent à une réaction d'*échange cationique*. Ils sont moins stables que les complexes de sphère interne qui sont équivalents à une adsorption spécifique ou à une chélation des ions métalliques sur la matière organique (ALLOWAY, 1995).

II.1.2.b. Modèles physico-chimiques de répartition des charges électriques à l'interface solide-liquide

Les modèles de répartition des charges électriques ne s'opposent pas directement au modèle précédent. Ces modèles plus anciens décrivent la distribution des ions au voisinage d'une charge par l'intervention de phénomènes électriques. Le fondement de ces modèles réside dans le fait que la charge de surface doit être compensée, pour maintenir l'électroneutralité, par les charges en solution.

Nature des charges de surface

Deux types de charges peuvent être distingués. La charge électrique de surface peut être *permanente* si elle est due aux imperfections cristallines à l'intérieur de la phase solide ou *variable* si elle dépend de l'état d'ionisation des sites de surface contrôlé par les paramètres physico-chimiques de la phase liquide (adsorption préférentielle d'ions de la solution environnante ou dissolution non congruente).

Dans le cas des argiles par exemple, des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin de la maille créent une charge permanente de surface.

L'apparition de charges variables est en revanche liée à l'interaction solide-solution, mais il y a lieu de distinguer deux cas (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994) :

- Etablissement d'une liaison chimique avec un ion n'appartenant pas au solide. Cet ion conserve sa charge et la confère au solide. Il est qualifié d'ion adsorbé spécifiquement ou *ion spécifique* ;
- Adsorption d'ions identiques à ceux constituant le solide appelés *ions déterminant le potentiel*.

La charge totale intrinsèque d'une particule de sol, autrement dit son « potentiel d'interaction » vis-à-vis des métaux, est donc la résultante de la charge structurale permanente et de la charge protonique nette variable.

Modèles physico-chimiques de répartition des charges électriques à l'interface solide-liquide

Ces modèles permettent de décrire l'interaction de la surface chargée avec les électrolytes. Trois classes de modèles peuvent être définies :

- Modèle de Helmholtz : les ions de signe opposé à la charge de l'échangeur (contre ions) sont supposés disposés sur une couche parallèle à la surface du solide et à une distance d d'un ordre de grandeur des dimensions des ions. Le potentiel varie linéairement en fonction de la distance x à la surface et devient nul pour $x > d$. Cette représentation équivaut à celle d'un condensateur à plaques.
- Double couche diffuse de Gouy et Chapman : la charge électrique nette se trouve uniformément répartie en surface et les ions sont assimilés à des charges ponctuelles. Cette théorie ne tient pas compte du nombre limité de sites d'échange imposé par les données cristallographiques. La représentation de la charge en fonction du pH donne une droite pour chaque concentration électrolytique. Les différentes droites se coupent au point isoélectrique du solide.
- Modèles de type Stern associant les deux précédents. Ces modèles associent la couche rigide d'Helmholtz et la couche diffuse de Gouy-Chapman. A l'intérieur de la couche de Helmholtz, les ions sont supposés distribués sur des surfaces équipotentielles assimilées à des plans parallèles à la surface du solide considérée également plane et régulière. Les modèles ne font parfois état que d'un seul plan interne séparant la couche de Helmholtz

en deux parties. La distance de séparation entre les charges positives et la surface négativement chargée, la distribution des charges positives et la satisfaction de la densité négative en surface par la première couche d'ions, molécules ou solutés chargés positivement sont les paramètres qui gouvernent ces modèles (YONG *et al.*, 1992).

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 (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994). 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). L'ensemble forme une « **double couche électrique** ».

II.1.3. Mécanismes d'interaction

Par ses propriétés d'échange, un sol est capable soit de prélever des ions aux solutions qui sont à son contact, soit de leur en fournir. La phase adsorbante des sols est constituée d'un mélange d'échangeurs, d'où l'appellation de « complexe adsorbant », à charge globalement négative qui recouvre l'ensemble des colloïdes (argiles, minéraux amorphes et matière organique) (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994).

Le terme sorption est utilisé pour indiquer le processus de partition des solutés (ions, molécules et composés) entre la phase liquide et l'interface des particules du sol. Les phénomènes de sorption - désorption apparaissent essentiels, car ils englobent tous les mécanismes d'interaction solide-liquide. De tous les phénomènes qui contribuent à la sorption, les interactions chimiques constituent le sujet d'intérêt majeur dans l'interaction sol - contaminant.

L'absorption se fait à l'intérieur des particules et des organismes du sol. Elle consiste en l'incorporation, par diffusion, du soluté à l'intérieur de la phase solide soit dans les microfracturations soit dans la maille cristalline. Ces réactions présentent généralement des cinétiques lentes et sont peu affectées par le pH (BOURG, 1988).

L'adsorption est définie comme l'accumulation d'une molécule à l'interface sol-eau ou à l'interface sol-air.

Le terme adsorption est souvent utilisé en référence à un processus réversible mettant en jeu l'attraction d'une substance chimique par la surface d'une particule de sol et la rétention de cette substance sur la surface pour une durée dépendant de l'affinité de ces deux dernières. La distinction entre l'adsorption vraie, la précipitation et l'absorption est difficile. Dans le cas de *l'adsorption vraie*, des couches moléculaires se forment à la surface de la particule de sol. L'adsorbat se dispose à l'interface suivant un arrangement bidimensionnel sans accroissement de la surface (SPOSITO, 1989)

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : *l'adsorption physique* ou *l'adsorption chimique*.

II.1.3.a. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles et il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté (SPOSITO, 1989).

Les cations et les anions peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbés par la surface du sol. Les ions interagissent soit dans la double couche diffuse soit dans la couche de Stern.

L'adsorption physique non spécifique

Les ions qui réagissent dans la double couche diffuse en réduisant le potentiel ζ sont généralement désignés comme des ions *indifférents*. Ils sont non-spécifiques en ce sens qu'ils ne modifient pas le signe de ζ . SPOSITO (1984) utilise le terme *adsorption non-spécifique* pour référer à la complexation de sphère externe des ions par les groupes fonctionnels des particules de sol. Dans ce cas, les ions sont principalement retenus par des **forces électrostatiques**.

L'adsorption physique spécifique

L'adsorption spécifique fait référence au cas où les ions sont adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique et influencent ainsi le signe de ζ . Les ions mis en jeu sont généralement désignés par le terme d'*ions spécifiques*.

Ce type d'adsorption est parfois appelé *adsorption spécifique de faible affinité* pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique). L'adsorption physique spécifique a lieu dans la couche de Helmholtz interne, les **forces de van der Waals** (énergie de l'ordre de 4 à 8 kJ/mol) prédominent à cause de la surface de contact plus importante.

II.1.3.b. L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique fait référence à une *adsorption spécifique de haute affinité* qui a lieu généralement dans la couche de Helmholtz interne. Elle consiste en l'établissement d'une **liaison chimique covalente** entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés accepteurs d'électrons. Les sites de surface réactifs présentent des groupements hydroxyles, -OH dont les équilibres de protonation contrôlent la charge de surface. Les ions ont la possibilité d'influencer le signe de ζ et sont définis comme des *ions déterminant le potentiel* (YONG *et al.*, 1992).

Les trois principaux types de liaisons chimiques entre atomes sont :

1. Ionique : un transfert d'électrons entre atomes résulte en une attraction électrostatique entre les ions résultants de charge opposée ;
2. Covalente : partage plus ou moins égal d'électrons ;
3. Covalente de coordination : les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

Les réactions peuvent être endothermiques ou exothermiques et mettent en œuvre des énergies d'activation considérables dans le processus d'adsorption, contrairement à une simple adsorption

électrostatique positive. La première couche est liée chimiquement à la surface et les couches supplémentaires sont maintenues par des forces de Van der Waals.

Les niveaux d'énergie mis en jeu dans la chimisorption étant plus élevés que pour la physisorption, l'adsorption chimique assure une fixation plus stable des cations métalliques de transition.

L'adsorption des anions par les particules du sol peut faire l'objet d'une adsorption spécifique (échange de ligand avec les oxydes/hydroxydes de fer et d'aluminium) ou non spécifique (forces électrostatiques ou coulombiques, surfaces particulières de charge dépendante du pH, valeurs de pH inférieures au point de charge nulle) (YONG *et al.*, 1992).

Lorsque les charges de surface sont dues à la fois aux ions déterminant le potentiel et aux ions spécifiques, le point de charge nulle est la donnée qui permet le mieux de caractériser la surface. Le pH de charge protonique nulle (pH_{ZPNC}) est le pH pour lequel les nombres de charges protoniques de surface positives et négatives se compensent. Les ions s'adsorbant sur une surface de charge opposée à la leur, l'adsorption ne devient significative qu'à un pH voisin ou supérieur au pH_{ZPNC} . L'adsorption chimique des ions métalliques est donc très dépendante des conditions de pH.

II.1.3.c. Complexation

Le phénomène de complexation apparaît lorsqu'un cation métallique réagit avec un anion qui fonctionne comme un ligand inorganique. Les ions métalliques susceptibles d'être complexés par des ligands inorganiques incluent les métaux de transition et les alcalins. Les ligands inorganiques qui complexent les ions métalliques sont les anions les plus courants : OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- ... Les complexes formés entre les ions métalliques et les ligands inorganiques sont beaucoup plus faibles que ceux formés par les ligands organiques.

Les ligands sont constitués d'atomes singuliers ou de molécules dans lesquels un des atomes, l'atome ligand, contient une paire d'électrons non liés comme NH_3 (STUMM AND MORGAN, 1981). Le nombre d'atomes ligands caractérise la nature 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 monodentés. La complexation par coordination avec des ligands multidentés est désignée par le terme *chélation*.

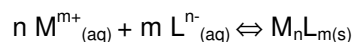
La partie organique du sol possède une grande affinité pour les cations métalliques par la présence de ligands ou de groupes qui peuvent former des chélates avec les métaux : groupes carboxyles, phénols, alcools et carbonyles. La stabilité des complexes formés augmente avec le pH (ionisation croissante des groupes fonctionnels), avec la température et est également soumise à variation selon l'hydratation des groupes fonctionnels (YONG *et al.*, 1992).

II.1.3.d. Précipitation ou co-précipitation

La *précipitation* est considérée comme le phénomène le plus important après l'adsorption parmi les processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. Elle peut se produire dans l'eau des pores ou à la surface des particules de sol : soit une phase solide séparée se forme sur les

surfaces solides (accroissement de la surface solide), soit une liaison covalente est créée avec la surface de la particule (formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel) (SPOSITO, 1989).

La précipitation correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide (inverse de la dissolution) selon l'équilibre :



Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité. Dans le cas de la précipitation d'une espèce $M_n L_m$ ils s'expriment sous la forme :

$$K_S = (M)^n \cdot (L)^m$$

où (M) et (L) représentent les activités des espèces dans la phase liquide et n et m leurs stoechiométries respectives. L'espèce formée précipite lorsque le produit de solubilité est dépassé.

Les métaux, en milieu naturel, précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfures ou d'hydroxydes. Le pH du sol, le pH de l'eau des pores et la concentration des solutés sont des facteurs importants dans le contrôle de la précipitation. Une augmentation du pH accroît le plus souvent la précipitation. De même, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la température influent sur la précipitation. En effet, une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction entraîne généralement une diminution du pH, donc une solubilisation des espèces métalliques.

II.1.4. Facteurs modifiant la rétention des métaux

L'objet de ce paragraphe est d'envisager les conditions qui contrôlent les mécanismes de mobilisation - immobilisation des éléments inorganiques dans les sols (dissolution - précipitation et adsorption - désorption) c'est-à-dire de préciser le rôle des conditions acido-basiques, des conditions d'oxydoréduction, et de la présence de ligands organiques.

II.1.4.a. Réactions de dissolution et d'insolubilisation

Influence du pH

Les protons sont fournis essentiellement par la dissociation de $CO_2_{(aq)}$, 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 (ACADEMIE DES SCIENCES, 1998).

Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique, i.e. Cd, Zn, Cu, Hg, Ni, Pb, Cr(III), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des complexes aqueux, donc la diminution de la charge et des répulsions. La solubilité diminue lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente lorsque l'élément se retrouve sous forme anionique.

Lorsque les éléments sont stables sous forme anionique i.e. Cr(VI), As et Se, la solubilité augmente lorsque le pH augmente (LINDSAY, 1979, BOURG, 1995, BOURG ET LOCH, 1995).

Le minimum de solubilité des hydroxydes est très bas ($< 10^{-7}$ M) et situé à pH > 8.5 dans le cas de Cd, Zn, Cu, Ni et Cr(III) ; il est nettement plus haut pour Pb (10^{-6} M à pH 9.2). Hg est un métal noble et l'oxyde est très soluble. En conditions oxydantes, la solubilité des cations métalliques est limitée par la formation de carbonates et de phosphates. En conditions fortement réductrices, les sulfates sont réduits en sulfures et les éléments chalcophiles (Cd, Pb, Zn, Cu, Hg) sont insolubilisés.

Influence des conditions d'oxydo-réduction

Les principaux éléments mis en jeu dans les réactions d'oxydo-réduction dans les sols sont C, N, O, S, Mn et Fe. Il existe trois voies par lesquelles les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des principaux éléments :

- Changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même ;
- Changement d'état d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément en trace pour former un complexe soluble ;
- Formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément en traces (oxydes de fer par exemple).

Ainsi Cr(III) subit une oxydation directe en Cr(VI). De manière indirecte, les conditions rédox peuvent augmenter la production de ligands par des fermentations ou allonger la durée de vie de ces ligands du fait du ralentissement de leur biodégradation. Le potentiel de l'électron-libre ($pe = -\log[e^-]$) ou potentiel d'oxydo-réduction permet de caractériser les équilibres rédox. Les fortes valeurs de pe favorisent les espèces oxydées (accepteurs d'électrons) alors que les faibles valeurs de pe favorisent les espèces réduites (donneurs d'électrons). Les valeurs de pe les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont comprises entre -6.8 et $+13.5$.

	Limite inférieure	Limite supérieure
Sols oxydés	7	13.5
Sols modérément réduits	2	7
Sols réduits	-2	2
Sols fortement réduits	-6.8	-2

Tableau 3 : Valeurs du pe à pH 7 en fonction de l'état d'oxydation des sols (ACADEMIE DES SCIENCES, 1998)

Lorsque le pe devient inférieur à -2 , la formation de sulfures métalliques est rendue possible (CONNEL ET PATRICK, 1968), entraînant l'immobilisation de Mn, Fe et des éléments chalcophiles Pb, Cu, Zn, Cd et Hg.

Les faibles valeurs de pe jouent également un rôle important sur :

- La préservation ou la production de composés organiques qui peuvent alors former des complexes organo-métalliques stables. SIMS ET PATRICK (1978) montrent ainsi qu'à $pe = -2.5$, Fe, Cu et Zn sont plutôt associés à la matière organique alors qu'à $pe = +5.0$, ceux-ci sont plutôt associés à la fraction inorganique des sols ;
- La solubilisation des oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de Mn et Fe, connus comme phase porteuse de métaux. La dissolution de ces minéraux en conditions réductrices et à pH acide constitue la voie essentielle de transfert des métaux du solide à la solution du sol.

Influence des ligands organiques

Les ligands organiques, en modifiant la nature de la sphère de coordination du cation peuvent ainsi profondément en modifier la réactivité. Dans les réactions de dissolution induites par des ligands (ZINDER *et al.*, 1986), les complexes superficiels formés polarisent des liaisons critiques métal-oxygène, déstabilisent l'équilibre ionique du métal et facilitent sa mobilisation, mais aussi parfois son immobilisation. Les ligands organiques bidentés (oxalate) ou multidentés (citrate, EDTA) sont particulièrement efficaces dans la chélation des surfaces (FURRER ET STUMM, 1986). La liaison multidentée procure en effet une stabilité supplémentaire aux complexes organo-métalliques en augmentant l'entropie totale du système (MC BRIDE, 1989). Dans certains cas, cependant, l'effet polarisant d'un chélate peut ne pas être suffisant pour amorcer l'étape dite de « détachement » du cation : il faut alors imposer au milieu des conditions réductrices pour modifier la sphère de coordination des cations réductibles les plus superficiels et faciliter leur mise en solution (ZINDER *et al.*, 1986).

Rôle des micro-organismes

Nous recensons dans ce paragraphe les principaux processus non spécifiques et spécifiques de solubilisation et d'insolubilisation microbiennes des éléments en traces. La solubilisation peut se faire par exemple par dissolution d'une phase porteuse d'un élément, tandis que l'insolubilisation peut résulter de la formation de sulfures métalliques insolubles par l'action de bactéries sulfato-réductrices. La prise en compte des phénomènes biologiques dépasse le cadre de notre étude, aussi nous présentons seulement un inventaire de ces phénomènes.

Solubilisation
1. Production d'acides et de composés complexants : dissolution de silicates, phosphates, carbonates, oxydes, sulfures
2. Réduction du fer et du manganèse : dissolution d'oxyhydroxydes et d'éléments associés
3. Oxydation du fer et du soufre : dissolution des sulfures et d'éléments associés
4. Modification des conditions de milieu (pH, Eh)
Insolubilisation
1. Réduction des sulfates : formation de sulfures métalliques insolubles
2. Oxydation du fer et du manganèse : coprécipitation avec des oxyhydroxydes
3. Biodégradation de complexes organo-métalliques solubles : précipitation du métal
4. Bioaccumulation et biosorption par des cellules vivantes ou des constituants cellulaires : formation de complexes organo-minéraux insolubles
Volatilisation
1. Méthylation : cas de l'arsenic, du mercure, du sélénium, de l'antimoine
2. Réduction : cas du mercure

Tableau 4 : Mécanismes microbiens intervenant sur la mobilité d'éléments minéraux dans les sols (d'après Bonneau et Souchier, 1994, Académie des Sciences, 1998)

II.1.4.b. Réactions d'adsorption et de désorption

Les éléments en traces contenus dans les phases solides porteuses, les argiles, les oxydes de fer et d'aluminium sont libérés lorsque ces phases sont dissoutes, entre autre, par hydrolyse acide qui peut avoir pour effet la variation de la solubilité des oxydes et la variation du degré de dissociation des groupements hydroxylés de surface.

Réaction aux interfaces

Les éléments en traces peuvent interagir avec les groupements $M-OH^{2+}$, $M-OH$ ou $M-O^-$ de surface, où M peut être Si, Al, Fe, Mg dans les « oxydes » et les aluminosilicates ou encore C dans les constituants organiques (radicaux phénoliques et carboxyliques). Des complexes de sphère interne $M-O-M'$ ou des complexes de sphère externe $M-O-(H_2O)-M'$ se forment alors, les premiers étant plus stables que les seconds. La dissociation des groupements de surface lorsque le pH augmente se traduit par une augmentation de la capacité de fixation des éléments en traces cationiques et une diminution de la capacité de fixation des éléments en traces anioniques (SPOSITO, 1989).

Co-précipitation

En l'absence de formation de phases solides propres, les éléments en traces peuvent entrer en substitution ou en insertion dans les réseaux cristallins, ou s'adsorber par simple échange ionique ou par chimisorption sur les phases minérales. Les « oxydes » de fer et d'aluminium et les argiles constituent les phases porteuses dominantes des éléments en traces cationiques. La précipitation de ces minéraux entraîne les éléments métalliques dont l'activité peut être maintenue à un niveau plus bas que celui correspondant à l'équilibre avec la phase pure correspondante. La substitution de Fe(III) par Cr(III) semble très proche d'une solution solide idéale dans de nombreux « oxydes » de fer, en particulier la goethite (TROLARD *et al.*, 1995). Cr(III) peut donc être contrôlé par l'équilibre entre la solution du sol et une solution solide idéale dominée par Fe(III). Par ailleurs, les oxyanions comme AsO_4^{3-} peuvent substituer les groupements phosphatés.

La co-précipitation peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments sans qu'il y ait de contrôle de la réaction. La réaction est analogue à un phénomène de floculation (MARTINELLI, 1999). Les principaux minéraux contenus dans le sol et concernés par la co-précipitation d'éléments en traces sont répertoriés dans le tableau suivant (COLANDINI, 1997) :

Matière minérale de la matrice solide	Métaux traces co-précipités
Oxyde de fer	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Oxyde de manganèse	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonate de calcium	V, Mn, Fe, Cd, Co
Minéraux argileux	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

Tableau 5 : Les acteurs de la co-précipitation

II.2. Approche empirique : Isothermes d'adsorption-désorption

L'approche empirique globalise les phénomènes de sorption recensés dans la section suivante. Le transfert d'un soluté réactif à travers un milieu poreux est dépendant de la réaction d'adsorption-désorption entre la solution du sol et la phase solide. Cette réaction peut être soit limitée cinétiquement, soit correspondre à une situation d'équilibre qui est atteinte rapidement (HEBRARD-LABIT, 1998).

Deux grandes classes de modèles empiriques pour l'adsorption sont généralement considérées :

- ☞ Modèles faisant appel à une hypothèse d'*équilibre local* entre la phase dissoute et la phase adsorbée (à partir de systèmes « batch ») ;
- ☞ Modèles utilisant une *formulation cinétique* (hypothèse de *non équilibre local*) (à partir de systèmes convectifs).

II.2.1. Hypothèse d'équilibre local

Hypothèses générales :

- ☞ *Équilibre entre phase liquide et solide atteint de façon instantanée,*
- ☞ *Réversibilité.*

On suppose que le taux de la réaction d'adsorption/désorption entre la phase liquide et la phase solide est nettement plus élevé que ceux d'évolutions éventuelles de la concentration en soluté en phase liquide causées par d'autres processus. Dans l'étude des transferts, une situation d'équilibre local correspond donc à une adsorption considérée comme instantanée comparée aux temps caractéristiques de la convection et de la dispersion (VALOCCHI, 1984, VAUCLIN, 1993).

Les isothermes de sorption sont des représentations graphiques des données d'équilibre, à une température donnée, des concentrations du polluant en solution en fonction de la teneur en polluant adsorbé dans la fraction solide du sol. La modélisation de la réaction est donc fondée sur des lois de la forme $C_s = f(C)$, où C_s est la concentration massique de l'élément dans la phase solide (exprimée en fonction de la masse de solide sec) et C la concentration du produit en phase liquide (exprimée en fonction du volume de liquide). Il convient de noter que C_s est propre à la sorption et ne prend pas en compte le produit retenu sous forme de précipité.

SCHWEICH ET SARDIN (1981) préconisent l'emploi du terme « *isothermes de fixation* », pour éviter toute hypothèse sur la nature de l'équilibre entre les phases mobiles et stationnaires, ce qui permet d'inclure plusieurs phénomènes : adsorption, absorption, partition, échange...

Cependant, le terme d'*isotherme d'adsorption* est couramment utilisé dans la littérature dans un sens général pour définir la relation, dépendante de la température, qui englobe l'ensemble des processus mis en jeu pour atteindre l'équilibre.

L'ajustement des données d'adsorption expérimentales par un isotherme particulier ne caractérise pas un mécanisme spécifique d'adsorption (TRAVIS ET ETNIER, 1981). Cependant la mise en œuvre très simple de cette approche et l'hypothèse d'un équilibre instantané permettent de définir l'interaction entre l'élément en solution et la matrice solide par un *coefficient de partage* ou *coefficient de distribution* qui peut être supposé indépendant de la concentration (isotherme linéaire) ou dépendant d'elle (isothermes de Freundlich et Langmuir). Le coefficient K_d et l'allure des isothermes sont fortement modifiés par le pH de la solution, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats quand les conditions chimiques ou géologiques varient. Le coefficient K_d dépend donc directement des divers processus contrôlant la distribution des métaux entre la phase solide et la phase liquide, mais il ne permet pas de les distinguer. D'après BOURG (1986), le coefficient K_d ne peut pas être considéré comme une constante thermodynamique, mais comme un paramètre d'ensemble soumis aux conditions de mesure.

II.2.1.a. Isotherme linéaire

Hypothèses :

- ☞ La quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est **illimitée**,
- ☞ Tous les sites d'adsorption ont la **même affinité chimique**.

L'isotherme le plus simple et le plus utilisé pour décrire le partition entre partie dissoute et partie adsorbée est représenté par une relation linéaire :

$$C_s = K_d \cdot C$$

où K_d : coefficient de partition entre phase dissoute et phase adsorbée ($m^3 \cdot kg^{-1}$)

II.2.1.b. Isotherme de Freundlich

Hypothèses :

- ☞ La quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est **illimitée**,
- ☞ Les **affinités chimiques** des sites **décroissent** lorsque la quantité adsorbée augmente.

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires (TRAVIS ET ETNIER, 1981, HINZ *et al.*, 1994). C'est le modèle d'adsorption non linéaire le plus largement utilisé.

$$C_s = K_f \cdot C^n$$

(parabole)

où K_f : capacité d'adsorption,

n : intensité d'adsorption

Les deux paramètres de Freundlich peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithme : $\log C_s = \log K_f + n \log C$. Le paramètre n est généralement considéré compris entre 0 et 1, mais certains cas particuliers présentent un coefficient $n > 1$. SCHWEICH ET SARDIN (1981) mettent ainsi en évidence des isothermes de convexité différente, pour lesquelles n est supérieur à 1. Cette différence de comportement est également révélée par l'aspect des courbes d'éluion en colonne (pic croissant ou décroissant).

II.2.1.c. Isotherme de Langmuir

Hypothèses :

- ☞ La quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est **limitée**,
- ☞ Tous les sites d'adsorption ont la **même affinité chimique**.

$$C_s = S_M \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{hyperbole})$$

où S_M : concentration maximale adsorbée en phase solide.

K_L et S_M peuvent être déterminés expérimentalement par $1/C_s = 1/S_M + (1/(S_M \cdot K_L)) \cdot 1/C$.

L'isotherme de Langmuir suppose que la surface de la phase solide possède un nombre fini de sites d'adsorption (HINZ *et al.*, 1994). Ce modèle a été développé initialement pour décrire l'adsorption de gaz sur des solides. Il est principalement utilisé pour les systèmes dans lesquels les molécules adsorbées s'organisent en une *simple couche* au niveau de la surface de la matrice solide.

II.2.1.d. Isothermes de Langmuir modifiés

TRAVIS ET ETNIER (1981) mentionnent deux adaptations de l'isotherme classique de Langmuir : l'isotherme de Langmuir « deux surfaces » et l'isotherme de Langmuir « compétitif ».

L'isotherme « deux surfaces » a été proposé pour décrire l'adsorption d'un soluté par deux types de surfaces, l'une réagissant rapidement, l'autre plus lentement (cas des gaz).

$$C_s = S_M \left(\frac{F_1 K_1 C}{1 + K_1 C} + \frac{F_2 K_2 C}{1 + K_2 C} \right)$$

où F_i représente la fraction relative au site i et $F_1 + F_2 = 1$.

L'isotherme « compétitif » décrit l'adsorption compétitive simultanée de deux cations de même charge (BOYD *et al.*, 1947). Cette adaptation a été développée pour prendre en compte la désorption d'ions, notamment lors du processus d'échanges de cations (phosphates, métaux lourds) et semble

plus à même d'expliquer la forme curviligne de la courbe $C/C_s = f(C_s)$ que l'hypothèse de plusieurs types de sites.

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{b_2}{k_1 b_1} + \frac{C_1}{b_2 C_2}$$

où les indices 1 et 2 réfèrent respectivement à l'ion en solution et à l'ion présent initialement à la surface absorbante.

Note : tous les isothermes présentés ci-dessus (excepté l'isotherme de Freundlich) exhibent un maximum de sorption. Cette sorption maximale est rarement observée expérimentalement, ce qui rend plus fréquente l'utilisation de l'équation de Freundlich. Cependant, en présence d'un phénomène de précipitation de surface, la concentration en solution est contrôlée par le produit de solubilité du précipité formé. Ce contrôle par la solubilité se manifeste graphiquement par une inversion de concavité pour l'isotherme. De convexe, la courbe devient concave, puis atteint un point où la précipitation va dominer le processus de sorption. Dans ce cas, le sol adsorbera tout soluté additionnel, mais la concentration en solution restera constante (HINZ et al., 1994).

II.2.1.e. Sélection de l'isotherme approprié

La rétention de soluté dans des systèmes hétérogènes ou peu définis peut être évaluée par des isothermes de sorption. Bien que les paramètres des isothermes doivent être considérés comme des coefficients empiriques, ils traduisent l'effet cumulatif des réactions chimiques sous-jacentes.

Le choix d'une équation d'isotherme s'avère donc crucial pour décrire le comportement de sorption d'un milieu, puis la mobilité d'un polluant dans ce milieu. La finesse de l'ajustement des données expérimentales avec un isotherme donné peut être évaluée en observant son comportement asymptotique. Les coordonnées de Freundlich ($\log C_s$ en fonction de $\log C$) et de Scatchard ($\log K_d$ en fonction de C_s où $K_d = C_s/C$) permettent respectivement de mettre en évidence un comportement asymptotique aux hautes concentrations (maximum de sorption) et de caractériser la linéarité de la sorption aux faibles concentrations (HINZ et al., 1994).

II.2.2. Hypothèse de non équilibre local : cas des systèmes convectifs

La non-conformité de certaines modélisations faisant appel à l'hypothèse d'équilibre local par rapport à des expériences conduites en laboratoire sur échantillons ou colonnes de sol (BOESTEN *et al.*, 1989 ; BRUSSEAU, 1991) conduisent à envisager des lois cinétiques de comportement. En effet, dans les systèmes convectifs, les phénomènes cinétiques ne peuvent plus être négligés. De tels modèles de l'adsorption-désorption font alors l'hypothèse qu'il existe au moins une classe de sites pour laquelle l'adsorption subit une limitation, qui se traduit pas l'apparition d'un terme cinétique dans les lois d'échange entre phase liquide et phase solide (GUINOT, 1995). Lorsque la vitesse de l'écoulement ne

peut plus être considérée comme faible devant la vitesse de transfert, on invoque l'hypothèse de non équilibre local en considérant la plupart du temps une cinétique du premier ordre.

L'hypothèse de non équilibre local a conduit au développement de deux types de modélisation : modélisation fondée sur la prise en compte d'une *cinétique chimique* et modélisation fondée sur l'existence *physique* d'une distribution bimodale des vitesses de pore conduisant à l'introduction du concept de fractions d'eau mobile et immobile avec cinétique d'échange (VACHAUD *et al.*, 1990, VAUCLIN, 1993).

II.2.2.a. Modèles de type cinétique chimique

Modèles réversibles linéaire et non linéaire

Hypothèse : le taux d'adsorption du soluté par la matrice dépend de la différence entre ce qui peut être adsorbé à une concentration donnée et ce qui a déjà été adsorbé.

Premier cas : L'adsorption cinétique est décrite par une loi linéaire (TRAVIS ET ETNIER, 1981) ; le bilan en phase stationnaire s'écrit alors :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_1 \frac{\theta}{\rho} C - k_2 C_s$$

où θ est la teneur en eau volumique du milieu, ρ la masse volumique apparente, et k_1 et k_2 sont des constantes.

Second cas : Les mécanismes d'adsorption sont non linéaires et seule la désorption peut être représentée par une relation linéaire (n , réel) :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_1 \frac{\theta}{\rho} C^n - k_2 C_s$$

Ces deux formulations cinétiques réversibles ont été employées pour décrire la cinétique d'adsorption de nombreux composés dans les sols, en particulier les pesticides.

Modèle d'adsorption bilinéaire

La formulation cinétique de l'isotherme de Langmuir est également rencontrée (HEBRARD-LABIT, 1998) :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = k_1 C(b - C_s) - k_2 C_s$$

où b représente la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée par la matrice.

L'absence de solution analytique à l'équation de convection-dispersion couplée avec ce modèle rend son emploi très limité pour l'adsorption de composés chimiques (TRAVIS ET ETNIER, 1981).

Modèles cinétiques à plusieurs types de sites

Ces modèles simulent l'adsorption en faisant l'hypothèse que le soluté réagit différemment (plusieurs constantes de temps) selon la nature des composants du sol. Par exemple, il peut être adsorbé rapidement par les surfaces minérales, mais lentement par la matière organique (TRAVIS ET ETNIER, 1981).

La rétention est donc contrôlée par plusieurs types de réactions : certaines très rapides, voire instantanées, d'autres ayant des constantes de temps de l'ordre du jour ou du mois (BOESTEN, 1987, BOESTEN *et al.*, 1989). La plupart de ces modèles prennent en compte deux types de sites d'adsorption : les sites de type 1 sont le siège d'un équilibre instantané modélisable par un isotherme linéaire (CAMERON ET KLUTE, 1977) ou par un isotherme de Freundlich (SELIM *et al.*, 1976) ; les sites de type 2 suivent une cinétique réversible du premier ordre. L'adsorption totale est la somme des deux adsorptions $S_1 = f C_s$ et $S_2 = (1-f) C_s$ où f représente la fraction de sites de type 1.

II.2.2.b. Modèles à deux fractions d'eau

D'autres modélisations (COATS AND SMITH, 1964 ; VAN GENUCHTEN ET WIERENGA, 1976 ; BRUSSEAU, 1991 ; BRUSSEAU *et al.*, 1992) introduisent une difficulté supplémentaire en décrivant l'eau contenue dans le sol en termes de fraction mobile et immobile et en introduisant un coefficient d'échange cinétique entre ces deux fractions. La même formulation est appliquée aux phases adsorbées (GUINOT, 1995).

II.2.3. Notion d'isotherme de désorption

Parallèlement à la notion d'isotherme d'adsorption on introduit la notion d'isotherme de désorption (WARNCKE ET BARBER, 1973), ce qui permet de mettre en évidence les fractions réversibles et irréversibles de la sorption. Le phénomène d'hystérésis (réversibilité incomplète de l'adsorption) a été mis en évidence par le décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption.

Cette approche est généralement traitée en supposant la **cinétique instantanée** comme le font VAN GENUCHTEN *et al.* (1974).

HORNSBY ET DAVIDSON (1973) considèrent une **cinétique du premier ordre** autour de l'équilibre représenté par un isotherme de Freundlich :

$$\frac{\partial C_{sol}}{\partial t} = k_d (KC^{1/n} - C_{sol})$$

SCHWEICH ET SARDIN (1981) font une analyse critique de cette approche en distinguant une irréversibilité apparente et une véritable irréversibilité. L'apparente irréversibilité des isothermes est corrélée à plusieurs hypothèses, résumées sur la Figure 2 : Isothermes obtenues en batch pour une seule espèce : irréversibilité apparente. La courbe 1 met en évidence un échange ionique avec une

normalité (concentration totale) variable. Le cas 2 représente un échange ionique, avec une normalité variable, du fait de la dilution de la solution. Une isotherme de type 3 peut être la conséquence d'une vitesse de transfert de masse très faible lors de la désorption, ou d'une adsorption conjuguée avec un échange ionique et une normalité variable.

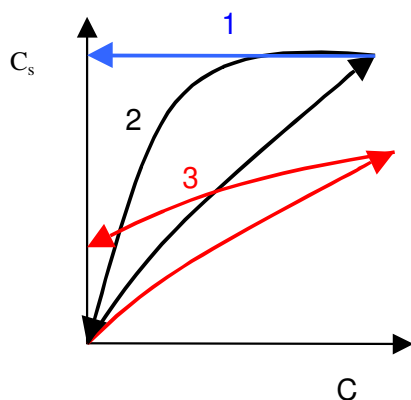


Figure 2 : Isothermes obtenues en batch pour une seule espèce : irréversibilité apparente (SCHWEICH ET SARDIN, 1981)

Dans le cas d'une irréversibilité réelle (Figure 3), la fixation s'accompagne d'un changement dans la structure du solide qui peut être irréversible (courbe 1) ou réversible (courbe 2). Seul le changement réversible traduit une hystérésis.

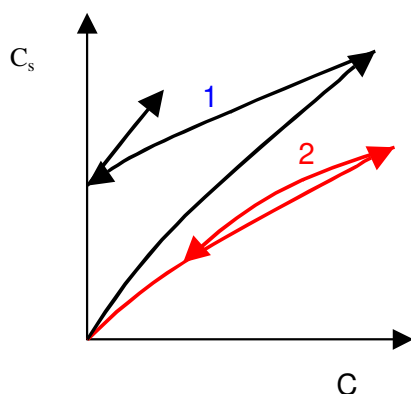


Figure 3 : Isothermes obtenues en batch pour une seule espèce : irréversibilité réelle (SCHWEICH ET SARDIN, 1981)

II.3. Etat et comportement des éléments étudiés dans les sols

II.3.1. Etat chimique et mobilité des métaux dans les sols

Les métaux subissent dans les eaux naturelles comme dans la solution du sol de nombreuses réactions biologiques et chimiques (BOURG, 1988). Ils existent sous forme d'ions libres (hydratés),

sous forme de divers complexes avec des ligands inorganiques ou organiques, sous forme adsorbée, ou co-précipitée (BOURG, 1988, EVANS, 1989).

Les associations des métaux aux différents constituants du sol (cf. paragraphe II.1.1) peuvent être diverses (BAIZE, 1997):

- Inclusion dans les réseaux cristallins des minéraux primaires et secondaires ;
- Adsorption sur les phases hydroxylées du Fe, Al, Mn ;
- Complexation ou inclusion dans les macro-molécules organiques ;
- Echange ionique avec les surfaces des minéraux argileux et des matières organiques
- Présence sous une forme soluble, colloïdale ou particulaire dans la solution du sol.

La répartition des métaux dans les différentes phases du sol évolue au cours du temps ; les éléments passent d'une forme à l'autre, en permanence, mais avec des vitesses variables, sous l'influence de facteurs externes (BAIZE, 1997). L'ensemble des réactions subies par le métal modifie, en augmentant sa mobilité (complexation soluble) ou au contraire en participant à sa rétention (adsorption ou précipitation), le transport de l'élément à travers le sol (BOURG, 1988).

II.3.2. Cas de l'arsenic

L'arsenic est un métalloïde qui se présente sous de nombreuses formes dans l'environnement. Il possède quatre degrés d'oxydation stables : l'arsenic (-3), l'arsenic métallique (0), l'arsénite (+3) et l'arséniate (+5), dont les plus importants pour l'évaluation des effets sur la santé sont l'oxyde d'arsenic III (As_2O_3) et l'acide d'arsenic (H_3AsO_4). Il est généralement reconnu que les formes inorganiques, telles que l'arsénite et l'arséniate sont les plus toxiques. De plus, As(III) est réputé plus toxique que As(V). Plusieurs facteurs contrôlent le comportement de l'arsenic dans les sols (le pH, la quantité d'argile, les oxydes de Fe, Al, Ca et P). Dans un milieu oxygéné, l'arsenic est généralement présent à l'état d'arséniate alors qu'en milieu réducteur, les arséniures prédominent. L'arsenic a un comportement semblable à celui du phosphore dans les sols, avec formation de composés insolubles avec Ca, Fe, et Al. Le lessivage des arséniates est faible par suite de leur liaison avec des oxydes hydratés de fer et d'aluminium et les argiles.

Bien que toxique, l'arsenic peut être métabolisé par divers micro-organismes. L'arsénite peut être oxydé en arsénate par certaines bactéries. En milieu anaérobie, des bactéries méthanogènes peuvent donner lieu à la production de composés organo-métalliques arséniés, moins toxiques que les formes minérales. Sous conditions réductrices fortes, une bio-transformation d'arsenic par réduction de l'arsénite ou de l'arséniate peut produire des composés très volatils tels que l'arsine AsH_3 , gaz très toxique.

Il est généralement reconnu que l'adsorption est le phénomène dominant dans la répartition de l'arsenic dans les sols. Le lessivage se produit essentiellement lorsque les teneurs dépassent la capacité d'adsorption du sol. L'arsenic peut se trouver sous forme co-précipitée avec des hydroxydes de fer ou liée à des phases minérales de faible solubilité. L'acidification, due à l'oxydation des groupes

sulfidiques augmente la disponibilité de l'arsenic en favorisant la dissolution de phases porteuses comme les oxydes de fer et d'aluminium (O'NEILL, 1995). Le risque pour la toxicité de l'arsenic est lié à la fraction mobile de l'arsenic.

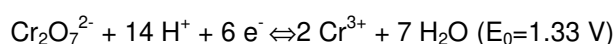
II.3.3. Cas du chrome

Le sol se trouve à l'état de valence Cr^{3+} ou Cr^{6+} dans les sols, mais les deux valences exhibent des toxicités et des mobilités différentes.

Dans les sols des régions tempérées, où les minéraux argileux prédominent, les cations Cr^{6+} sont repoussés par la charge négative des particules du sol. Cette répulsion et la solubilité des composés de Cr^{6+} rendent le chrome hexavalent assez mobile (FENDORF AND ZASOSKI, 1992). De plus, la forme Cr^{6+} est un oxydant fort, ce qui en fait la forme la plus toxique pour les systèmes biologiques (HAMILTON AND WETTERHAM, 1988). Le chrome ne peut pénétrer les cellules de l'organisme que sous cette spéciation.

Le chrome trivalent est relativement peu réactif et moins toxique à cause de la lenteur de sa cinétique d'échange de ligand. Le chrome trivalent apparaît le plus souvent sous la forme de cation dans les sols où il forme des composés oxydes ou hydroxydes relativement insolubles. De par sa charge positive, le cation Cr^{3+} est attiré par les particules de sol chargées négativement et s'associe avec les fractions les plus fines du sol. Cr^{3+} est donc moins mobile que Cr^{6+} dans les sols (RINEHART et al., 1997).

La réduction des composés de Cr^{6+} est fréquente dans les sols. La liaison du chrome avec la matière organique se fait essentiellement avec les acides humiques ou fulviques du sol. En effet, les substances humiques influent sur la spéciation des métaux par leur pouvoir chélatant et par leurs propriétés d'oxydo-réduction. Les matières humiques constituent un système actif d'oxydo-réduction (acide humique $E_0 = 700$ mV) et fonctionnent normalement comme un agent réducteur. La réduction aérobie et anaérobie de Cr^{6+} en Cr^{3+} qui diminue la toxicité est bien établie (EHRlich, 1995). D'autre part, les substances humiques stabilisent la forme cationique réduite par chélation. Par exemple, l'oxyanion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (peu susceptible d'être complexé) est réduit par l'acide humique en cation à propriétés de chélation Cr^{3+} . Ces propriétés de chélation déplacent l'équilibre suivant vers la droite en présence de matière humique (MANAHAN, 1989) :



D'après EARY ET RAI (1991), un pH faible augmente le taux de réduction du Cr(VI) par les acides organiques.

L'oxygène moléculaire et les oxydes de manganèse représentent les seuls agents oxydants naturels de Cr^{3+} . L'oxygène oxyde Cr^{3+} en Cr^{6+} lorsque le pH est supérieur à 9. L'oxydation du chrome par les oxydes de manganèse a été mise en évidence par BARTLETT ET JAMES (1979) avec un test d'oxydation rapide. FENDORF ET ZASOSKI (1992) ont démontré que l'oxydation du chrome par les

oxydes de manganèse diminue avec l'augmentation du pH et de la concentration en Cr^{3+} . A un pH supérieur à 8.5, le Cr^{6+} est totalement mobile et peut facilement être lessivé du sol vers la nappe phréatique.

D'autre part, le chrome peut également être associé aux oxydes de fer et d'aluminium en étant incorporé dans le réseau cristallin par substitution avec Fe(III) notamment. Le chrome est alors immobilisé par co-précipitation.

II.3.4. Cas du plomb

Le plomb est le plus répandu des éléments lourds naturels. Le plomb est généralement considéré comme peu mobile dans les sols, surtout en conditions réduites. Cependant sa solubilité peut augmenter rapidement suite à la formation de complexes organiques.

Le plomb est un métal amphotère, c'est-à-dire sensible aux variations de pH : la solubilité est minimale dans l'intervalle de pH 9-11. La sorption du plomb dans les sols peut être influencée par le pH, mais aussi par la présence d'argile, d'oxydes de fer et d'aluminium et par la teneur en carbonates (ELKHATIB *et al.*, 1992).

II.3.5. Cas du zinc

La concentration en zinc de la solution du sol dépend de sa concentration totale dans le sol, de la solubilité de ses composés et de l'ampleur de l'absorption. Le sulfate de zinc est très soluble alors que l'oxyde est relativement insoluble. Le pH du sol semble être un des principaux facteurs affectant la mobilité ou la rétention de Zn. Dans des sols acides ($\text{pH} < 5$) et oxydés, le zinc est un des éléments traces les plus mobiles (EL ZAHABY, 1998). La fraction mobile du zinc varie de 1 à 20 % de sa teneur totale dans le sol (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1984). Le zinc est généralement considéré comme peu toxique.

La corrélation entre le contenu en matière organique et la rétention du zinc dans les sols calcaires a été mise en évidence par UDO *et al.* (1970).

II.3.6. Affinité des cations pour les constituants du sol

Matériau	Affinité relative	Référence bibliographique
Oxydes d'aluminium (amorphes)	$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$	KINNIBURGH <i>et al.</i> , 1976
Goethite	$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$	FORBES <i>et al.</i> , 1974
Oxydes de fer (amorphes)	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$	KINNIBURGH <i>et al.</i> , 1976
Oxydes de manganèse	$\text{Cu} > \text{Zn}$	MURRAY, 1975
Acide fulvique (pH 5)	$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$	SCHNITZER AND SKINNER, 1967 ; SCHNITZER, 1969
Acide humique (pH 4-7)	$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$	VERLOO and COTTENIE, 1972
Acide humique (pH 4-6)	$\text{Cu} > \text{Pb} \gg \text{Cd} > \text{Zn}$	STEVENSON, 1977

Tableau 6 : Ordre d'affinité des métaux lourds pour les constituants du sol (ELLIOTT *et al.*, 1986)

III. Les tests de lixiviation / percolation

III.1. Rappels terminologiques

III.1.1. Définitions

La **lixiviation** est l'extraction par voie liquide d'éléments ou de molécules inorganiques ou organiques contenus ou fixés sur une matrice solide, mettant en œuvre des mécanismes chimiques ou biologiques (extraction chimique ou bactérienne de métaux, par exemple : on peut parler de bio-lixiviation) (ACADEMIE DES SCIENCES, RAPPORT N°42, août 1998).

La lixiviation ou la percolation d'un matériau peut se produire sur le terrain, par exposition du matériau à l'infiltration naturelle ou aux précipitations ou au laboratoire par la mise en œuvre de tests en batch de lixiviation – extraction ou de tests en colonnes.

La **disponibilité** d'un constituant est définie comme la fraction potentiellement mobilisable du contenu total en constituants sous des conditions de lixiviation agressives. Ces conditions, en théorie, devraient fournir une estimation de la masse maximale de substance qui pourrait être relarguée à très longue échéance (de l'ordre de quelques décennies) (KOSSON *et al.*, 1996). La notion de disponibilité diffère de celle de **contenu total** en ceci que les constituants incorporés dans des phases relativement insolubles ou amorphes sont exclus (GARRABRANTS *et al.*, 1997).

La disponibilité représente le relargage potentiel ou maximal susceptible de survenir dans un environnement naturel extrême.

Ainsi la disponibilité d'un élément spécifique peut être significativement inférieure au contenu total en cet élément (Pb par exemple) ou sensiblement égale au contenu total. La détermination de la disponibilité n'indique cependant pas si la quantité maximale d'un constituant particulier va être relarguée ni au bout de combien de temps. L'utilisation des tests de disponibilité et surtout l'extrapolation au cas des sols peut être contestée. La notion de contenu total semble en effet moins arbitraire que celle de disponibilité. Le contenu total apparaît en effet comme le potentiel absolu de relargage d'un constituant, alors que la mesure de la disponibilité dépend étroitement du protocole utilisé, souvent fort éloigné des conditions naturelles prévisibles.

Les notions d'extractibilité, de biodisponibilité, de mobilité et de spéciation sont parfois confondues. Il convient donc de les définir précisément. (LEBOURG *et al.*, 1996)

L'extraction sélective est la mise en solution aqueuse d'une fraction d'un ou plusieurs éléments présents dans la phase solide du sol. Lorsqu'une seule extraction est pratiquée sur un échantillon de sol, elle est qualifiée d'"extraction simple". En revanche si plusieurs solutions d'extraction sont utilisées

successivement sur un même aliquote de sol, on parle alors d'"extraction séquentielle". Dans les deux cas, l'extraction est suivie du dosage de la totalité de l'élément passé en solution, au moyen d'une technique adaptée : colorimétrie, spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique, potentiométrie, etc.

L'extractibilité se définit comme la faculté d'un élément à passer en solution. Elle dépend de la solution d'extraction (nature et concentration) et des conditions opératoires suivies (rapport sol/solution, durée et mode d'agitation, température, méthode de centrifugation et de filtration...), mais également de la matrice étudiée et de l'état de l'élément dans le sol.

La **biodisponibilité** est entendue comme la potentialité d'un élément à être absorbé par une plante. Les conditions expérimentales suivies pour l'estimer mettent en oeuvre un ensemble de facteurs qui influent fortement sur la capacité des éléments du sol à migrer vers les tissus végétaux. Ainsi la biodisponibilité est relative à une variété végétale, un stade de développement, des pratiques culturales, au type de sol et à sa profondeur...

La **mobilité** est définie par la capacité d'un élément à migrer dans l'espace, à passer d'une forme chimique à une autre ou à changer de phase (passage de la phase solide à la phase liquide principalement) (JUSTE, 1988). Cette notion fait intervenir le facteur temps sans le qualifier de manière précise. Ainsi, GUPTA (1996) distingue une fraction mobile (à court terme) et une fraction mobilisable (à long terme). La notion de mobilité est donc relative à un horizon de temps.

La **spéciation** en pédologie représente la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol et l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence, etc.). Le terme spéciation est également employé en chimie pour désigner la forme chimique (nombre d'oxydation) d'un élément (Cr(III), As(V)...).

Ces différents concepts peuvent être reliés. Ainsi on admet que la biodisponibilité et la mobilité d'un élément du sol dépendent de sa spéciation (BRÜMMER et al, 1986). En outre, l'extraction chimique est utilisée pour évaluer la biodisponibilité, la mobilité et la spéciation.

III.1.2. Distinction batch – colonne

Deux grandes classes de tests de lixiviation peuvent être distinguées :

- Les tests en batch
- Les tests en colonne.

Les caractéristiques déterminées par chacun de ces tests ne doivent en aucun cas être confondues, les phénomènes mis en évidence étant qualitativement différents.

Deux types de tests doivent être distingués au sein des systèmes batch. Dans le cas d'un système batch parfaitement agité, l'hypothèse émise est celle d'un système particulaire complètement dispersé

où toutes les surfaces des particules de sol en suspension sont exposées au lixiviant et disponibles à l'interaction polluant - solution. A l'issue du temps de contact, la fraction liquide de la suspension est analysée (tests d'extraction).

Dans un système batch où la phase solide poreuse est consolidée, le liquide surnageant peut être agité, renouvelé de manière séquentielle ou totalement immobile et le réacteur peut être considéré comme ouvert, semi-ouvert ou fermé. Dans ce cas, la **diffusion moléculaire** à travers le solide joue un rôle prépondérant dans l'entraînement des constituants vers la solution (Compact Granular Leach Test, NVN 7347).

Dans les tests en colonne, les échantillons mis en œuvre sont des systèmes structurés. La solution lixiviante s'écoule à travers une colonne verticale de sol de manière ascendante ou descendante, puis est collectée par fractions et analysée. Les particules de sol sont immobiles et la solution de lixiviation s'écoule par **percolation** entre ou à travers les particules solides en entraînant les constituants dissous. A cause de la structure du sol et de la géométrie des pores, seule une fraction de la surface totale des particules entre en contact avec la solution lixiviante.

III.2. Avantages et limitations des tests de laboratoire

Les tests de laboratoire complètent l'analyse chimique des sols en permettant la prévision d'un comportement à plus ou moins long terme. Contrairement aux essais menés à plus grande échelle où il peut être difficile de maîtriser les conditions du milieu (conditions atmosphériques notamment), les tests de laboratoire permettent de caractériser un comportement dans des conditions de milieu bien définies et ajustables à volonté (COLIN).

D'autre part, l'échelle de réalisation des tests de laboratoire permet facilement leur multiplication et la réalisation d'études systématiques de l'influence de différents facteurs sur le comportement des substances xénobiotiques dans le sol.

Cependant les expériences de laboratoire présentent également quelques inconvénients :

- non prise en compte de phénomènes susceptibles d'intervenir à grande échelle (évolution thermique par exemple);
- impossibilité de reproduire les conditions du milieu, notamment biologiques et hydrodynamiques ;
- nécessité de faire subir aux échantillons des opérations de traitements préliminaires (réduction de taille, broyage) susceptibles d'altérer leur comportement ultérieur.

En outre, la multiplicité des procédures de tests doit donner lieu à un examen critique des modes opératoires et de la pertinence des tests disponibles. L'étude présentée ici permettra de retenir ou de modifier les tests les mieux adaptés à une situation déterminée.

La caractérisation de la lixiviation d'un constituant depuis un matériau est une tâche complexe et multiple. Elle doit tenir compte de la concentration en constituants lixiviables et du contrôle du relargage de certains constituants par des conditions de lixiviation variées. Les tests de lixiviation peuvent être classifiés de différentes manières selon le type de matériau, l'environnement, des critères techniques, l'objectif visé...

III.2.1. Objet des tests de lixiviation

Le risque majeur de pollution réside dans l'entraînement, par les eaux, d'éléments polluants contenus dans les sols. La caractérisation des sols pollués doit donc privilégier l'étude des interactions entre l'eau et le sol, puisque l'eau est à la fois le milieu d'évolution physique, chimique et microbiologique et le vecteur dans l'environnement souterrain des espèces polluantes mobiles générées par cette évolution.

Cette étude des interactions entre l'eau et le sol pollué peut s'effectuer de façon indépendante de celle des sites contaminés sous réserve que les conditions d'expérimentation soient suffisamment réalistes pour que les résultats puissent être interprétables en terme de situation réelle ou qu'elles soient adaptées à la caractérisation d'un phénomène isolé donné (diffusion, biodégradation...).

Les tests de laboratoire destinés à évaluer la lixivabilité des déchets ou plus généralement l'entraînement par l'eau d'éléments polluants à partir de ceux-ci sont généralement menés sur de faibles quantités de matériaux pendant des durées courtes. Le problème se posera de l'extrapolation des résultats sur des durées très longues.

III.2.2. Application des tests de lixiviation aux sols

La plupart des tests développés actuellement pour caractériser le comportement à la lixiviation des sols s'inspirent de tests initialement développés pour les déchets, extrapolation qui peut être critiquée dans certains cas.

Les procédures de lixiviation sont largement utilisées en Science du Sol. Elles sont appliquées d'une part à des études de fertilité et de qualité des cultures pour prédire l'assimilation des nutriments principaux et pour diagnostiquer l'excès ou le défaut d'un élément dans le sol afin d'y remédier.

Les tests de lixiviation sont utilisés d'autre part pour la caractérisation de sols pollués sur des sites agricoles ou industriels ou dans un environnement semi-naturel. Ces tests permettent non seulement de prévoir la mobilisation possible d'éléments traces polluants et leur transfert vers les végétaux, mais aussi de clarifier leur mode de transfert et de prédire la migration d'un polluant à travers le sol vers l'eau du sol. En recherche géochimique, les tests de lixiviation mettent en évidence la distribution des polluants dans les différentes phases géochimiques du sol et ainsi l'impact environnemental et les actions de remédiation possibles.

Dans un contexte réglementaire, deux applications des tests de lixiviation sont reconnues :

- affirmation ou prédiction des effets environnementaux de la concentration d'un polluant dans l'environnement ;

- promulgation de lignes directrices ou d'objectifs de qualité du sol (ex : application de boues issues d'eaux usées ou de sédiments).

III.3. Phénomènes mis en jeu lors de la lixiviation

L'objet de ce paragraphe est de présenter les mécanismes qui contrôlent le relargage des espèces présentes dans un milieu poreux, soit sur le terrain, soit lors des tests mis en oeuvre au laboratoire. Dans un premier temps, nous présentons les facteurs susceptibles d'influencer de manière générale la lixiviation.

III.3.1. Facteurs influençant le relargage

De nombreux facteurs influencent la vitesse et l'étendue de la lixiviation ou du relargage des éléments contenus dans une matrice solide. Ces facteurs peuvent être regroupés en facteurs physiques, chimiques ou biologiques. Cependant les facteurs biologiques dépendent le plus souvent des facteurs chimiques : effet du pH, génération de matière organique ou développement de conditions réductrices.

III.3.1.a. Facteurs physiques

Les facteurs physiques qui influencent la lixiviation ou l'extraction incluent :

- La taille des particules, qui conditionne la surface de matériau exposée ;
- L'homogénéité ou l'hétérogénéité de la matrice solide en terme de phases minérales ;
- L'échelle de temps visée ;
- Le débit de lixiviant ;
- La température ;
- La porosité de la matrice solide ;
- La perméabilité de la matrice ;
- Les conditions hydrogéologiques.

III.3.1.b. Facteurs chimiques

Les facteurs chimiques susceptibles de favoriser ou de diminuer le relargage sont :

- Le contrôle par l'équilibre thermodynamique ou par la cinétique ;
- Le potentiel lixiviable des constituants ;
- Le pH du matériau ou le pH imposé par l'environnement ;
- La complexation avec des composés inorganiques ou organiques ;
- Les conditions d'oxydo-réduction du matériau ou de l'environnement ;
- Les processus de sorption ;
- Les facteurs biologiques susceptibles d'affecter le pH, les conditions d'oxydo-réduction et la complexation avec la matière organique.

III.3.2. Mécanismes contrôlant le relargage sur le terrain

Le relargage des espèces présentes dans un sol pollué est contrôlé par deux types de paramètres : les paramètres chimiques et les paramètres hydrodynamiques.

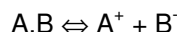
III.3.2.a. Aspects chimiques : notion de solubilité

Définition

En considérant un corps solide dans un solvant donné (dans notre cas l'eau), la **solubilité** est la masse maximale de solide qui peut passer en solution par unité de volume de solvant. Elle dépend de la température, de la pression et de la solution. On définit la limite de solubilité comme la quantité maximale de solide au-delà de laquelle le corps ne se dissout apparemment plus, on dit alors que la solution est saturée.

Produit de solubilité

Dans le cas de solutions idéales, nous avons l'équilibre de solubilité suivant :



Avec pour le produit de solubilité :

$$K_s = [A^+] [B^-]$$

où [] : concentration de l'ion en mol/l

A pression et température constantes, K_s est constant.

Contrôle par la solubilité

La **solubilité** de la phase solide du sol est gouvernée par des processus chimiques dans le sol. La solubilité peut jouer un rôle important dans le relargage de constituants inorganiques en contrôlant l'équilibre solide-liquide. En première approximation, on peut faire l'hypothèse d'un équilibre entre le contenu total en éléments dans la phase solide, la fraction de l'élément participant à l'équilibre liquide-solide et le coefficient de distribution solide-liquide de l'élément de chaque scénario spécifique. Cet équilibre peut être rompu en cas d'entrée massive d'un élément ou d'un composé en un temps limité (situation accidentelle ou conditions favorables pour une humidification du sol).

Le contrôle par la solubilité apparaît lorsque la solution en contact avec le sol est saturée par rapport aux espèces considérées. Cette condition prédomine pour les faibles rapports L/S. Par exemple, pendant la percolation d'eau d'infiltration à travers un matériau très perméable, l'hypothèse d'équilibre local peut être acceptée à l'interface solide-liquide. Les concentrations des constituants dans l'eau des pores reflètent alors la solubilité des espèces de la phase solide représentées par des indices de saturation.

III.3.2.b. Aspects hydrodynamiques : Transport des polluants à travers le sol

L'infiltration non contrôlée d'eau à travers le matériau (cas des eaux météoriques) influence également sur le relargage. Sur le terrain, les mécanismes contrôlant le transport de polluants à

travers le sol vers l'aquifère sont la **percolation convective** et le **transport particulaire**, bien que la diffusion dans les phases stagnantes joue un rôle. Les propriétés hydrauliques, physiques et chimiques d'un sol peuvent affecter la quantité de constituants inorganiques dans les eaux de ruissellement.

III.3.3. Mécanismes de lixiviation contrôlant le relargage dans les tests de laboratoire

III.3.3.a. Tests en batch

Les tests en batch sont principalement utilisés pour évaluer l'influence spécifiques de certains facteurs : température, pH, ligands complexants, potentiel d'oxydo-réduction...

Deux types de tests en batch doivent être distingués (VAN DER SLOOT *et al.*, 1997) :

- Les tests de lixiviation à l'équilibre

Les temps de contact utilisés sont généralement choisis pour atteindre un état d'équilibre. L'accélération du relargage est obtenue par le mode d'agitation qui abolit les résistances au transfert à la surface des particules et favorise le transfert de matière du solide vers le liquide. Les systèmes agités dans lesquels les particules demeurent en **suspension** et ne sédimentent pas donnent lieu à de forts transferts de masse par **solubilisation**. Les tests d'extraction en batch rentrent dans cette catégorie. Un cas particulier de ces tests est le test d'extractions séquentielles dont l'objectif visé est la spéciation des éléments dans le sol.

- Les tests de lixiviation dynamiques

L'hypothèse d'équilibre local prévaut pour ce type de tests.

1. Extractions multiples sur **matériau en suspension** : Le matériau, en suspension dans la solution est soumis à plusieurs extractions successives. L'objectif visé est la caractérisation de la **cinétique de relargage** des polluants (NF-X31-210, ASTM D4793-93).
2. Tests de lixiviation sur **bloc massif** ou **matériau granulaire compacté** : Le débit de fluide et l'agitation sont inexistantes. Les seuls mécanismes contrôlant le transfert sont alors la diffusion moléculaire et le mouvement brownien. Ces tests ont été développés pour s'affranchir du transport par convection au profit du transport diffusif. Un exemple de ces tests est le Compact Granular Leach Test (NVN 7347, 1994). Le premier phénomène, un **lessivage superficiel**, apparaît dès les premiers instants du contact avec le lixiviant. Si une espèce est présente en surface de l'échantillon sous une forme très soluble, elle passe presque immédiatement dans le lixiviat. Le deuxième phénomène couple **dissolution et diffusion** des espèces de la solution interstitielle immobile. On assiste à la dissolution des espèces présentes dans le matériau poreux jusqu'à l'obtention d'un équilibre thermodynamique local entre les phases solide et le liquide. Les gradients de concentration occasionnent des transferts de matière en phase liquide à travers la porosité de l'échantillon. La loi de diffusion (loi de Fick) mettant en jeu le gradient de concentration

et les concentrations des espèces étant liées à leurs équilibres de solubilisation, le pH de la solution peut intervenir de manière significative, notamment dans le cas des espèces amphotères (dont la solubilité augmente à des pH acides ou basiques).

III.3.3.b. Tests en colonne

Les tests en colonne sont généralement employés dans l'intention de simuler les conditions du terrain : écoulement du fluide, transfert de masse et mécanismes de dissolution. Le transport des polluants est majoritairement **convectif** et **dispersif**.

Un moyen simple d'accélérer le processus de relargage est l'augmentation du débit de fluide. Ce débit doit en revanche être suffisamment faible pour remplir les conditions d'équilibre local. Les processus **dynamiques** ou cinétiques au sens physique interviennent lorsque les concentrations des polluants dissous dans les percolats n'ont pas encore atteint un état d'équilibre avec les phases solides. Dans un système contrôlé par la **percolation**, le relargage des constituants dépend largement de la solubilité du constituant dans l'eau des pores dans les conditions chimiques dictées par le matériau. Une distinction peut être effectuée entre les constituants totalement solubles dans l'eau des pores, c'est-à-dire les sels solubles (sodium, potassium, chlorure...) et les constituants qui interagissent avec la matrice à différents degrés.

III.3.3.c. Conclusion : Paramètres contrôlant le relargage dans les tests de laboratoire

L'objectif des procédures de lixiviation menées au laboratoire est d'identifier les mécanismes et de prévoir le comportement des éléments sur site. Ces données ne peuvent cependant pas être obtenues dans des cadres temporels réalistes. L'accélération de certains aspects de la lixiviation en batch ou en colonne en combinaison avec la modélisation peut favoriser l'appréhension du comportement à long terme des polluants dans les sols. Pour établir les paramètres contrôlant la lixiviation des éléments dans les tests de laboratoire, il convient de distinguer les tests en batch et les tests en colonne :

- tests en batch : Si le système est agité seule la *solubilité* est considérée comme significative dans le contrôle des processus de relargage. Dans le cas d'un système statique, la *diffusion* dans le matériau peut être le processus limitant ;
- tests en colonne : la *convection* et le *transport particulaire* sont dominants, quoique la diffusion puisse être prise en compte également.

Le Tableau 7 présente les paramètres clés de contrôle de la lixiviation dans les tests de laboratoire.

Batch	Colonne
Durée Contenu en eau du sol Rapport L/S Intensité d'agitation Composition du lixiviant Force ionique Type d'agitation Séparation liquide/solide Air / atmosphère inerte Volume d'air dans la bouteille d'agitation	Durée Vitesse d'élution Contenu en eau du sol Procédure de remplissage Séparation des particules éluées Force ionique Matériau de la colonne Dimension de la colonne

Tableau 7: Paramètres clés des tests en batch et en colonne

IV. Revue bibliographique des tests de lixiviation

La liste de tests présentée ci-dessous a été établie en accord avec les travaux du groupe AFNOR « Tests de lixiviation », commission X.31E. Les tests recensés peuvent être des tests initialement conçus pour des déchets, l'extrapolation aux sols sera examinée en vue de la normalisation. Des fiches bibliographiques - présentant pour chaque test recensé le domaine d'application, le mode opératoire, les avantages, les limites...- sont disponibles en intégralité en annexe.

Le sous-groupe « liste de tests » de l'AFNOR a établi, en fonction des besoins évoqués par le sous-groupe «scenarior », cinq types de tests prioritaires en vue de la normalisation :

- Les tests d'adsorption-désorption
- Les tests d'extractions séquentielles
- Les tests de lixiviation en batch
- Les tests en colonne (zone non saturée et zone saturée)
- Les tests de biodégradation.

Il faut noter que l'absence de tests de biodégradation constitue un manque à pallier. Cependant, nous n'en tiendrons pas compte dans le cadre de notre étude, les phénomènes biologiques n'y étant pas évalués spécifiquement.

Ces cinq types de tests se répartissent en trois catégories :

- Les tests paramétriques : adsorption-désorption, extractions simples, extractions séquentielles, biodégradation ;
- Les autres tests en « batch » ;
- Les tests « intégrateurs » censés représenter au mieux le scénario : colonne.

Nous avons choisi de répertorier ici ces différents tests selon leur mise en œuvre, c'est-à-dire soit en batch, soit en colonne. Les tests en batch regroupent les tests d'extractions simples à l'équilibre et les tests dynamiques.

IV.1. Tests en batch

IV.1.1. Tests d'extractions à l'équilibre

Le dénominateur commun de ces tests est la mise en œuvre d'une suspension sol – solution dans un réacteur fermé avec une agitation et un temps de contact suffisants pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ces tests peuvent rentrer dans le cadre d'une étude paramétrique ou être utilisés de manière plus globale pour caractériser l'intensité de la rétention.

IV.1.1.a. Tests spécifiques : caractérisation chimique et spéciation

Les tests de caractérisation sont définis par l'AFNOR comme des tests permettant d'évaluer un ou plusieurs paramètres de la mobilité : influence du pH, spéciation, adsorption, complexation...L'objectif de ces tests paramétriques est de fournir des données expérimentales nécessaires à l'ajustement des modèles de transfert.

Certains tests en batch ont été développés afin de caractériser le comportement du sol pollué en fonction du pH (projet CEN/TC292/WG6/N148 « pH dependance test »), en simulant les conditions gastro-intestinales pour évaluer la biodisponibilité (Physiologically based extraction test), voire dans un objectif de caractérisation de l'écotoxicité (Projet ISO/CD15799/Annexe B).

La spéciation des éléments dans le sol constitue également un paramètre important de la mobilité. Nous décrirons de manière plus poussée la technique des **extractions séquentielles**, en raison de son utilisation répandue, des nombreux protocoles existants et des controverses dont elle fait l'objet.

Extractions séquentielles : domaine d'application

La connaissance de la spéciation des éléments traces est essentielle à l'appréhension de leur distribution, mobilité et disponibilité biologique. Les extractions séquentielles apparaissent comme une solution alternative à l'utilisation des méthodes expérimentales directes (SEM/EDX, rayons X, spectroscopie vibratoire...) souvent limitées par des questions de sensibilité et de non-stœchiométrie.

Les extractions séquentielles sont utilisées pour déterminer la partition géochimique des métaux lourds dans les matériaux terrestres (sol, sédiment, boue, etc.). Cette méthode met en œuvre une succession de réactifs chimiques choisis pour dissoudre sélectivement les diverses phases minérales ou organiques composant l'échantillon.

Les extractions séquentielles ont été largement employées dans les domaines suivants :

- recherche physico-chimique et minéralogique en géochimie,
- études de corrélation entre le contenu métallique extrait et le contenu métallique des marqueurs biologiques,
- évaluation de la mobilisation potentielle des métaux par les variations environnementales en chimie environnementale. (RAKSASATAYA, 1996).

La mobilité et la bio-disponibilité des métaux lourds dépendant étroitement de leur forme géochimique, cette approche est a priori très appropriée à l'évaluation des sites et à l'analyse de risque.

Principe de la méthode des extractions séquentielles appliquée aux sols

La détermination de la sorption de contaminants par les constituants du sol passe fréquemment par des extractions séquentielles sélectives à partir des échantillons de sol. Cette méthode d'extraction et d'analyse est surtout appliquée à l'étude de la rétention des métaux lourds dans les sols (CHESTER AND HUGHES, 1967, GUPTA AND CHEN, 1975, TESSIER *et al.* 1979, YONG *et al.* 1992).

Les extractions chimiques sélectives s'appuient sur le fait que les métaux sont retenus par la matrice solide sous différentes formes et que chacune des phases peut être extraite en utilisant les réactifs appropriés (TESSIER *et al.*, 1979). Elles mettent en œuvre trois types de réactions chimiques :

- le réactif, présent en excès, s'échange avec le métal sur la phase solide ;
- le réactif a plus d'affinités pour le métal que la phase solide ;
- le réactif dégrade la phase liante, libérant ainsi le métal (YONG *et al.*, 1992).

Les espèces métalliques individuelles sont ensuite détectées par des procédures analytiques adaptées.

Cette méthode d'analyse est cependant peu précise en ceci qu'elle ne permet pas la détermination exacte des concentrations des différentes fractions métalliques liées aux différentes fractions solides du sol. **Cependant elle permet de fournir une appréciation qualitative de la capacité des différents constituants du sol à accumuler des métaux lourds et ainsi de spéculer sur leur potentiel de relargage dans l'environnement.** D'après les travaux de CHESTER ET HUGHES (1967), GUPTA AND CHEN (1975), TESSIER *et al.* (1979) et YONG *et al.* (1992), cinq types d'associations sol - métal ont été recensés :

1. Echangeable : Les métaux de ce groupe sont considérés comme adsorbés de manière non spécifique et échangeables ioniquement, c'est-à-dire qu'ils peuvent être remplacés par des cations en compétition. Les fractions solides des sols sorbants concernées sont le plus souvent les minéraux argileux, la matière organique et les matériaux amorphes.

Des sels neutres ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaNO_3$) sont couramment utilisés comme extractants pour favoriser le déplacement des ions physiquement liés par attraction électrostatique aux sites chargés négativement de la surface des particules. A cause de l'affinité des cations de valence 2 ou 3 pour la plupart des sites en surface, les cations de la solution extractante doivent être présents à des concentrations plus importantes que le métal extrait. En pratique on utilise des concentrations supérieures à 1 M sauf dans le cas d'une simulation des conditions de lixiviation naturelles où des concentrations plus faibles seront préférées.

2. Association avec des carbonates : Les métaux précipités ou co-précipités en carbonates naturels peuvent être relargués par application d'acide. L'extractant généralement utilisé est un acétate acidifié.

Une solution de HOAc-NaOAc (pH 5) à 1 M semble suffisamment efficace pour dissoudre les calcites et les dolomites et ainsi entraîner les métaux liés sans dissoudre la matière organique, les oxydes et les particules minérales argileuses.

3. Association avec des oxydes métalliques : Les métaux considérés dans ce cas sont attachés à des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse faiblement cristallisés ou amorphes. Des nodules ferromanganiques, du totalement cristallin au totalement amorphe, forment une pellicule sur les

particules détritiques ou des concrétions pures en quantité mesurable dans de nombreux sols et sédiments. Le degré variable de cristallisation résulte du type d'association sol-métal : formes échangeables via une complexation de surface avec des groupes fonctionnels et des solutés à l'interface, fixation modérée via une précipitation ou co-précipitation (amorphes), et liaison relativement forte.

Il peut sembler important de choisir une méthode d'extraction capable de différencier les oxydes amorphes et cristallins. L'extractant choisi pour les oxyhydrates ne doit attaquer ni les minéraux siliceux ni la matière organique. CHESTER ET HUGHES (1967) ont utilisé un mélange extractant combinant un agent réducteur acide (hydrochlorure d'hydroxylamine 1M) avec 25 % d'acide acétique pour l'extraction des oxydes de ferromanganèse. La confirmation de l'incapacité de cette méthode à réduire le carbone organique naturel dans des échantillons de sédiments a été reportée par TESSIER *et al.* (1979), cependant il a été mis en évidence que cette combinaison acido-réductrice pouvait permettre le relargage de l'aluminium et du silicium si une digestion chaude faisait partie de la technique d'extraction. Le choix de l'agent réducteur doit assurer l'absence de précipitation du fer et du manganèse relargués.

4. Association avec la matière organique : Les mécanismes de liaison pour les métaux associés à la matière organique incluent la complexation, l'adsorption et la chélation.

La diversité des types de liaison peut entraîner des effets de chevauchement avec les méthodes utilisées pour le relargage de cations échangeables. Cependant la technique utilisée en accord avec les liaisons métalliques avec la matière organique consiste à obtenir le relargage des métaux résultant de l'oxydation de la matière organique. Les oxydants sont généralement utilisés à des niveaux de concentration nettement inférieurs à leur solubilité dans la matière organique.

5. Fraction résiduelle : Cette fraction métallique est généralement considérée comme intérieure aux enchevêtrements des silicates et peut seulement devenir disponible après digestion par des acides forts à des températures élevées. Les matériaux résiduels se composent de silicates et d'autres matériaux résistants et la détermination du métal associé à cette fraction résiduelle est indispensable pour le calcul du bilan matière, bien qu'elle ne soit pas quantitativement importante.

Note : La technique des extractions séquentielles ne permet pas de décrire la nature exacte des liaisons des métaux dans le sol. Comme le soulignent CAMBIER ET BARRIUSO (1994), la fraction échangeable n'est pas complètement séparée d'autres espèces telles que les éléments complexés à la matière organique ou encore les oxydes de fer. BOURG (1987) préfère d'ailleurs parler d'*attaques ménagées*. Il cite notamment le cas du chlorure de magnésium utilisé pour mobiliser les métaux échangeables, qui dissout également une partie non négligeable des carbonates, de la matière organique, du fer et du manganèse. La difficulté de séparer les métaux retenus par les acides humiques et fulviques solubles et ceux retenus par les carbonates est aussi soulignée par HIRNER (1992).

Techniques expérimentales

Les principaux protocoles utilisés sont recensés dans la fiche « Extractions séquentielles » en annexe.

Limitations et controverses

Les procédures d'extractions séquentielles, malgré leur emploi fréquent, font toujours l'objet de controverses relatives à la précision de la méthode. Les résultats analytiques sont en effet affectés par des problèmes de sélectivité et de résorption.

Sélectivité

Il a été largement reconnu que les fractions récupérées par extractions séquentielles sont au mieux définies opérationnellement, car aucun réactif n'est parfaitement sélectif. KHEBOIAN ET BAUER (1987) expliquent ce problème de la non sélectivité de la façon suivante. Il est difficile d'associer un réactif d'extraction donné à une phase géochimique particulière. C'est pourquoi la spécificité d'un extractant est définie de manière opérationnelle par rapport à la fraction extraite : l'acétate tamponné extrait la phase « extractible par l'acétate tamponné ». Bien que l'on considère généralement que cette phase particulière inclut les carbonates minéraux, ces minéraux peuvent ne pas être uniquement attaqués par ce réactif.

D'après BERMOND *et al.* (1997), les protocoles d'extractions séquentielles permettent au mieux une spéciation opérationnelle des éléments traces qui dépend fortement du protocole utilisé. A cet effet les auteurs ont étudié les possibilités de simulation d'un protocole d'extractions séquentielles, puis essayé de mieux préciser le caractère opérationnel et les limites de ces protocoles en utilisant ces simulations.

Redistribution par réadsorption

Des études ont permis de montrer que les éléments traces relargués pendant l'attaque de mélanges synthétiques de substrats avec un extractant partiel donné (et la dissolution concomitante de la phase ciblée) peuvent être réadsorbés dans une large mesure sur les phases solides restantes. KHEBOIAN ET BAUER (1987) définissent ainsi la redistribution comme l'opportunité qu'ont les éléments traces libérés par un extractant de se réassocier avec les composants non dissous du sol ou du sédiment avant la récupération de l'extrait.

La résorption après extraction a été amplement démontrée (RAKSASATAYA, 1996), mais le désaccord porte sur le fait que cette résorption soit considérable ou non.

Certains auteurs affirment que les protocoles d'extractions séquentielles sont trop peu précis pour fournir des résultats significatifs (MARTIN *et al.*, 1987, KHEBOIAN ET BAUER, 1987, BAUER ET KHEBOIAN, 1988, GRUEBEL *et al.*, 1988).

Des sols synthétiques modèles ont été utilisés pour évaluer la redistribution du plomb dans deux procédures d'extractions séquentielles (TESSIER *et al.* 1979 et BCR, actuel Standards, Measurements and Testing Programme, 1993). Dans ces systèmes modèles les phases d'oxydes de manganèse et d'acide humique semblent responsables de la redistribution du plomb dans les deux méthodes. Une importante redistribution est également observée dans la procédure BCR pour des systèmes de sols

naturels mélangés à des phases synthétiques polluées, redistribution qui semble également dominée par les fractions de matière organique et les oxydes ferro-manganiques (RAKSATAYA, 1996).

D'autres auteurs pensent en revanche que ces procédures restent très utiles si les données sont collectées et interprétées avec soin (TESSIER ET CAMPBELL, 1988, FORSTNER, 1989, BELZILE *et al.*, 1989, KIM ET FERGUSSON, 1991).

TESSIER *et al.* (1989) ont ainsi évalué l'importance de la réadsorption post-extraction de As, Cd, Cu, Ni, Pb, et Zn pour chaque étape d'extraction en mesurant la récupération de petites quantités d'éléments traces ajoutés pendant l'extraction de sédiments lacustres. Les éléments traces sont récupérés pour tous les cas examinés excepté un dans les limites données par les erreurs expérimentales.

Utilisation des extractions séquentielles comme outil d'analyse de risque

Utilisation de chélatants

L'utilisation des extractions séquentielles comme outil d'analyse de risque semble plus limitée. En effet, il semble difficile de contrôler la redistribution des métaux sur les sites naturellement contaminés tant qu'il n'existe pas de protocole affranchi du phénomène de redistribution. Des efforts sont accomplis en ce sens actuellement avec notamment l'emploi de chélatants.

Les agents chélatants sont utilisés depuis de nombreuses années par les industriels pour leurs propriétés de masquage, c'est-à-dire leur capacité à supprimer l'activité d'un ion métallique dissous sans l'enlever physiquement de la solution. Les agents chélatants forment en effet des complexes hydrosolubles avec les métaux lourds et permettent ainsi de maintenir les métaux en solution en limitant la précipitation et la sorption. Ainsi un agent chélatant peut théoriquement être utilisé pour empêcher ou minimiser la réadsorption, donc améliorer la précision des procédures d'extractions séquentielles. Cette approche a fait l'objet de quelques publications. MARTIN *et al.* (1987) ont essayé de combattre la réadsorption en utilisant de l'EDTA tamponnée au sodium (0.01 M) dans quelques étapes de la procédure seulement, et les résultats n'étaient pas significativement différents de ceux sans EDTA. HOWARD ET SHU (1996) ont essayé d'ajouter 50 à 100 mg/l d'acide nitrilotriacétique à tous les réactifs utilisés dans les extractions séquentielles d'échantillons contaminés de sédiment riche en quartz et de sol. Les quantités de plomb, nickel et zinc récupérés dans les deux premières étapes (formes hydrosoluble et échangeable) augmentent significativement avec la concentration en NTA (de 50 à 100 mg/l). Une concentration en NTA de 200 mg/l semble ne pas dissoudre la goethite, pyrolusite, calcite et tourbe. Cependant les auteurs notent la nécessité d'une concentration plus forte en NTA en présence de concentration importante en forts sorbants (matière organique), mais avec le risque de causer la dissolution de certaines phases. RAKSATAYA *et al.* (1997) ont examiné les effets de deux agents complexants solubles, ajoutés à la première solution d'extraction de la procédure du BCR sur la redistribution du plomb sur des sols synthétiques modèles à fortes concentrations en acide humique et hausmannite. Le premier agent, le cryptand 2.2.2 possède une forte affinité pour le plomb par rapport au calcium et forme un complexe par encapsulation de l'ion métallique sur l'anneau bicyclique. Le deuxième agent, le NTA, est un agent chélatant synthétique multidentate qui peut former un

complexe métallique extrêmement stable avec le plomb. Les résultats démontrent l'utilité de ces deux chélatants pour minimiser la redistribution du plomb, qui apparaît plus sensible à la présence d'hausmannite (oxyde ferro-manganique) qu'à celle d'acide humique.

D'autre part le plomb étant naturellement sujet à forte redistribution, contrairement à d'autres métaux comme le cadmium, l'inhibition d'autres métaux par ces chélatants peut être encore meilleure. Il faut cependant sélectionner un chélatant possédant une constante de stabilité pour l'ion concerné élevée et un site de liaison aux métaux semi-encapsulé (ce qui paraît inhiber l'apparition d'une extraction directe de surface).

Modification du temps d'extraction

RAKSASATAYA *et al.* (1997) proposent également en sus de l'emploi de chélatants de diminuer le temps de contact de la première extraction à 25 min (15 min d'extraction + 10 min de centrifugation). La première raison résulte de l'observation suivante : dans le cas d'un système biphasique comprenant de la calcite contaminée et de l'acide humique, le pourcentage de plomb extrait par une solution d'acide acétique 0.11 M et d'un ligand macrocyclique (18-crown-6) décroît notablement avec le temps. D'autre part l'adsorption initiale du plomb sur les acides humiques se fait de manière prédominante sur les sites de basse énergie. La réversibilité de cette adsorption est donc plus importante que dans le cas où un temps de contact plus long permet au plomb d'être en équilibre avec tous les sites disponibles de la phase humique.

Le temps de contact modifié est donc considéré suffisant pour le relargage complet du plomb de la calcite et approprié pour minimiser la réadsorption du plomb sur la phase solide la plus adsorbante.

De même, TESSIER *et al.* (1989) expliquent les différences du point de vue de la réadsorption entre leurs résultats et ceux de RENDELL *et al.* (1980) par le temps d'extraction choisi par ces derniers (16 h au lieu de 5 h) : si l'on prend en compte les effets cinétiques, autrement dit si des sites ne sont pas disponibles immédiatement pour la réaction, l'augmentation du temps de contact peut favoriser le phénomène de réadsorption.

Effet de la séquence d'extraction

L'utilisation des réactifs de manière séquentielle se différencie des extractions partielles uniques en ce sens que certains composants qui adsorbent des éléments traces ou modifieraient la chimie de la solution (augmentation du pH par exemple) pendant une extraction donnée peuvent avoir disparu aux étapes précédentes (TESSIER *et al.* 1989). Par exemple RENDELL *et al.* (1980) reportent une augmentation de pH pendant l'extraction avec $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ alors que TESSIER *et al.* (1989) ne font état d'aucune variation de pH lors de l'extraction avec $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ précédée d'une étape mettant en œuvre un acétate tamponné. Cette augmentation de pH est vraisemblablement responsable du phénomène de réadsorption observé.

IV.1.1.b. Extractions simples

Les procédures d'extractions simples (en une étape) sont aujourd'hui largement employées en raison de leur facilité de mise en œuvre. Les protocoles utilisés peuvent être très divers, aussi nous avons répertorié les principales tendances en ce qui concerne les extractants utilisés d'une part et l'objectif visé d'autre part.

Extractants utilisés

Les tests d'extractions simples utilisés mettent en œuvre une gamme étendue d'extractants, depuis les acides forts (eau régale, acide nitrique ou acide chlorhydrique) jusqu'aux solutions salines neutres non tamponnées (principalement CaCl_2 ou NaNO_3). D'autres types de solutions sont également utilisées pour leur capacité à former des complexes hydrosolubles très stables avec de nombreux cations : solutions salines tamponnées, agents complexants (EDTA, DTPA).

BECKETT (1989) a établi une liste exhaustive des extractants utilisés et cités dans la littérature. Cette revue bibliographique inclut : les solvants organiques, l'eau, les sels simples, les sels des cations doux, l'acide acétique, les acétates, l'acide oxalique et les oxalates, le citrate de sodium, les fluorures, l'acétylène, l'acétone, l'EDTA, le DTPA, les pyrophosphates de sodium et de potassium, l'oxalate d'ammonium acide et le tartrate d'ammonium, l'hydrochlorure d'hydroxylamine et l'hydroquinone, le dithionate de sodium, l'hypochlorure (ou hypobromure) de sodium, le peroxyde d'hydrogène, l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, l'acide nitrique, l'acide hydrochlorique et les acides forts.

Cependant avec l'amélioration des performances des techniques de dosage, les méthodes d'extraction chimique ont évolué vers des solutions de moins en moins agressives vis-à-vis du sol. Ces extractions sont souvent qualifiées de douces ou de ménagées.

Quatre types de solutions d'extraction sont principalement utilisées : les acides dilués, les complexants organiques, les solutions salines et l'eau pure.

- Les **sels neutres** dissolvent principalement la fraction échangeable cationique bien que dans quelques cas la capacité de complexation d'un anion puisse jouer un certain rôle.
- Les **acides dilués** solubilisent partiellement les éléments traces associés aux fractions échangeables, carbonates, oxydes de fer ou de manganèse et la matière organique.
- Les **agents complexants** solubilisent non seulement la fraction en élément échangeable, mais aussi la fraction complexée avec la matière organique et la fraction fixée sur les hydroxydes du sol.

Quantification de la mobilité des métaux

L'utilisation des procédures d'extractions simples comme outil de caractérisation du risque a été amplement étudiée récemment (LEBOURG *et al.*, 1996, LEBOURG *et al.*, 1998, GUPTA *et al.*, 1996, URE, 1996).

Les conditions expérimentales mises en œuvre diffèrent par le protocole d'extraction chimique et les méthodes de culture suivies (espèces végétales, caractéristiques physico-chimiques du sol, culture en serre ou en champ...) qui permettent d'établir des corrélations. Or elles influencent fortement les résultats d'estimation de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. (LEBOURG *et al.*, 1996).

Cependant les extractions simples peuvent fournir des critères quantifiables de mobilité des éléments en traces. La notion de mobilité inclut implicitement le facteur temps sans le quantifier de manière précise. GUPTA *et al.* (1996) ont montré l'importance de distinguer les différentes fractions métalliques du sol en terme de mobilité : sont ainsi définies une fraction *mobile*, une fraction *mobilisable*, une fraction *pseudo-totale* et une fraction *immobile*.

D'un point de vue écologique, la connaissance du contenu pseudo total est peu valorisable, en ce sens que les concentrations en métaux dans les plantes sont mal corrélées avec le contenu pseudo total. Les concentrations extraites par les solutions salines neutres non tamponnées constituent en revanche une bonne approximation, car les conditions sont proches de celles de la solution du sol à l'équilibre. Les résultats s'expriment en termes de fraction mobile et de fraction biodisponible. La majeure partie du processus de lixiviation se faisant par l'eau des pores, la fraction mobile constitue une bonne indication de la distribution verticale du métal. La fraction mobilisable, donnée par extraction avec un agent complexant comme l'EDTA, peut prédire la fraction de métal potentiellement active dans le sol. GARRABRANTS ET KOSSON (1997) préconisent d'ailleurs l'emploi de l'EDTA pour déterminer la fraction disponible à la lixiviation pour As, Cd, Cu, Mn et Pb dans les déchets et les sols.

Le Tableau 8 recense les fractions accessibles par les procédures d'extractions simples.

Fractions	Caractéristique de la fraction	Extractants communément utilisés
Pseudo-totale	= inactive + potentiellement active (mobilisable)	Acides forts : aqua regia, HNO ₃ à ébullition, HCl
Mobilisable	= potentiellement active + active = potentiellement biodisponible ou potentiellement lixiviable	Agents complexants Agents chélatants et complexants tamponnés ou non-tamponnés : NH ₄ Oac + EDTA, EDTA, acide acétique, DTPA+CaCl ₂
Mobile	= active (biodisponible et facilement lixiviable)	Solutions salines neutres non tamponnées : NaNO ₃ , CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃
Immobile	= pseudo total-mobilisable = non réactive	Cf. pseudo-totale et mobilisable

Tableau 8 : Fractions métalliques dans les sols et extractants utilisés (GUPTA *et al.*, 1996)

IV.1.1.c. Principaux tests d'extractions simples

Tests européens proposés pour les sols

Un aperçu des méthodes d'extraction normalisées ou proposées pour la normalisation est donné dans le Tableau 9.

Pays	Méthode	Objectif	Référence
Allemagne	NH ₄ NO ₃ 1 mol.l-1	Détermination des éléments en traces mobiles	DIN, 1993
France	Na ₂ -EDTA 0.01 mol.l-1 + CH ₃ COONH ₄ 1 mol.l-1, pH 7	Evaluation des teneurs assimilables en Cu, Zn et Mn (conseils en fertilisation)	AFNOR, 1994
	DTPA 0.005 mol.l-1 + TEA 0.1 mol.l-1 + CaCl ₂ 0.01 mol.l-1, pH = 7.3	Evaluation des teneurs assimilables en Cu, Zn, Fe et Mn (conseils en fertilisation)	AFNOR, 1994
Italie	EDTA 0.02 mol.l-1 + CH ₃ COONH ₄ 0.5 mol.l-1, pH = 4.65	Evaluation de la biodisponibilité de Cu, Zn, Fe et Mn pour des sols de pH acide	UNICHIM, 1991
	DTPA 0.005 mol.l-1 + TEA 0.1 mol.l-1 + CaCl ₂ 0.01 mol.l-1, pH = 7.3	Evaluation de la biodisponibilité de Cu, Zn, Fe et Mn pour des sols de pH neutre et basique	Houba et al., 1990
Pays-Bas	CaCl ₂ 0.01 mol.l-1	Evaluation de la biodisponibilité et de la mobilité des métaux lourds de sols pollués	Houba et al., 1990
Suisse	NaNO ₃ 0.1 mol.l-1	Détermination de la teneur soluble en métaux lourds (Cu, Zn, Cd, Pb et Ni) et évaluation des risques d'écotoxicité	VSBO, 1986
Roy.-Uni	EDTA 0.05 mol.l-1 pH=4	Evaluation de la biodisponibilité de Cu	MAFF, 1981

Tableau 9 : Méthodes d'extraction ménagée des éléments en traces du sol normalisées ou proposées à la normalisation en Europe

Autres tests

Certains tests, initialement développés pour les déchets, sont utilisés de manière courante sur les sols pollués. Citons principalement :

- NEN 7341 Availability Test
- US-EPA Synthetic Precipitation Leaching Procedure
- US-EPA Toxicity Characteristic Leaching Procedure
- US-EPA Deionized Water Leaching Procedure
- California Waste Extraction Test

- Projet de norme EN 12457 « Compliance Test »
- ASTM D5233-92 Standard Test Method for Single Batch Extraction for Wastes
- AFNOR X31-210 Essai de lixiviation.

IV.1.2. Tests de lixiviation dynamiques

L'objectif des tests de lixiviation dynamiques est d'appréhender le comportement à long terme des polluants.

IV.1.2.a. Extractions multiples (batch séquentiel)

Le matériau, en suspension dans la solution, est soumis à plusieurs équilibres successifs. L'objectif visé est la caractérisation de la **cinétique de relargage** des polluants. Plusieurs tests de ce genre ont été développés et normalisés :

- ASTM D4793-93 : Standard test method for sequential batch extraction of waste with water (1993)
- ASTM D5284-93 : Standard test method for sequential batch extraction of waste with acidic extraction fluid (1993)
- ASTM C1308-95 : Standard test method for accelerated test for diffusive releases from solidified waste and a computer program to model diffusive fraction leaching from cylindrical waste forms (1995)
- AFNOR X31-210 : Essai de lixiviation (1992).

IV.1.2.b. Tests de lixiviation sur bloc

Ces tests sont mis en œuvre sur bloc massif ou matériau granulaire compacté. Le débit de fluide et l'agitation sont inexistantes. La dynamique de relargage est favorisée par le renouvellement de la solution à intervalles de temps tels que $t_n = n^2 t_1$ avec $t_1 = 6$ heures. Ces tests ont été développés pour s'affranchir du transport par convection au profit du transport diffusif. Il est ainsi possible d'identifier le phénomène limitant le relargage : diffusion dans le matériau ou équilibre thermodynamique sol – solution.

- Le NEN 7345 Tank Leaching Test s'applique sur matériau massif.
- Le NVN 7347 Compact Granular Leach Test a été développé dans la même optique afin d'évaluer le transfert hors convection des polluants issus de matériaux granulaires (poudres, sols, boues).

IV.2. Tests de percolation en colonne

Cette catégorie de test permet la mise en évidence des phénomènes convectifs et est amplement employée en pédologie. Ces tests sont parfois qualifiés de tests intégrateurs, en ce sens qu'ils permettent une approche globale des phénomènes. Deux classes de colonnes peuvent être distinguées : les colonnes à flux ascendant dites « noyées » où le fluide circule du bas de la colonne vers le haut, ce qui assure une saturation complète du sol et les colonnes à flux descendant dites « arrosées » où la saturation peut ne pas être totale.

IV.2.1. Flux ascendant

- Test de percolation en colonne noyée (flux ascendant) NEN 7343
- Test de percolation en colonne saturée (flux ascendant) projet CEN/TC292/WG6
- ASTM D4784-95 Standard test method for leaching solid material in a column apparatus
- Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser (Qualité du sol – Dérivation de concentrations de polluants organiques de l'eau du sol) DIN V 19736

IV.2.2. Flux descendant

- Test de percolation en colonne saturée (flux descendant)
- Test de percolation en colonne non saturée (flux descendant)
- Caractérisation de sols contaminés et de déchets – Essai de simulation du comportement par percolation– protocole IRH, étude ADEME « percolation et tests biologiques ».

IV.3. Proposition de sélection de tests

Il convient de garder à l'esprit que **l'objectif de l'étude n'est pas de simuler les conditions naturelles, mais de favoriser la compréhension des phénomènes et de caractériser la mobilité des polluants**. A cet effet, la sélection comportera trois niveaux de caractérisation : spéciation opérationnelle (extractions séquentielles), détermination des fractions mobile et mobilisable (extractions simples), comportement dynamique (Compact Granular Leach Test et colonne).

Ces tests seront mis en oeuvre dans un premier temps sur un **sol pollué artificiellement** par ajout d'arsenic, chrome et zinc. Ce même sol artificiellement pollué sera soumis à vieillissement, puis les tests seront de nouveau appliqués.

A l'issue de ces deux parties expérimentales, une deuxième sélection sera effectuée pour ne conserver que les tests les plus pertinents. Dans un dernier temps, la sélection restreinte sera appliquée à un **sol réel pollué** pour permettre la mise en place d'une méthodologie d'évaluation de la mobilisation potentielle des polluants contenus dans un sol pollué.

IV.3.1. Extractions séquentielles

Le test d'extractions séquentielles est mis en oeuvre dans un objectif de caractérisation de la pollution. Il semble plus judicieux de parler de « **spéciation opérationnelle** » **en fonction d'un protocole donné**. Dans le cadre de notre étude, les extractions séquentielles apparaissent comme un outil de compréhension des phénomènes, ce qui permettra par la suite d'éclaircir les résultats des autres tests.

IV.3.2. Extractions simples en batch

Afin de permettre une quantification de la mobilité, des tests d'extractions simples sont appliqués au sol artificiellement pollué. L'objectif visé est l'obtention d'une échelle de mobilité par rapport au contenu total du sol pollué, c'est-à-dire la détermination des fractions soluble, mobile et mobilisable. Les résultats des extractions simples sur le sol frais et sur le sol vieilli fournissent une estimation quantitative de la mobilité des polluants dans le sol, sans faire intervenir le facteur temps et sont commentés à la lueur des données qualitatives fournies par le test d'extractions séquentielles.

Les extractants choisis sont **l'eau déminéralisée, le chlorure de calcium et l'EDTA**. Conformément aux travaux de GUPTA (1996), cette approche constitue une méthode d'évaluation du risque de mobilisation, c'est-à-dire que l'on peut définir des fractions de sol pollué en fonction de leur degré de mobilité. Nous avons ajouté l'extraction à l'eau déminéralisée pour mettre en évidence la fraction soluble.

IV.3.3. Tests de comportement à long terme : colonne et batch

L'objectif de cette étude étant de sélectionner et de mettre à l'épreuve des tests simples à utiliser et susceptibles de caractériser la mobilité des polluants dans les sols, nous avons choisi deux types de tests de **comportement dynamique**, l'un en batch, l'autre en colonne afin de comparer leurs résultats et leurs aspects pratiques.

Un test classique de **perco-lixivation en colonne noyée** sera mis en œuvre. Ce type de tests fait partie des tests intégraux fréquemment utilisés afin de permettre une description adéquate du scénario. Le test dynamique en batch choisi est le **Compact Granular Leach Test**, test facile à mettre en œuvre, qui ne déstructure pas le sol (pas de séchage ni de pré-traitement préliminaires). La conception du test évite la dispersion des colloïdes, donc permet l'emploi de l'eau déminéralisée comme solution de lixiviation. Le renouvellement partiel est choisi pour éviter des concentrations indécélables dans les lixiviats. L'objectif de cette étude est de montrer l'utilisation possible de ce test pour mettre en évidence la cinétique de relargage.

CHAPITRE III

Etude expérimentale des interactions physico-chimiques sol - métaux

Chapitre III ETUDE EXPÉRIMENTALE DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES SOL / MÉTAUX

I. Introduction

Afin de mieux appréhender les mécanismes qui gouvernent la rétention des métaux dans les sols, des études préliminaires de cinétique et de mise en équilibre ont été menées. Le sol naturel sélectionné pour ces études sert de support pour le sol artificiellement pollué.

Ce chapitre est composé de quatre parties principales :

- La première partie détaille les **matériels et méthodes** utilisés dans les études d'adsorption – désorption. Le sol naturel est d'abord pleinement caractérisé : caractéristiques physico-chimiques, teneurs initiales en métaux, spectrométrie de diffraction X... Les techniques expérimentales, analytiques et le mode d'interprétation des résultats sont ensuite présentés.
- La deuxième partie vise l'étude du **comportement cinétique** de deux métaux (chrome et zinc) en adsorption et désorption.
- La troisième partie est consacrée aux études **isothermes d'adsorption et de désorption** menées pour différents éléments : arsenic, chrome, plomb, zinc considérés séparément et plomb - zinc simultanément. Une modélisation globalisant les mécanismes de rétention est proposée.
- La quatrième partie a pour objet d'étudier plus en détail les **mécanismes de fixation** des éléments sur les constituants du sol. L'adsorption simultanée du plomb et du zinc est étudiée, d'un point de vue quantitatif (isothermes) et qualitatif (spéciation). Le rôle complexant des acides humiques est mis en évidence pour le plomb.

II. Matériels et méthodes

II.1. Sol naturel sélectionné : le sol de la Côte Saint-André sous Culture

Le sol de la Côte Saint André sous Culture est un sol brun lessivé argilo-limoneux, d'origine fluvio-glaciaire, représentatif d'une grande partie des sols européens. Son utilisation pour une culture céréalière (maïs) intensive le rend pauvre en carbone. Les échantillons utilisés pour cette étude ont été prélevés en février 1998 sur les terrains de la ferme expérimentale du lycée agricole de la Côte Saint André (Nord Isère). Le sol a été séché à l'air libre pendant 24 heures environ, puis tamisé à 2 mm. Il est généralement admis que seuls les éléments de diamètre inférieur à 2 mm sont réactifs et que la réactivité des éléments de taille supérieure peut être négligée.

Le sol est conservé à l'obscurité en chambre froide à 4°C.

Les caractéristiques physico-chimiques du sol, liées à sa structure, à sa composition et à sa texture, jouent un rôle important dans les phénomènes d'infiltration et de rétention des espèces métalliques.

II.1.1. Propriétés physico-chimiques du sol

II.1.1.a. Caractérisation physique du sol

Granulométrie

L'analyse granulométrique différencie les éléments minéraux du sol en fonction de leur taille et quantifie leur répartition pondérale dans des classes de diamètres prédéfinis.

Fraction	% de terre sèche
Sable grossier ($200 \mu\text{m} < X < 2 \text{ mm}$)	24.1
Sable fin ($50 \mu\text{m} < X < 200 \mu\text{m}$)	15.7
Limon grossier ($20 < X < 50 \mu\text{m}$)	18.7
Limon fin ($2 < X < 20 \mu\text{m}$)	23.8
Argile ($X < 2 \mu\text{m}$)	17.7

Tableau 10: Répartition granulométrique du sol de la Côte Saint-André sous Culture

Le sol présente un fort pourcentage en masse, donc une proportion très importante, de particules fines (limons et argiles) susceptibles d'interagir principalement avec les flux polluants et la microflore.

Teneur en eau

Le taux d'humidité relatif du sol est obtenu grâce à la relation suivante entre la pesée du sol humide et celle du sol sec (après séchage à 105°C).

$$\text{taux d'humidité} = \frac{\text{masse sol humide} - \text{masse sol sec}}{\text{masse sol humide}} * 100$$

On obtient une humidité relative de **8 %**.

Teneur en carbonates

La calcite joue un rôle prépondérant dans le contrôle du pH et influence donc de manière indirecte la sorption des espèces métalliques. La teneur en carbonates du sol est de **0.2 %**.

Analyse par spectrométrie de diffraction des rayons X (XRD)

L'analyse par XRD sur un échantillon tamisé à 315 µm fait apparaître une forte proportion de silice (voir annexe).

II.1.1.b. Contexte chimique

pH

Le pH du sol ou pH dans l'eau est assimilé au pH d'équilibre entre la phase solide d'un échantillon de sol et la phase liquide représentée par l'eau distillée. Il représente l'*acidité actuelle* du milieu et reflète la concentration d'ions H⁺ en solution. Le pH_{KCl} (pH d'une suspension de sol dans une solution normale de KCl) représente l'*acidité potentielle* du milieu et considère la somme des ions H⁺ échangeables (en quantité plus importante). Il détermine ainsi l'activité des ions H⁺ initialement à l'état dissocié et des ions H⁺ échangés (BONNEAU ET SOUCHIER, 1994). Sa valeur est généralement inférieure à celle du pH dans l'eau.

Les suspensions solution/sol sont constituées avec un rapport massique liquide –solide de 10. Deux grammes de sol, tamisés à 2 mm, sont mis en contact avec 20 ml de solution pendant 24 heures sous agitation constante. Après centrifugation, le pH du surnageant est lu sur un pH-mètre millivoltmètre. Le pH dans l'eau du sol de la Côte Saint-André sous Culture est de **7.4**. La même procédure est appliquée pour déterminer le pH du sol dans une solution de KCl : la valeur est de **7.0**.

Le pH de travail est déterminé en fonction des espèces présentes en solution afin d'éviter la formation d'hydroxydes métalliques précipités très peu solubles. Le pH sélectionné ne doit pas être trop faible pour éviter de modifier la structure du sol. D'autre part le pH sélectionné doit être relativement proche du pH du sol dans l'eau.

Potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel de l'électron-libre ($pe = -\log[e^-]$) ou potentiel d'oxydo-réduction permet de caractériser les équilibres rédox. Une suspension sol/eau déminéralisée est constituée avec un rapport massique liquide –solide de 10. Deux grammes de sol, tamisés à 2 mm, sont mis en contact avec 20 ml de solution pendant 24 heures sous agitation constante. Après centrifugation, le potentiel d'oxydo-réduction du surnageant est lu sur un pH-mètre millivoltmètre. La valeur mesurée est de **314 mV**.

Conductivité

La conductivité de la solution surnageante obtenue après mise en équilibre de 2 g de sol dans 20 ml d'eau déminéralisée pendant 24 heures, puis centrifugation, est mesurée égale à **0.124 mS**.

Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) est définie comme la quantité de cations saturants fixés par le sol dans un milieu tamponné à pH 7. La valeur, déterminée selon la norme AFNOR X31, est de **8.6 cmol/kg**. Elle est relativement élevée en raison de la forte teneur en argiles du sol de la Côte Saint-André sous Culture.

II.1.2. Teneurs initiales en métaux

Les métaux présents dans le sol à l'état naturel (bruit de fond) sont mis en solution par attaque acide, (acide nitrique / acide chlorhydrique) selon la norme AFNOR X31-151. Les teneurs métalliques initiales sont mesurées par analyse des extraits à l'ICP-AES (émission à plasma induit).

Métal	Teneur (mg/kg)	Fond pédogéochimique naturel mesuré pour les limons des plateaux (valeurs des médianes) Horizons < 23 % d'argile	Fond pédogéochimique naturel mesuré pour les limons des plateaux (valeurs des médianes) Horizons > 23 % d'argile	Médiane des teneurs totales en éléments en traces métalliques dans des sols français (horizons notoirement contaminés exclus)
As	8	-	-	-
Cr	54	40.7	62.5	66.3
Fe	16050	14900	29600	32400
Mn	606	480	478	754
Na	5550	-	-	-
Zn	45	41	65	80

Tableau 11 : Teneurs métalliques initiales en mg/kg de sol sec

Les teneurs obtenues dans le sol naturel sont très proches de celles du fond géochimique. Nous pouvons toutefois noter une **forte teneur en manganèse**. Les résultats observés mettent en évidence l'importance des (hydr)oxydes de manganèse dans le sol naturel, qui jouent un rôle important dans la rétention des métaux.

II.1.3. Récapitulatif et informations complémentaires

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques du sol de la Côte Saint - André sous Culture.

Caractéristique	Valeur
pH (eau)	7.4
pH (KCl)	7.0
Potentiel rédox	314 mV
Conductivité	0.124 mS/cm
Humidité résiduelle	8 %
Teneur en matière organique	2.56 %
Carbone organique	1.49 %
C/N	8.7
CaCO ₃	0.2 %
Perte au feu à 1100°C	6.2 %
CEC	8.6 cmol/kg

Tableau 12 : Caractéristiques du sol de la Côte Saint-André sous Culture

II.2. Méthodes expérimentales

Les différentes méthodes mises en œuvre dans les études d'adsorption – désorption en batch sont détaillées dans les paragraphes suivants. Les choix effectués sont les mêmes pour les études cinétiques ou les études de mise en équilibre.

II.2.1. Justification des choix

II.2.1.a. Rapport liquide-solide

Le **rapport liquide-solide** (L/S) adopté pour les expériences en batch est égal à **10 ml/g**. Cette valeur représente l'optimum selon l'EPA (1987, cité par YONG *et al.*, 1992). En effet, l'étude en « batch » de l'adsorption ou de la désorption de polluants dans un sol doit permettre une dispersion correcte des particules dans la solution, favorisée en outre par une agitation soignée. Pour la cinétique d'adsorption du zinc, l'influence du rapport L/S sur l'adsorption a été mise en évidence par une expérience supplémentaire avec un rapport L/S de 3.

II.2.1.b. Solutions métalliques

Dans le cadre de cette étude, les polluants ont été choisis en fonction de leur fréquence d'apparition dans les sites pollués français (cf. Chapitre I), soit par ordre décroissant : **le plomb, le zinc, le chrome, l'arsenic**.

Le bichromate de potassium a été choisi pour obtenir la valence pour le chrome. Les solutions métalliques sont préparées à partir de bichromate de potassium pour le chrome (VI), de nitrate de plomb pour le plomb (II) et de nitrate de zinc pour le zinc (II). Les sels choisis possèdent une grande solubilité, soit respectivement 49 g/l à 0°C pour $K_2Cr_2O_7$, 376.5 g/l à 0°C pour $Pb(NO_3)_2$, 1843 g/l à 20°C pour $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. L'arsenic (V) a été utilisé sous forme de solution d'acide arsénique à 1g/l.

La concentration de la solution varie de 100 mg/l à 1000 ou 2000 mg/l pour les isothermes d'adsorption. La concentration de la solution utilisée pour l'étude cinétique est de 2000 mg/l. Les solutions ne sont pas tamponnées pour laisser jouer le pouvoir tampon du sol.

II.2.1.c. Protocole d'adsorption

Ce protocole est utilisé pour la cinétique d'adsorption et pour la mise en équilibre (isothermes).

4g de sol tamisé à 2 mm sont placés dans un tube à centrifuger en Téflon. On ajoute 40 g de solution métallique à 2 g/l (rapport L/S de 10). Seule l'obtention du rapport L/S de 3 pour la cinétique d'adsorption du zinc nécessite l'emploi de 10 g de sol et de 30 g de solution. Chaque essai est effectué en deux exemplaires. Un « blanc » est également préparé (40 g de solution sans sol) pour évaluer la fixation sur les parois du tube et sur les membranes lors de la filtration. Les suspensions sont agitées à l'agitateur par retournement à **7 tours par minute** pendant tout le temps de contact choisi. La vitesse d'agitation choisie constitue un compromis entre la nécessité d'une dispersion correcte des particules et l'absence de déstructuration du sol. Les suspensions sont ensuite centrifugées à **12000 g** à la centrifugeuse PROLABO SR 2002, 20°C pendant 15 minutes pour faciliter la filtration.

Le surnageant est ensuite immédiatement filtré avec un filtre à seringue de porosité **0.22 µm**, membrane Millex-GV en **Durapore**. La membrane de filtration a été choisie au terme d'essais préliminaires avec différents matériaux, le Durapore minimisant la rétention des métaux sur le filtre. Les mesures du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de la conductivité sont effectuées immédiatement après filtration.

Les échantillons ne sont pas acidifiés pour éviter de dissoudre les colloïdes éventuellement en suspension, mais conservés à 4°C et analysés dans la semaine qui suit le prélèvement.

II.2.1.d. Protocole de désorption

La cinétique de désorption est étudiée sur des échantillons de sol ayant préalablement subi une étape d'adsorption de 72 heures avec une solution à 2000 mg/l en élément. Les temps de contact varient de 30 minutes à 96 heures pour la désorption.

L'étude isotherme de la désorption est effectuée sur les échantillons des isothermes d'adsorption ; l'étendue de la pollution est liée à la concentration initiale de la solution d'adsorption (de 100 à 2000 mg/l). Le temps de contact en adsorption comme en désorption est égal à 48 heures.

La pesée du surnageant obtenu après centrifugation permet de déduire le volume résiduel de solution présent dans le culot et donc la quantité de polluant présent dans la solution interstitielle du culot. Le surnageant prélevé est remplacé par le même volume d'eau pour étudier la désorption. Chaque essai met en œuvre deux échantillons. Les suspensions sont agitées par retournement avec une vitesse de 7 tours par minute, puis centrifugées et filtrées comme décrit précédemment.

La préparation des échantillons pour analyse est identique.

II.2.2. Techniques d'analyse

II.2.2.a. Principe

Les solutions sont non acidifiées, mais conservées à 4°C dans l'obscurité pour éviter toute modification du contexte chimique avant analyse par spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma d'Induction ICP-AES. (ICP-AES : Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry).

Cette technique est polyvalente et sensible. Tout élément est émissif par excitation quand il est porté à une température suffisamment élevée (≈ 8000 K).

L'étude spectrale des échantillons repose sur la mesure du rayonnement émis. L'échantillon à analyser est nébulisé dans un plasma d'argon entretenu par induction électromagnétique. L'intensité du rayonnement émis selon la longueur d'onde correspondant à l'élément à doser, permet la détermination de la concentration dans l'échantillon.

Les spectromètres actuels s'articulent autour de trois composantes :

- le dispositif chargé de porter l'échantillon à une température suffisante ;
- l'optique, comportant un mono ou polychromateur, qui constitue le cœur de ces appareils ;
- l'informatique nécessaire au pilotage de l'ensemble.

Les analyses par ICP-AES ont été réalisées dans les laboratoires de l'APAVE (Lyon) et du LDA 26 (Drôme).

II.2.2.b. Limites de quantification et de détection

Les limites de quantification et de détection pour les éléments considérés dans ce chapitre sont :

	Limite de quantification (mg/l)	Limite de détection (mg/l)
As	0.06	0.012
Cr	0.03	0.005
Pb	0.05	0.01
Zn	0.005	0.001

Tableau 13: Limites de quantification et de détection (eau pure) pour l'ICP-AES

II.2.2.c. Erreurs sur la mesure

La valeur de concentration fournie par le système d'acquisition de l'ICP-AES résulte de trois déterminations. Le résultat est donné avec l'écart-type en % (généralement inférieur à 1 %), ce qui permet l'appréhension de l'erreur sur la concentration mesurée.

II.3. Exploitation des résultats : bilans matière

La concentration en solution est donnée directement par analyse des extraits à l'ICP-AES. La teneur en polluant du sol après adsorption est calculée par la méthode des restes, en effectuant un bilan massique sur le polluant.

II.3.1. Adsorption

Le bilan matière en polluant s'écrit :

Masse de polluant dans la solution polluante initiale + Masse de polluant en bruit de fond

=

Masse de polluant en solution à l'équilibre

+

Masse de polluant fixée par les tubes et par les filtres

+

Masse en polluant dans le sol.

$$M_{init} + M_{bf} = M_{\text{eq}} + M_{\text{fix}} + M_{\text{sol}}$$

$$C_{init} * m + C_{bf} * (m + m_{sol} * H) = C * (m + m_{sol} * H) + (C_{init} - C_o) * m + C_s * m_{sol} * (1 - H)$$

$$C_s = \frac{(V + m_{sol} * H) * (C_{bf} - C) + V * C_o}{m_{sol} * (1 - H)}$$

où

C_{init} = concentration initiale en polluant de la solution métallique (mg/l)

C_o = concentration en polluant du blanc après centrifugation (mg/l)

C = concentration en polluant du surnageant après centrifugation (mg/l)

C_{bf} = "fond géochimique", concentration en polluant dans le sol naturel (mg/l)

C_s = concentration en polluant dans le sol après la mise en contact (mg/g sol sec)

H = humidité du sol (%)

m = masse de solution polluante introduite dans le tube (g)

V = volume de solution polluante introduite dans le tube (l)

m_{sol} = masse de sol humide introduite dans le tube (g)

Si on néglige la masse de polluant apportée par le fond géochimique, $C_{bf} = 0$, on obtient :

$$C_s = \frac{V * C_o - C * (V + m_{sol} * H)}{m_{sol} * (1 - H)}$$

Si on néglige également la masse de polluant fixée par les parois du tube et les filtres (de l'ordre de 25 mg/g de sol sec), on obtient :

$$C_s = \frac{V * C_{init} - C * (V + m_{sol} * H)}{m_{sol} * (1 - H)}$$

II.3.2. Désorption

Il faut tenir compte dans le bilan matière du volume résiduel de solution métallique dans le culot de centrifugation. Ce volume résiduel est estimé par pesée différentielle avant et après prélèvement du surnageant.

La teneur en polluant dans le sol après désorption en mg/g de sol sec se calcule d'après l'équation suivante :

$$C'_s = \frac{C_s m_{sol} (1 - H) + C V_{res} - C' (V + m_{sol} H)}{m_{sol} (1 - H)}$$

où

C_s = concentration en polluant dans le sol après l'adsorption (mg/g sol sec)

C'_s = concentration en polluant dans le sol après la désorption (mg/g sol sec)

C = concentration en polluant en solution après l'adsorption (mg/l)

C' = concentration en polluant en solution après la désorption (mg/l)

V_{res} = volume résiduel de solution métallique dans le culot de centrifugation (l).

Cette partie vise à caractériser le comportement du sol de la Côte Saint-André sous Culture vis-à-vis de la sorption des polluants.

Dans un premier temps, nous avons étudié les aspects cinétiques de la fixation, via une étude cinétique en batch de l'adsorption et de la désorption de deux éléments : le chrome et le zinc.

Nous avons ensuite envisagé une étude plus globale de la fixation par la mise en œuvre d'isothermes d'adsorption sur quatre éléments considérés séparément : arsenic, chrome, plomb, zinc.

La sorption simultanée de deux éléments (plomb et zinc) a également été envisagée. L'étude des isothermes obtenues et l'appréhension de la spéciation des deux éléments permet de mettre en évidence la compétition entre les deux cations.

III. Etude cinétique de l'adsorption-désorption

L'étude cinétique de l'adsorption – désorption est effectuée avec une solution non tamponnée de zinc ou de chrome à 2000 ppm dans des tubes en Téflon de 50 ml. Les temps de contact sélectionnés vont de 30 min à 672 h. Pour chaque temps de contact trois tubes en Téflon de 50 ml sont préparés :

- deux suspensions identiques sol / solution contaminante ;
- un blanc sans sol pour évaluer l'adsorption du métal sur le filtre et sur les parois du tube.

III.1.1. Cinétiques d'adsorption - désorption du zinc

III.1.1.a. Cinétique d'adsorption – Influence du rapport L/S

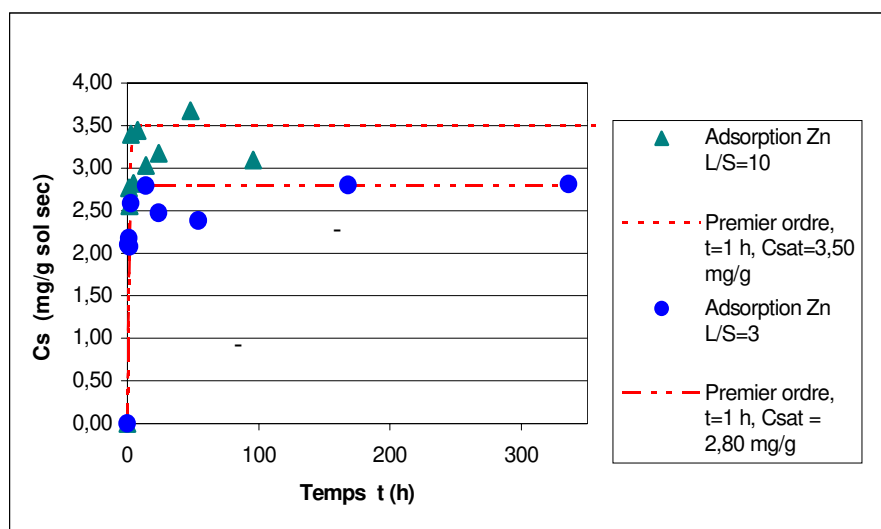


Figure 4 : Cinétique d'adsorption du zinc sur le sol CSAC - pH naturel = 6.5, $C_{init} = 2000$ mg/l - Teneur en chrome dans le sol (mg/g sol sec)

L'étude cinétique a été effectuée pour deux rapports liquide - solide, L/S=3 et L/S=10. L'influence de ce paramètre est ressentie au niveau de la concentration de saturation dans le sol. Le rapport plus élevé semble favoriser la fixation du zinc sur le sol CSAC (teneur moyenne à saturation de 3.5 mg/g sol sec contre 2.8 mg/g sol sec pour le rapport L/S=3).

L'allure de la courbe cinétique (Figure 4) est similaire dans les deux cas. La cinétique d'adsorption semble être équivalente à un **premier ordre**. L'ajustement à un modèle de type $C = C_{sat}(1-e^{-t/T})$ conduit à une constante de temps T d'environ **1 heure** et à des teneurs à saturation C_{sat} respectives de **2.8 mg/g** et de **3.5 mg/g** de sol sec pour les rapports L/S de 3 et 10. On observe un décrochement dans la courbe pour les deux rapports L/S (vers 4 heures de temps de contact). La situation de ces points au-dessous du modèle de premier ordre est aisément explicable. Les faibles temps de contact

ne permettent pas une hydratation complète des grains, ce qui se traduit par une concentration en solution à l'équilibre plus faible, d'où une surestimation de la teneur en zinc du sol sec. L'équilibre semble atteint au bout de 24 heures. L'étude de la cinétique à long terme a permis de confirmer cette hypothèse. Par sécurité, les expériences de mise en équilibre suivantes se feront sur 48 heures.

III.1.1.b. Cinétique de désorption

Le calcul de la teneur en zinc dans le sol après l'étape d'adsorption se fait par bilan matière : la teneur moyenne obtenue est de 3.68 mg/g de sol sec. Les batches sont constitués d'eau déminéralisée et de sol ayant subi l'adsorption avec un rapport L/S = 10. On suit la concentration du zinc en solution à chaque temps de contact.

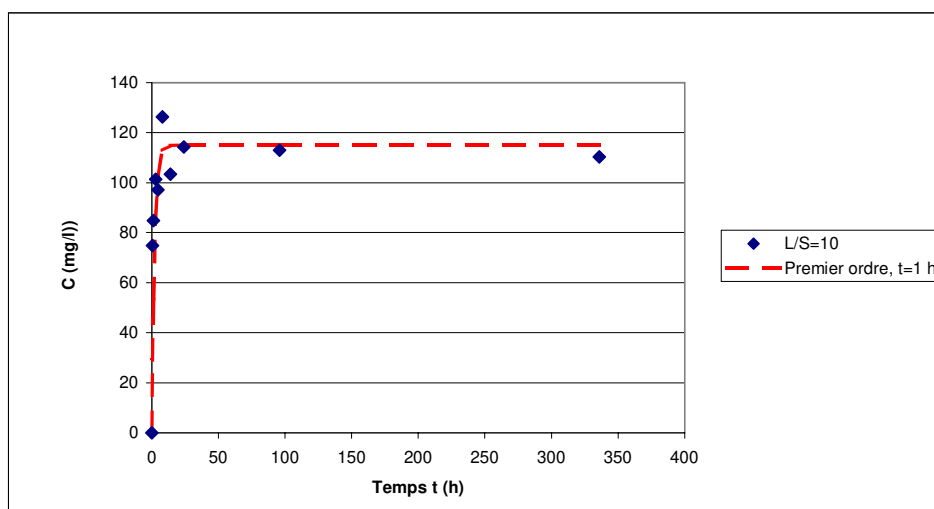


Figure 5 : Cinétique de désorption du zinc depuis le sol CSAC pollué à 3.68 mg zinc/g sol sec –
Concentration en solution (mg/l)

Au vu des données expérimentales, l'allure de la cinétique de désorption du zinc est similaire à celle de la cinétique d'adsorption. La cinétique s'apparente à une cinétique de **premier ordre**, avec une constante de temps de l'ordre d'**une heure**. La concentration à l'équilibre thermodynamique est égale à **110 mg/l**.

III.1.2. Cinétiques d'adsorption - désorption du chrome

III.1.2.a. Cinétique d'adsorption

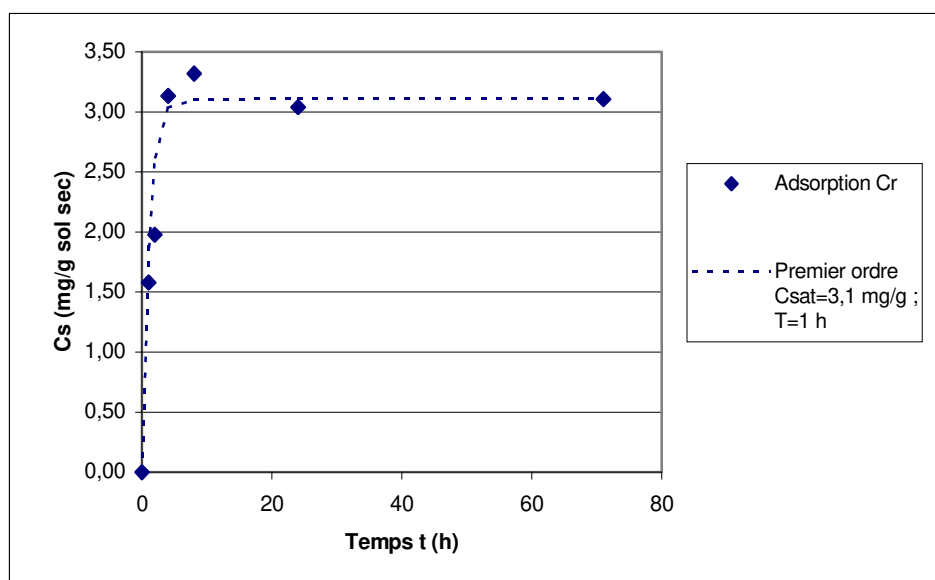


Figure 6 : Cinétique d'adsorption du chrome sur sol CSAC – pH naturel = 6.5, $C_{init} = 2000$ mg/l – Teneur en chrome dans le sol (mg/g sol sec)

L'adsorption du chrome sur le sol CSAC met en œuvre une cinétique semblable à celle du zinc. L'identification des paramètres d'un modèle de premier ordre donne une **constante de temps d'une heure** et une teneur à saturation de **3.1 mg/g** de sol sec. La teneur en chrome à saturation est légèrement inférieure à celle du zinc.

III.1.2.b. Cinétique de désorption

Le calcul de la teneur en chrome dans le sol adsorption de 72 heures se fait par bilan matière : la teneur moyenne obtenue est de 3.1 mg/g de sol sec. Les batches sont constitués d'eau déminéralisée et de sol ayant subi l'adsorption avec un rapport L/S = 10. On suit la concentration du chrome en solution à chaque temps de contact pour évaluer la cinétique de désorption.

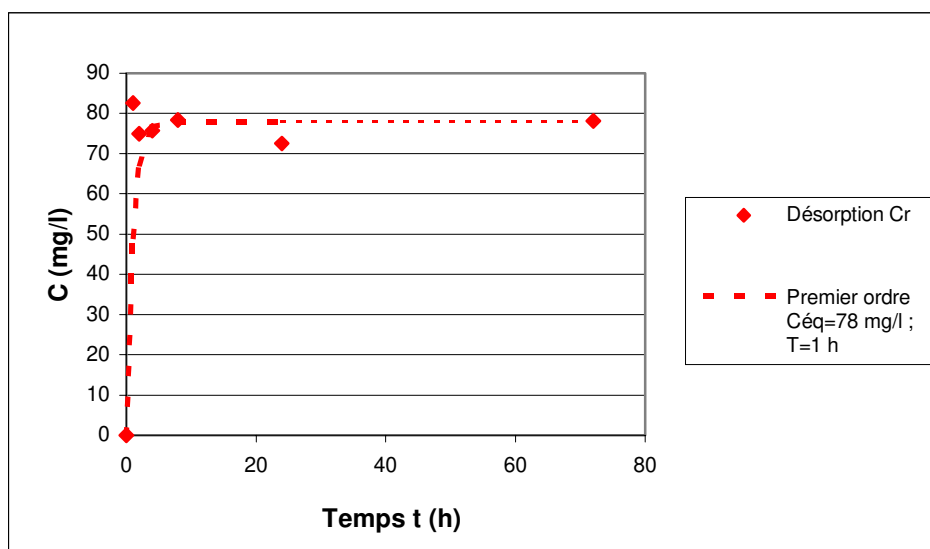


Figure 7 : Cinétique de désorption du sol CSAC à 3.1 mg Cr /g sol sec– Concentration en chrome en solution (mg/l)

La cinétique de désorption du chrome est similaire à sa cinétique d'adsorption. Elle est équivalente à une cinétique de premier ordre : la constante de temps est également de **1 heure** tandis que la concentration en solution à l'équilibre est de **78 mg/l**.

L'**adsorption** du chrome et du zinc est rapide, la cinétique de la réaction est du premier ordre avec une constante de temps d'environ **1 heure**. La cinétique de **désorption** semble identique. Les teneurs à saturation sont du même ordre de grandeur, soit **3 mg/g** de sol sec.

IV. Mise en équilibre : isothermes de sorption

Les isothermes d'adsorption et désorption sont conduites sous forme d'essais-batch de 48 heures dans des tubes en Téflon de 50 ml. Les isothermes sont déterminées dans un premier temps sur les systèmes monométalliques : Zn, Cr, As, Pb.

Le rapport liquide - solide est de 10. Les concentrations étudiées sont : 100, 200 , 500 , 800 , 1000 et 2000 mg/l. Les solutions métalliques sont non tamponnées pour laisser jouer le pouvoir tampon du sol. La température est maintenue à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant toute la mise en contact.

La pesée du surnageant obtenu après centrifugation permet de déduire le volume résiduel de solution présent dans le culot après adsorption et donc la quantité de polluant présent dans la solution interstitielle du culot. Le surnageant est remplacé par le même volume d'eau pour étudier la désorption.

IV.1. Représentation des isothermes d'adsorption-désorption

IV.1.1. Arsenic

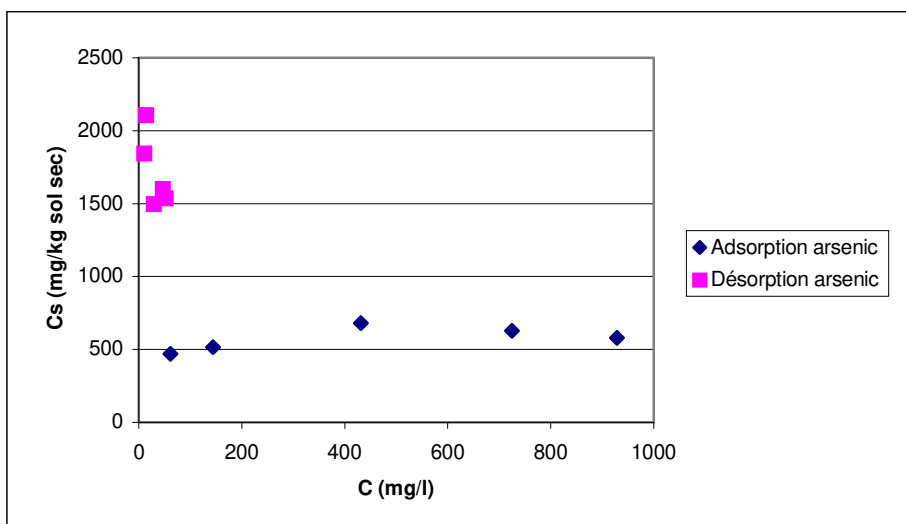


Figure 8 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Arsenic

L'apparente irréversibilité de l'adsorption semble très importante dans le cas de l'arsenic, les courbes étant très éloignées. Cette irréversibilité peut s'expliquer par des conditions d'équilibre pour la désorption très différentes de l'adsorption (cinétique plus lente). L'équilibre ne serait pas atteint pour la désorption, ce qui expliquerait le décalage.

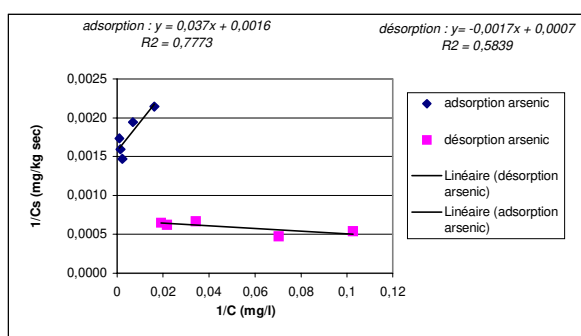


Figure 9 : Ajustement des données d'adsorption – désorption de l'arsenic (pH 1.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Langmuir

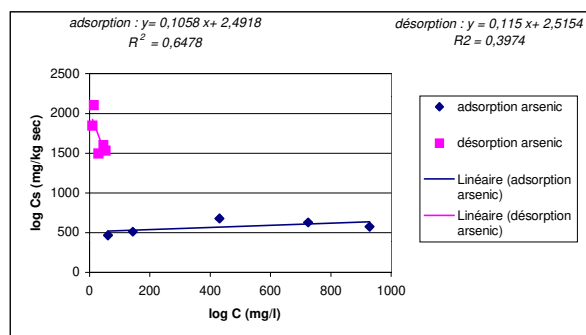


Figure 10 : Ajustement des données d'adsorption – désorption de l'arsenic (pH 1.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Freundlich

La modélisation n'est pas satisfaisante dans le cas de l'arsenic. L'isotherme identifié ne s'apparente ni à un isotherme linéaire, ni à un isotherme de Freundlich ou de Langmuir.

IV.1.2. Chrome

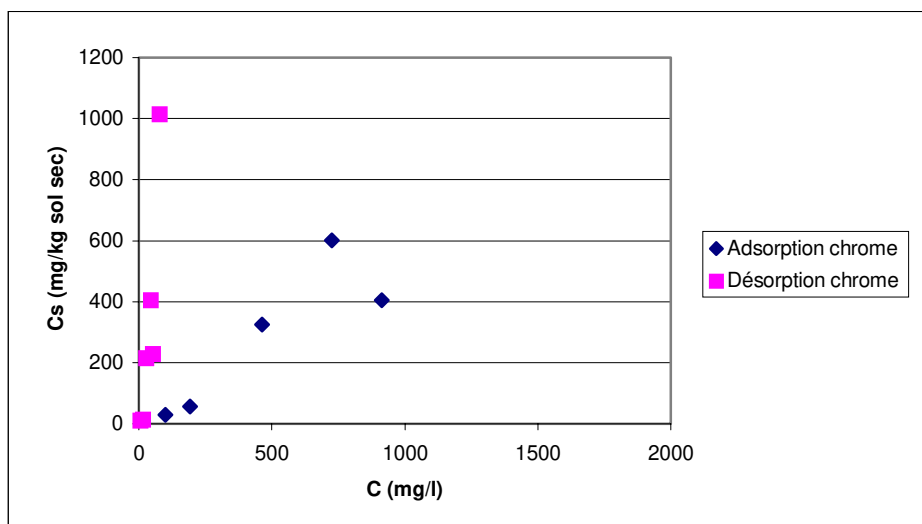


Figure 11 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Chrome

Le décalage entre les courbes d'adsorption et de désorption est assez marqué, ce qui suggère une irréversibilité de la fixation. Cette irréversibilité peut n'être qu'apparente, si la cinétique de désorption est beaucoup plus lente que la cinétique d'adsorption (cf. arsenic). Cependant, l'étude cinétique conduite précédemment pour le chrome sur le sol naturel montre un même ordre de grandeur pour la constante de temps dans les deux cas. L'irréversibilité constatée serait donc plutôt due à une fixation irréversible du chrome dans le sol.

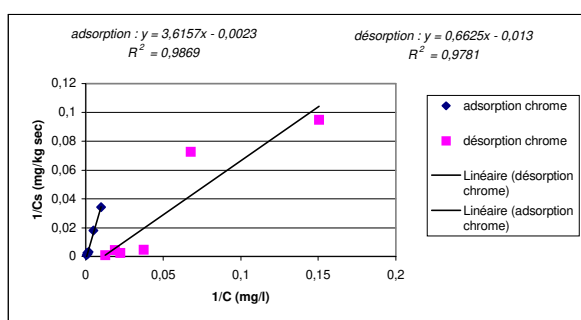


Figure 12 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du chrome (pH 6.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Langmuir

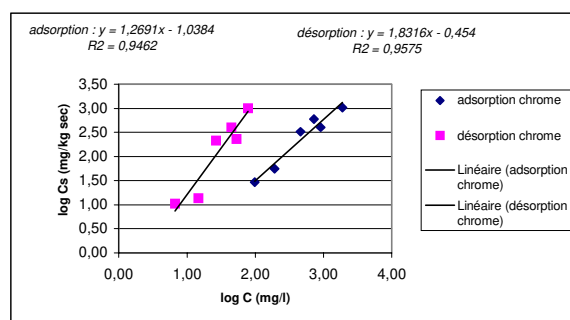


Figure 13 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du chrome (pH 6.5) sur le sol CSAC par un isotherme de Freundlich

IV.1.3. Plomb

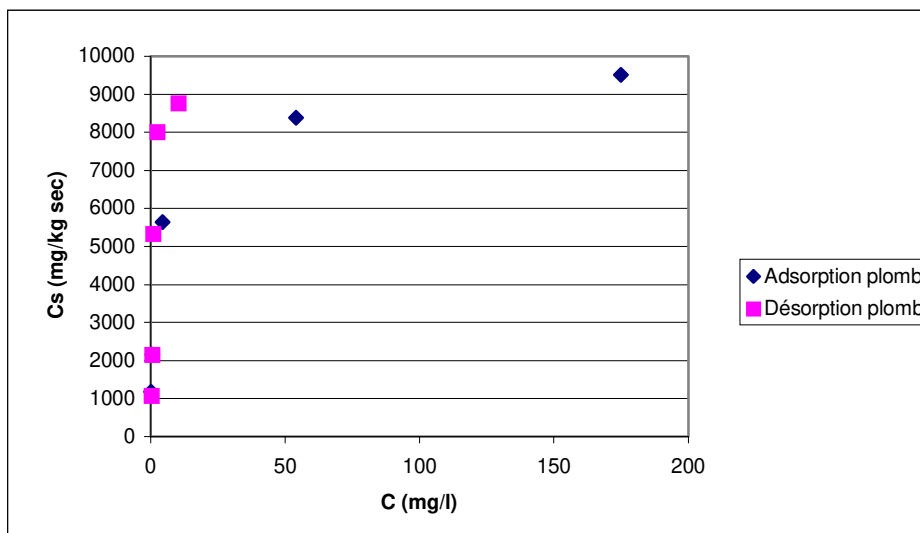


Figure 14 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Plomb

La courbe de désorption est légèrement décalée par rapport à la courbe d'adsorption, ce qui montre une irréversibilité partielle de l'adsorption dans le cas du plomb ou une légère différence de cinétique entre l'adsorption et la désorption.

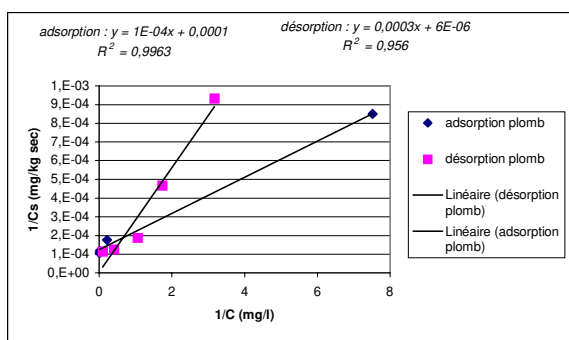


Figure 15 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du plomb (pH 5.5) sur le sol CSAC par l'isotherme de Langmuir

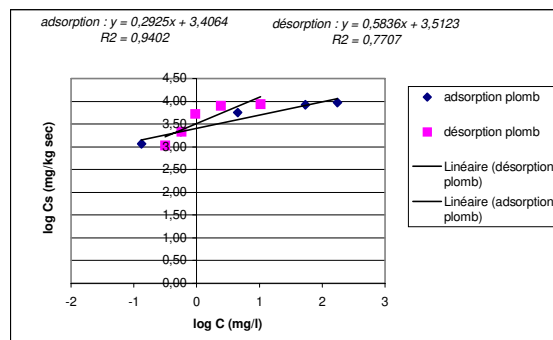


Figure 16 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du plomb (pH 5.5) sur le sol CSAC par l'isotherme de Freundlich

IV.1.4. Zinc

La Figure 17 représente les isothermes d'adsorption (pH 4 et pH naturel) du zinc et l'isotherme de désorption, c'est-à-dire la quantité disparue de la solution et fixée dans le sol en fonction de la concentration en élément en solution. La réversibilité de l'adsorption semble vérifiée : les courbes d'adsorption et de désorption à pH 6.5 se superposent. L'expérience à pH 4 (MICHARD, 1997) montre une fixation du zinc plus faible dans les conditions acides. Cette constatation est conforme aux résultats de la littérature. En effet, PULFORD (1986) met en évidence une diminution de la quantité de zinc disparu de la solution avec la diminution du pH. D'autre part, dans les sols de pH<7, le mécanisme de fixation prépondérant semble être l'adsorption – désorption, qui prime sur un mécanisme de dissolution – précipitation (BRÜMMER *et al.*, 1983). La disparition du soluté de la solution se traduit donc par une adsorption sur le sol de la Côte Saint – André sous Culture.

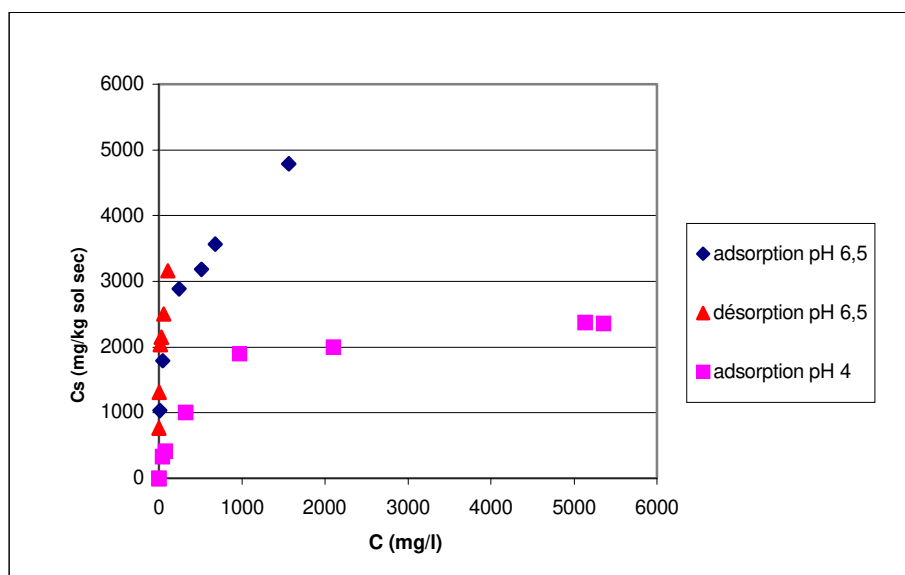


Figure 17 : Isothermes d'adsorption et de désorption - Zinc

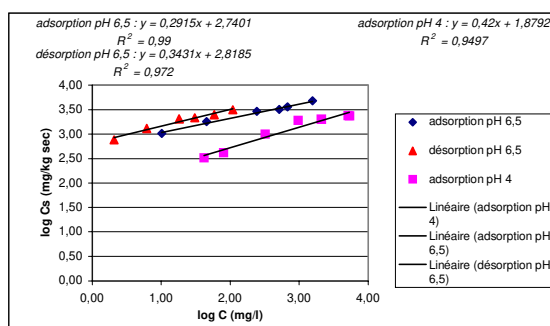


Figure 18 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Freundlich

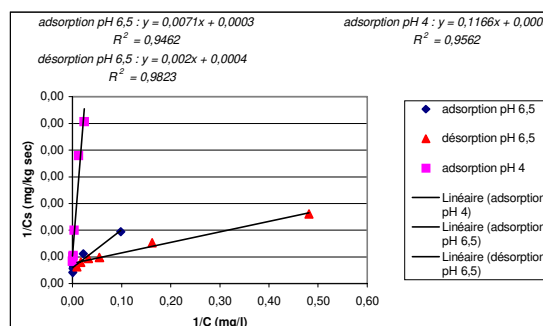


Figure 19 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Langmuir

Les isothermes d'adsorption et de désorption du **zinc** sont confondues, ce qui traduit une **réversibilité** de l'adsorption. Le décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption est léger pour le **plomb** : la cinétique de désorption est plus lente que l'adsorption ou une faible fraction du plomb est fixée de manière irréversible.

L'irréversibilité apparente de l'adsorption pour l'arsenic et le chrome peut s'expliquer de deux manières :

- **Arsenic** : la désorption semble beaucoup plus lente que l'adsorption et **l'équilibre n'est pas atteint** lors de l'étape de désorption ;
- **Chrome** : les cinétiques d'adsorption et de désorption sont identiques sur une pollution fraîche (cf. III.1.2) ; une fraction du chrome semble être fixée de manière **irréversible** dans le sol.

IV.2. Récapitulatif

IV.2.1. Modèles utilisés

Le Tableau 14 et le Tableau 15 présentent les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption et de désorption sur les quatre éléments pris séparément. Les modèles utilisés sont l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Langmuir, dont nous rappelons ci-dessous les hypothèses et la forme mathématique.

L'isotherme de Freundlich est le modèle d'adsorption non linéaire le plus largement utilisé.

- ☞ La quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est **illimitée**,
- ☞ Les **affinités chimiques** des sites **décroissent** lorsque la quantité adsorbée augmente.

$$C_s = K_f \cdot C^n$$

où K_f : capacité d'adsorption,

n : intensité d'adsorption

Les deux paramètres de Freundlich peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithme : $\log C_s = \log K_f + n \log C$. Le paramètre n est généralement considéré compris entre 0 et 1, mais certains cas particuliers présentent un coefficient $n > 1$.

La modélisation par l'isotherme de Langmuir est fondée sur les hypothèses suivantes

- ☞ La quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est **limitée**,
- ☞ Tous les sites d'adsorption ont la **même affinité chimique**.

$$C_s = S_M \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{hyperbole})$$

où S_M : concentration maximale adsorbée en phase solide.

K_L et S_M peuvent être déterminés expérimentalement par $1/C_s = 1/S_M + (1/(S_M \cdot K_L)) \cdot 1/C$.

IV.2.2. Résultats de la modélisation

Le Tableau 14 révèle une bonne corrélation des données expérimentales avec le modèle de Freundlich pour le chrome, le plomb et le zinc ($R^2 > 0.9$). Le comportement de l'arsenic est singulier.

La réversibilité de l'adsorption se traduit par des coefficients n égaux pour l'adsorption et la désorption du zinc. Les coefficients d'adsorption sont du même ordre de grandeur (environ 0.3) pour les deux cations (plomb et zinc), ce qui révèle une affinité semblable pour le sol. Le coefficient n supérieur à 1 pour le chrome montre une faible affinité pour le sol. SCHWEICH ET SARDIN (1981) mettent ainsi en évidence des isothermes de convexité différente, pour lesquelles n est supérieur à 1. Cette différence de comportement est également révélée par l'aspect des courbes d'éluion en colonne (pic croissant ou décroissant).

		K_f	n	R^2 (coefficient de corrélation)
As	Adsorption pH 1.5	310	0.106	0.6478
	Désorption pH 1.5	327	0.115	0.3974
Cr	Adsorption pH 6.5	0.092	1.27	0.9462
	Désorption pH 6.5	0.352	1.83	0.9575
Pb	Adsorption pH 5.5	2549	0.29	0.9402
	Désorption pH 5.5	3253	0.58	0.7707
Zn	Adsorption pH 6.5	550	0.29	0.99
	Adsorption pH 4	76	0.42	0.9497
	Désorption pH 6.5	658	0.34	0.972

Tableau 14: Ajustement des données d'adsorption – désorption par un isotherme de Freundlich

Les teneurs à saturation indiquent la quantité potentielle maximale susceptible de se fixer sur le sol. Les plus fortes valeurs obtenues pour le plomb, puis pour le zinc montrent une fixation plus importante sur le sol que pour l'arsenic ou le chrome.

		K_L	S_M	R^2 (coefficient de corrélation)
As	Adsorption pH 1.5	0.04	625	0.7773
	Désorption pH 1.5	-0.41	1430	0.5839
Cr	Adsorption pH 6.5	-0.82	-0.96	0.9869
	Désorption pH 6.5	-0.25	-2.2	0.9781
Pb	Adsorption pH 5.5	1	10000	0.9416
	Désorption pH 5.5	0.02	16700	0.956
Zn	Adsorption pH 6.5	0.04	3330	0.9462
	Adsorption pH 4	0.004	2000	0.9823
	Désorption pH 6.5	0.2	2500	0.9562

Tableau 15 : Ajustement des données d'adsorption – désorption par un isotherme de Langmuir

La modélisation est moins satisfaisante dans le cas de l'arsenic qui montre un comportement singulier par rapport aux autres éléments, mais l'ajustement des données expérimentales semble se faire préférentiellement par le modèle de Langmuir. La corrélation peut être discutée, mais les droites

relatives à l'adsorption et à la désorption sont parallèles, ce qui montre une identification correcte des mécanismes. D'autre part, la solution d'arsenic utilisée est très acide, ce qui entraîne vraisemblablement une déstructuration du sol par dissolution de certaines phases.

Pour le chrome, l'isotherme semble s'apparenter, dans le domaine de concentrations considéré à un isotherme de Freundlich. En effet, la modélisation par l'isotherme de Langmuir conduit à des constantes aberrantes d'un point de vue physique (teneurs à saturation négatives).

Pour le plomb et le zinc, les deux modèles semblent équivalents dans les conditions expérimentales choisies. En effet, le modèle de Freundlich prend en compte d'éventuels phénomènes de saturation, mais, dans notre cas, malgré des concentrations maximales élevées (de l'ordre du g/l), la saturation du sol ne semble pas atteinte.

Note : le terme d'isotherme de désorption a été employé ici pour favoriser la compréhension, mais il peut être discuté. **Les mécanismes de la désorption ne suivent pas forcément ceux de l'adsorption du point de vue cinétique** (arsenic). Aussi la notion d'état d'équilibre pour la désorption semble plus subjective. Dans notre étude, la désorption a été menée en une fois et non par étapes successives, il serait donc plus judicieux de parler d'extractions à l'eau sur des échantillons de sols ayant absorbé le polluant à divers degrés.

V. Appréhension des mécanismes de fixation

Cette partie a pour objectif d'appréhender de manière quantitative (approche globale : isothermes de sorption) et qualitative (approche mécaniste : spéciation) les mécanismes de fixation simultanée de deux espèces cationiques : le plomb et le zinc sur le sol naturel étudié. L'importance relative des constituants du sol peut ainsi être approchée. Une étude particulière a été consacrée à la rétention du plomb sur la matière organique, et plus particulièrement à la complexation du plomb sur les acides humiques.

V.1. Adsorption simultanée du plomb et du zinc

V.1.1. Isothermes d'adsorption - désorption

V.1.1.a. Protocole

Une étude isotherme d'adsorption compétitive du plomb et du zinc est menée en suivant le protocole précédent (cf. II.2.1.c) avec une distribution équimassique des deux cations dans la solution métallique (0.5 g/l soit $2.41 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ pour Pb et $7.65 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ pour Zn).

V.1.1.b. Représentation des isothermes d'adsorption – désorption

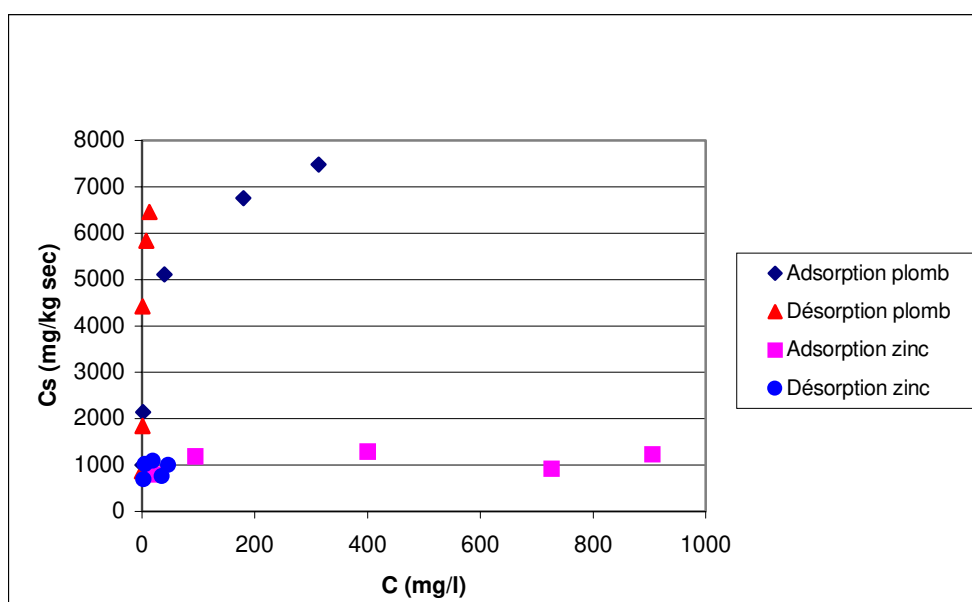


Figure 20 : Isothermes d'adsorption et de désorption – Mélange plomb/zinc

Comme précédemment sur les systèmes monométalliques, l'adsorption du zinc est **réversible** (courbes d'adsorption et de désorption confondues), tandis que celle du plomb montre une **légère irréversibilité** (décalage entre les courbes).

L'adsorption du plomb est quantitativement plus importante que celle du zinc.

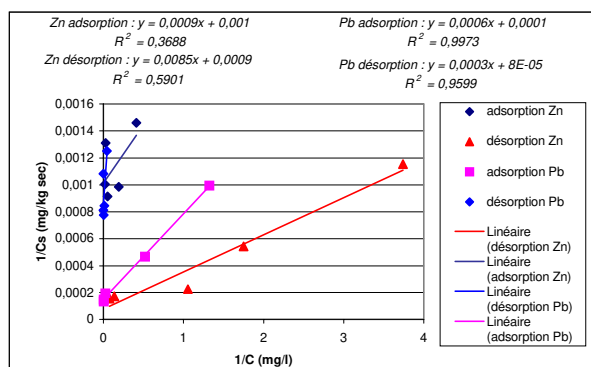


Figure 21 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du système dimétallique plomb – zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Langmuir

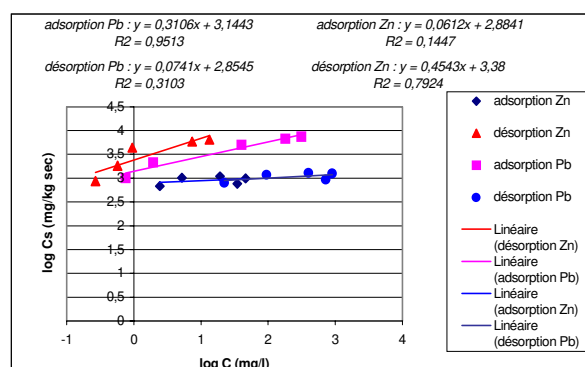


Figure 22 : Ajustement des données d'adsorption – désorption du système dimétallique plomb – zinc sur le sol CSAC par l'isotherme de Freundlich

V.1.1.c. Tableaux récapitulatifs

LANGMUIR		K_L	S_M	R^2 (coefficient de corrélation)
Pb seul	Adsorption pH 5.5	1	10000	0.9963
	Désorption pH 5.5	0.02	16700	0.956
Pb système dimétallique	Adsorption pH 5.5	0.17	10000	0.9973
	Désorption pH 5.5	0.27	12500	0.9599
Zn seul	Adsorption pH 6.5	0.04	3330	0.9462
	Désorption pH 6.5	0.2	2500	0.9562
Zn système dimétallique	Adsorption pH 5.5	0.11	1000	0.3688
	Désorption pH 5.5	0.11	1110	0.5901

Tableau 16 : Comparaison des données d'adsorption – désorption (séparée et simultanée) pour le plomb et le zinc (modèle de Langmuir)

Le coefficient S_M qui traduit la teneur maximale adsorbable est affecté par l'adsorption simultanée des deux éléments. Sa diminution est faible, voire nulle pour le plomb, plus importante pour le zinc. Il semblerait que la fixation du plomb sur le sol soit préférentielle par rapport au zinc.

FREUNDLICH		K_f	n	R^2 (coefficient de corrélation)
Pb seul	Adsorption pH 5.5	2550	0.29	0.9402
	Désorption pH 5.5	3250	0.58	0.7707
Pb système dimétallique	Adsorption pH 5.5	1390	0.31	0.9513
	Désorption pH 5.5	715	0.07	0.3103
Zn seul	Adsorption pH 6.5	550	0.29	0.99
	Désorption pH 6.5	658	0.34	0.972
Zn système dimétallique	Adsorption pH 5.5	766	0.06	0.1447
	Désorption pH 5.5	2399	0.45	0.7924

Tableau 17 : Comparaison des données d'adsorption – désorption (séparée et simultanée) pour le plomb et le zinc (modèle de Freundlich)

La comparaison des données d'adsorption entre les systèmes monométalliques et les systèmes métalliques fait apparaître une compétition entre les deux cations métalliques Pb et Zn. La teneur à saturation du sol en zinc est diminuée (0.76 mg/g sol sec au lieu de 3.50 mg/g sol sec) tandis que l'adsorption du plomb semble moins affectée (7,5 mg/g au lieu de 9 mg/g). Cette différence peut s'expliquer par la fixation sur la matière organique et les oxydes métalliques : la complexation sur les acides humiques et la chimisorption sur les oxydes métalliques est préférentielle pour le plomb.

L'ajustement des données avec un isotherme modèle est moins satisfaisant que pour les systèmes monométalliques. Dans le cas du système dimétallique, la modélisation semble meilleure avec un isotherme de **Langmuir**, notamment pour le zinc. En effet, ce modèle introduit une teneur du sol à saturation, donc montre que l'adsorption n'est pas illimitée. Dans ce cas précis, la compétition entre les deux cations induit une **limitation pour le zinc**.

V.1.2. Etude de la spéciation

Afin de déterminer les phases support de la rétention pour le plomb et le zinc, des extractions séquentielles sélectives (protocole du Bureau Communautaire des Références détaillé au Chapitre IV) sont menées sur des échantillons de sol CSAC ayant subi une mise en équilibre de 48 heures avec une solution métallique à 0.5 g/l en plomb et zinc.

V.1.2.a. Pollution du sol

Les quantités nécessaires étant relativement faibles, la pollution du sol peut se faire en batch dans des tubes en Téflon de 50 ml. Le rapport L/S est de 5. Dans un tube, 7 g de sol sont mis en contact avec 35 g de solution. Les tubes sont agités par retournement à 5 tours par minute pendant 48 h. Le surnageant est prélevé avec précaution et pesé, ce qui permet la détermination du volume de solution interstitielle présente dans le culot. En faisant l'hypothèse que la solution interstitielle a la même concentration en polluant que le surnageant à l'équilibre, on peut déterminer, par bilan matière, la teneur en eau et en polluant du culot de centrifugation. Le culot est prélevé et stocké dans un récipient fermé pour garder une humidité constante de 32 %.

V.1.2.b. Spéciation opérationnelle (extractions séquentielles)

L'appréhension de la spéciation permet de comprendre le mode de fixation des deux cations sur le sol CSAC. La fraction extraite par l'acide acétique (étape 1) correspond à la somme de la fraction liée aux carbonates et de la fraction échangeable. La fraction extraite par l'hydrochlorure d'hydroxylamine (étape 2) est la fraction liée aux (hydr)oxydes métalliques. Enfin la fraction extraite par l'eau oxygénée et l'acétate d'ammonium (étape 3) met en évidence la liaison avec la matière organique.

Le détail du protocole utilisé est disponible au chapitre IV. Le protocole est utilisé de manière séquentielle (trois étapes successives sur le même aliquote de sol).

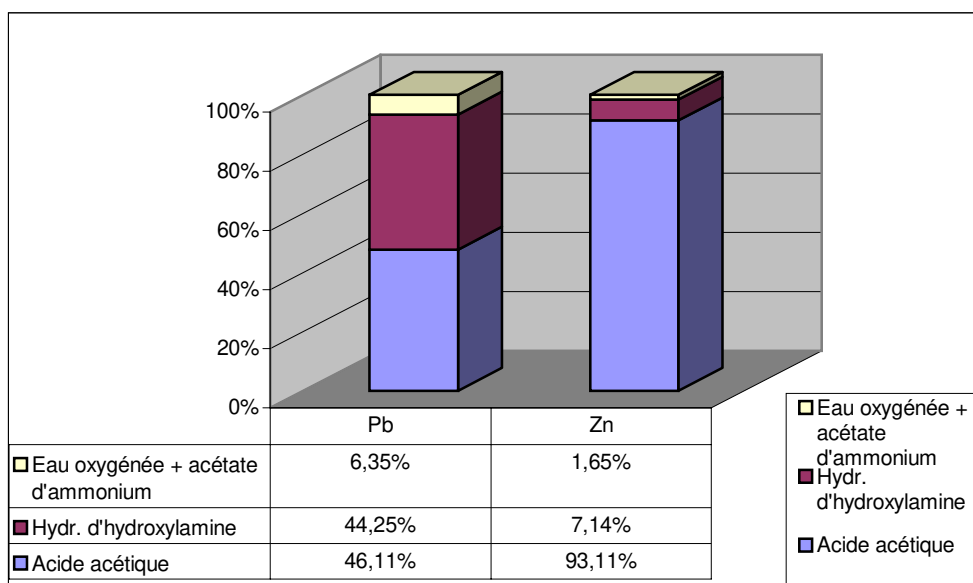


Figure 23 : Extractions sélectives séquentielles sur sol CSAC pollué par Pb-Zn

La pollution étant fraîche, la quasi-totalité est extraite à l'issue des trois étapes. On peut noter la prédominance de la partie échangeable et liée aux carbonates pour les deux cations et de la partie liée aux oxydes et hydroxydes métalliques.

Le phénomène de rétention apparaît principalement dû à l'adsorption physique des ions (fraction échangeable) sur les **argiles** avec une préférence pour Zn^{2+} de rayon ionique plus faible que Pb^{2+} (respectivement 0.74 Å et 1.2 Å), ce que révèle la forte proportion de zinc extraite lors de la première étape (93 % contre 46 % pour le plomb). La précipitation ou co-précipitation sur les oxydes ou hydroxydes métalliques semble préférentielle pour le plomb (44 % contre 7 % pour le zinc). KINNIBURGH *et al.*(1976) reportent une plus grande affinité pour les **hydroxydes métalliques** de Pb^{2+} par rapport à Zn^{2+} . La fixation sur la matière organique semble se faire par complexation. Ce mode de fixation concerne principalement le plomb (6% contre 1.6% pour le zinc). Le plomb est fixé préférentiellement au zinc sur la **matière organique**, ce qui est conforme aux données de la littérature qui montrent une affinité pour la matière organique plus grande pour le plomb que pour le zinc (MC BRIDE, 1989). Le rôle de la matière organique semble important dans la rétention des métaux dans les sols, car les liaisons créées (complexation) mettent en jeu des énergies fortes.

V.2. Etude de la complexation du plomb par les acides humiques

La matière organique intervient de manière importante dans la rétention des métaux dans les sols. Le rôle particulier des acides humiques a fait l'objet de nombreux travaux concernant la complexation des cations métalliques par ces substances (HIMES and BARBER, 1957, STEVENSON, 1977,

BUFFLE, 1988, LIVENS, 1991, TIPPING and HURLEY, 1992, LOGAN *et al.*, 1997). Les techniques de mise en équilibre par membrane de dialyse développées récemment permettent d'évaluer les phénomènes de complexation des métaux sur les substances humiques ou fulviques (GLAUS *et al.*, 1995, LIANG *et al.*, 1998). L'expérience décrite ci-après vise la mise en équilibre par membrane de dialyse du plomb avec un acide humique commercial.

V.2.1. Mise en évidence du rôle complexant des acides humiques : Principe

L'étude fondamentale du rôle complexant des acides humiques a été effectuée en mettant en contact une solution de plomb à 1 ppm et une membrane de dialyse contenant un acide humique commercial. Une membrane de dialyse (poids moléculaire de 1000 Dalton) est utilisée pour construire un sac. Une quantité prédéterminée de matière humique est placée à l'intérieur du sac et est placée dans un flacon contenant une solution aqueuse du composé métallique pour la sorption. L'acide humique, de diamètre supérieur à celui des pores de la membrane, est contenu à l'intérieur du sac tandis que les espèces métalliques de taille suffisamment faible pour migrer à travers la membrane peuvent alors s'adsorber librement sur la matière humique. Si un phénomène d'adsorption ou de liaison a eu lieu, une quantité plus importante d'espèces métalliques sera prélevée de la phase non humique que ce ne serait le cas dans une mise en équilibre classique. C'est pourquoi le degré de liaison et de sorption peut être estimé à partir de la quantité d'espèces métalliques prélevées de la solution après un temps de mise en équilibre approprié, ceci étant comparé à la quantité prélevée des blancs où aucun acide humique n'est présent.

Le principe de cette expérience est l'utilisation de la technique de dialyse pour mesurer la rétention du sulfate de plomb ($PbSO_4$) sur un acide humique commercial (HA).

V.2.2. Méthodes

V.2.2.a. Paramètres

Paramètre	Valeur
Température	25 +/- 1°C
Concentration en plomb (mg/l)	1
Concentration en acide humique (mg/l)	100
pH	4, 7, 9
Force ionique	0.001, 0.01, 0.1 M

Tableau 18 : Paramètres de la mise en équilibre

Le sac de dialyse (longueur 7.5 cm) est fabriqué à partir d'un tube en cellulose benzoyle (largeur moyenne à plat 32 mm, capacité approximative 100 ml/ft) scellé à ses extrémités grâce à deux pinces. 3 valeurs du pH sont étudiées (4,7 et 9) en utilisant NaOH 0.5 M ou H_2SO_4 0.5 M pour l'ajustement.

NaCl est utilisé pour fixer la force ionique de la solution mère (utilisée pour préparer les autres

solutions). La solution de plomb est préparée à partir de sulfate de plomb Aldrich 99.999 %. La solution d'acide humique est préparée à partir d'un acide humique commercial Fluka Chemika. A l'issue de la mise en équilibre, 1 ml de solution est prélevé depuis le sac de dialyse, dilué 10 fois, acidifié avec 0.2 ml (2 % en volume) d'acide nitrique pur puis stocké à 4°C.

Méthode analytique : ICP-MS (limite de détection 1 ppb).

V.2.2.b. Préparation des solutions

Acide humique :

Solution mère (500 mg/l) : 0.250 g d'acide humique Fluka sont ajoutés à 500 ml de solution de force ionique fixée. Le pH est ajusté approximativement à 9 avant sonication pendant 30 minutes. La solution relativement limpide est ensuite préfiltrée sur un filtre en fibre de verre, puis filtrée à 0.45 µm sur un filtre en cellulose avant d'être placée au réfrigérateur à 4°C.

Solution de travail (100 mg/l) : A 200 ml de la solution-mère est ajoutée la solution de force ionique fixée pour ajuster le volume à 1 l. Le pH de la solution de travail est ensuite ajusté à la valeur requise (4.00, 7.00 ou 9.00) avant conservation au réfrigérateur à 4°C. La valeur du pH est vérifiée après 24 heures et réajustée le cas échéant.

Sulfate de plomb :

Solution-mère de plomb (10 ppm) : 29.26 mg de PbSO₄ sont ajoutés à 2 l de solution de force ionique fixée. La solution est ensuite agitée magnétiquement pendant 48 heures.

Solution de travail de plomb (1 ppm) : à 100 ml de solution mère est ajoutée la solution de force ionique fixée pour ajuster le volume à 1 l. Le pH de la solution est ensuite ajusté à la valeur requise (4.00, 7.00, 9.00 ± 0.02) avant conservation au réfrigérateur à 4°C. La valeur du pH est vérifiée après 24 heures et réajustée le cas échéant.

Tous les réactifs sont de qualité analytique (pureté > 98%) pour assurer un contenu en plomb inférieur à 0.0005 ppm. Chaque flacon est nettoyé trois fois à l'acide avec H₂SO₄ 0.5 M. La membrane de dialyse est lavée à l'eau doublement déionisée pour enlever toute trace de conservateur.

V.2.2.c. Protocole

Une série d'expériences est composée de 4 blancs et d'une expérience principale, pour une valeur de pH et une valeur de force ionique; Chaque solution est faite à partir de la solution de force ionique fixée et le pH éventuellement réajusté avant la mise en place de l'échantillon. Le pH n'est pas contrôlé durant la mise en équilibre.

Estimation de la sorption du sulfate de plomb sur le flacon en verre (code A) : un flacon en verre de 150 ml est rempli avec 100 ml de solution de plomb, puis fermé par un bouchon en verre fritté fixé par du parafilm

Estimation de la sorption du sulfate de plomb sur le sac de dialyse et les pinces (code B) : un flacon en verre de 150 ml est rempli avec 100 ml de solution de plomb ; 2 pinces et un sac de dialyse

vide sont placés dans le flacon avant sa fermeture par un bouchon en verre fritté fixé par du parafilm.

Contrôle de l'acide humique (code C) : un flacon en verre de 150 ml est rempli avec 100 ml de solution d'acide humique (100 mg/l), puis fermé par un bouchon en verre fritté fixé par du parafilm.

Estimation de la diffusion du sulfate de plomb à travers la membrane (code D) : un sac de dialyse est rempli avec 4 ml de solution de force ionique fixée (préférable à l'eau déionisée pour éviter l'intervention de gradients), fermé par des pinces et placé dans un flacon en verre de 150 ml rempli de 100 ml de solution de plomb. Le flacon est fermé par un bouchon en verre fritté maintenu par du parafilm.

Estimation de la fixation du plomb sur l'acide humique (code E) : un sac de dialyse est rempli avec 4 ml de solution de solution d'acide humique, fermé par des pinces et placé dans un flacon en verre de 150 ml rempli de 100 ml de solution de plomb. Le flacon est fermé par un bouchon en verre fritté maintenu par du parafilm.

Les cinq flacons sont placés dans un bain à température contrôlée (25 ° C), après que deux échantillons ont été prélevés de chaque flacon (concentration initiale utilisée pour les calculs). Ensuite deux échantillons sont prélevés à chaque temps de mise en contact. Après 48 h de mise en équilibre, deux échantillons de la solution intérieure sont prélevés dans les sacs de dialyse (codes d et e) pour évaluer l'importance des phénomène de diffusion et de complexation. les échantillons sont dilués 10 fois avec de l'eau pure, acidifiés avec 0.2 ml d'acide nitrique pur et placés à 4 ° C avant analyse à l'ICP-MS.

V.2.3. Rôle complexant des acides humiques : application au plomb

On effectue des bilans matière sur chacun des flacons.

Flacon A : L'adsorption sur les parois est évaluée en effectuant la différence entre la concentration initiale et la concentration en solution.

Flacon B : L'adsorption sur les pinces et le sac de dialyse est évaluée par différence entre les concentrations du flacon B et du flacon A.

Flacon C : La teneur en plomb de l'acide humique est évaluée par un contrôle de la solution d'acide humique.

Flacon D : Diffusion à travers la membrane La diffusion est évaluée par différence entre la concentration en solution et la concentration dans le flacon B.

Flacon E : Fixation sur l'acide humique. La fixation sur l'acide humique est évaluée par différence entre la concentration en solution et la concentration dans le flacon B.

Le plomb complexé est estimé grâce à la solution interne du sac de dialyse : l'étendue de la complexation par l'acide humique est donnée par différence entre le plomb fixé sur l'acide humique (flacon E) et le plomb mobilisé par diffusion (flacon D).

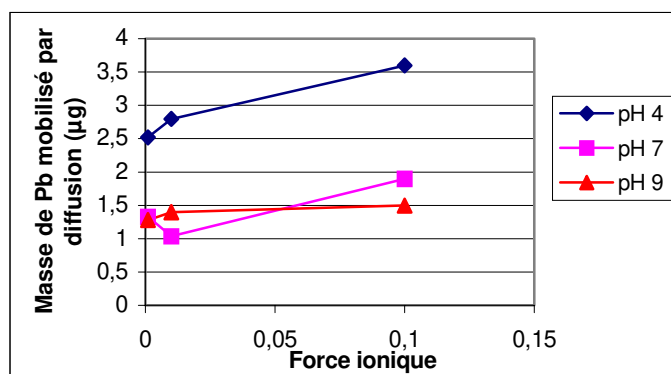


Figure 24 : Diffusion du plomb à travers la membrane de dialyse

La diffusion du plomb à travers la membrane de dialyse est beaucoup plus importante à pH 4. Les conditions acides et l'augmentation de la force ionique semblent favoriser la diffusion à travers la membrane.

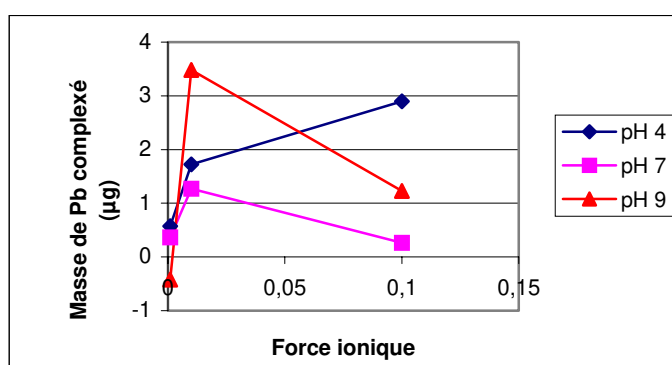


Figure 25 : Complexation du plomb par un acide humique commercial

La teneur en plomb complexé est obtenue par différence entre la masse de plomb présente dans le sac d'acide humique et la masse transférée par diffusion à travers la membrane.

La complexation du plomb est favorisée aux pH acides ou basiques, avec l'augmentation de la force ionique. Cependant l'augmentation de la force ionique cause la précipitation du plomb aux pH basiques, d'où la diminution de la quantité complexée.

La complexation du plomb sur la matière organique semble optimale pour une valeur de la force ionique comprise entre **0.01 et 0.1 M**, soit des valeurs proches de celles du terrain. La force ionique exerce une forte influence sur la conformation spatiale des acides humiques (WESTALL *et al.*, 1995) : son augmentation réduit le nombre de sites accessibles. Même aux faibles concentrations, la **complexation** du plomb joue un rôle important dans la rétention du métal sur le sol.

VI. Conclusion

Les études préliminaires réalisées sur sol naturel ont permis de mettre en évidence certaines notions importantes dans l'étude des interactions sol / métaux :

- La notion d'**état d'équilibre** peut être différente pour l'adsorption et la désorption. Les conditions de l'équilibre, mais également le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, influent sur la réversibilité de l'adsorption. En effet, une cinétique plus lente en désorption entraîne une irréversibilité apparente de l'adsorption. La notion d'**isotherme de désorption** reste donc subjective. La prise en compte de la cinétique de fixation ou de désorption est indispensable. L'étude des **isothermes d'adsorption** permet de comparer le comportement de plusieurs éléments vis-à-vis d'un sol particulier et dans un contexte défini. La modélisation de ces isothermes permet d'accéder le cas échéant à la teneur à saturation du sol (Langmuir) et de traduire l'intensité de la rétention (Freundlich). Le coefficient de partage K_L ou K_f est un indicateur des interactions des éléments avec le sol.
- Le **contexte chimique** est prépondérant dans l'étude des interactions sol / métaux. L'influence du pH est ressentie au niveau de l'étendue de l'adsorption. Les mécanismes de fixation, donc l'intensité de la rétention, dépendent également du contexte chimique, ce qui se traduit dans la forme des graphes obtenus pour les isothermes. De même, nous avons souligné le rôle du pH et de la force ionique sur la complexation du plomb sur les acides humiques.
- Les **constituants du sol** jouent un rôle différent dans les mécanismes de rétention. L'étendue et l'intensité de l'adsorption simultanée de plusieurs métaux dépendent de leur affinité respective pour le sol en général et pour les constituants particuliers du sol (argiles, oxydes métalliques, matière organique). Ainsi l'adsorption échangeable sur les argiles est favorable au zinc du fait de son rayon ionique, tandis que la fixation sur les oxydes métalliques et la complexation sur la matière organique sont préférentielles pour le plomb. L'intensité de la rétention est fonction de la liaison créée. Les liaisons avec les oxydes métalliques ou avec la matière organique mettent en oeuvre des énergies plus élevées qui favorisent la rétention, tandis que l'adsorption échangeable est facilement réversible.

Chapitre IV :
Mise en œuvre de tests d'extraction et de
lixiviation sur sol naturel artificiellement
pollué

Chapitre IV MISE EN ŒUVRE DE TESTS D'EXTRACTION ET DE LIXIVIATION SUR SOL NATUREL ARTIFICIELLEMENT POLLUÉ

I. Présentation de l'étude

1.1. Contexte et objectifs de l'étude

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche contractuel liant l'association RE.CO.R.D.⁽¹⁾ et le LAEPSI ⁽²⁾ (INSA LYON). Ce programme, inscrit dans la thématique « sols pollués », vise la **caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués**. L'objectif de cette recherche est de favoriser la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus de rétention et de mobilisation en vue d'élaborer une méthodologie de caractérisation de la mobilité.

Cette méthodologie est centrée sur l'utilisation de **tests de lixiviation-extraction**. A l'issue de l'étude bibliographique trois types de tests ont été retenus : les **extractions séquentielles**, les **extractions simples** et le **test du lit granulaire compacté** (Compact Granular Leach Test). Les deux premiers tests visent la compréhension des mécanismes de mobilisation tandis que la mise en œuvre du CGLT introduit une dimension temporelle. Les résultats du CGLT seront comparés avec les résultats d'une perco-lixiviation en colonne noyée afin de déterminer la pertinence de ce test à caractériser une cinétique de relargage.

La **méthodologie** visée devra permettre l'établissement d'une échelle de mobilité, mais la simulation des conditions naturelles en fonction d'un scénario donné (prise en compte de la zone non saturée, du rapport L/S réel...) dépasse le cadre de cette étude.

Les études préliminaires des interactions sol / métaux ont permis l'appréhension des mécanismes de fixation. Afin de déterminer les paramètres contrôlant le relargage, les études de mobilisation (tests de lixiviation) seront mises en œuvre sur le même sol naturel préalablement pollué. Ce sol pollué de manière artificielle est préparé en tenant compte des données temporelles d'équilibre obtenues. Il sera caractérisé en termes de pH, humidité, teneurs en métaux (déterminées par bilan matière et expérimentalement par contenu total). L'échantillon de sol pollué obtenu est séparé en deux fractions : une première fraction sera utilisée immédiatement afin de caractériser la pollution fraîche, la seconde sera soumise à un protocole de vieillissement de plusieurs mois.

I.1.1. Sol frais

Dans le mois suivant le protocole de pollution, un protocole d'extractions séquentielles est appliqué sur le sol artificiellement pollué pour permettre l'appréhension de la spéciation des éléments dans la matrice.

Des extractions simples (eau, chlorure de calcium et EDTA) sont effectuées sur ce même sol pour caractériser les fractions soluble, mobile et mobilisable de la pollution.

Enfin le comportement dynamique des polluants est évalué au moyen de deux tests : le Compact Granular Leach Test et un test de perco-lixiviation en colonne noyée.

La comparaison des résultats obtenus permet de recouper les mécanismes mis en évidence dans les différents tests et de faire une sélection restreinte des tests les plus pertinents.

I.1.2. Sol vieilli

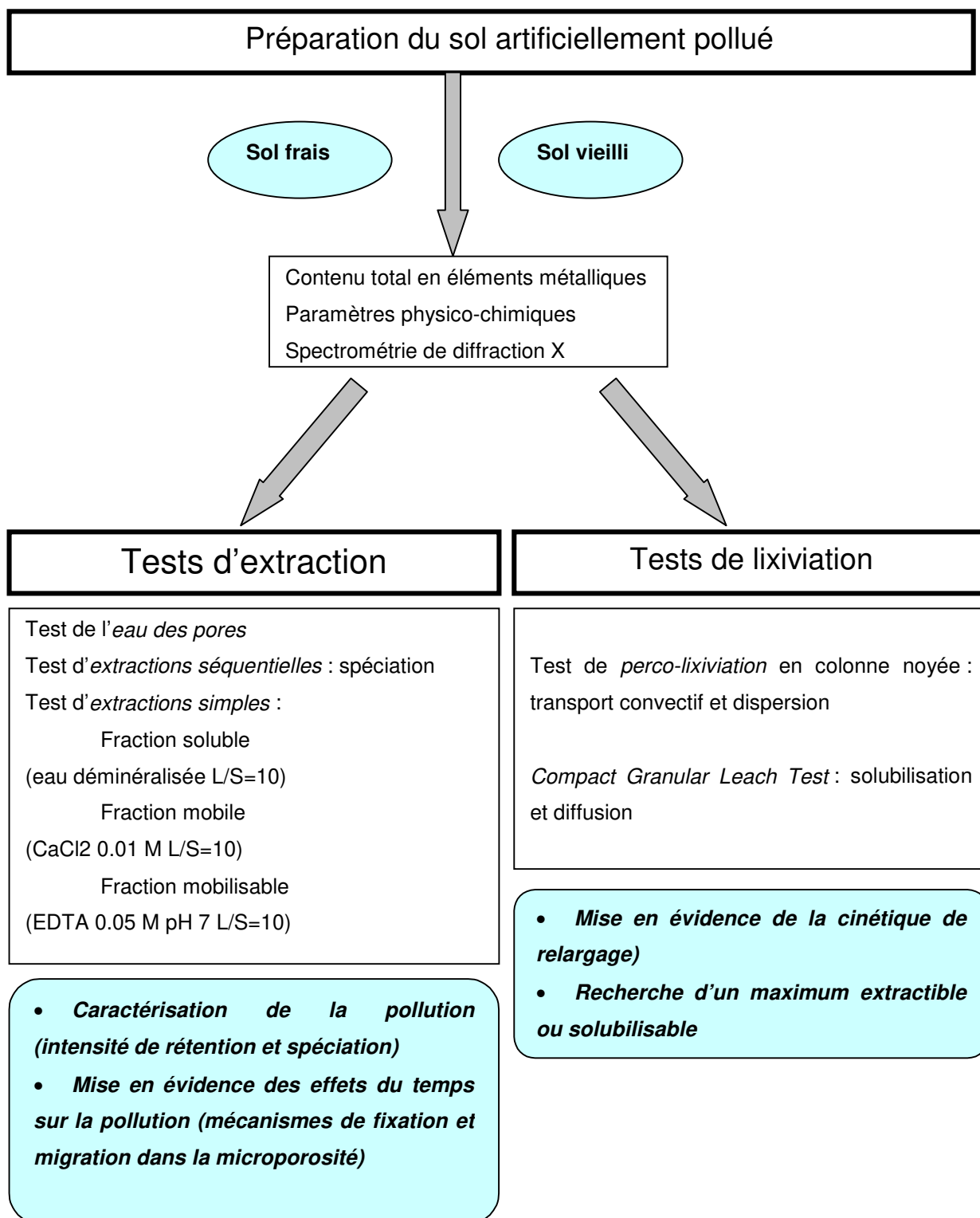
Une partie du sol artificiellement pollué est soumise à vieillissement. Les mêmes tests sont appliqués sur cette fraction de sol afin de mettre en évidence la migration des polluants dans la microporosité et l'évolution de la pollution en fonction du facteur temps.

Ce chapitre se compose de trois parties :

- la première présente les **sols étudiés** : choix des polluants, protocoles de pollution et de vieillissement, caractéristiques physico-chimiques, méthodes analytiques...
- la deuxième est consacrée à la **caractérisation de la pollution** dans le sol frais et dans le sol vieilli au moyen de tests d'extractions séquentielles et d'extractions simples : spéciation, fractions soluble, mobile et mobilisable ;
- la troisième partie décrit la mise en évidence d'une **cinétique de relargage** pour le sol frais et le sol vieilli : test de perco-lixiviation en colonne noyée et Compact Granular Leach Test.

1.2. Synthèse du programme expérimental sur sol artificiellement pollué

Les principales phases du programme expérimental sont schématisées ci-dessous.



II. Matériels et méthodes

II.1. Sol artificiellement pollué frais

Le sol artificiellement pollué est préparé à partir du sol naturel ayant fait l'objet des études préliminaires. L'étude des isothermes d'adsorption et de désorption permet en effet d'évaluer l'étendue de la fixation des espèces métalliques sur le sol en fonction de la concentration de la solution polluante, mais également de caractériser l'équilibre thermodynamique sol – solution.

II.1.1. Solutions métalliques

Dans le cadre de cette étude, les polluants ont été choisis en fonction de leur fréquence d'apparition dans les sites pollués français (cf. Chapitre I), soit par ordre décroissant : **le plomb, le zinc, le chrome, l'arsenic**. Les deux premiers éléments sont majoritairement présents sous forme cationique, tandis que les deux derniers apparaissent souvent sous la forme d'oxy-anions. Nous avons également choisi de suivre le comportement du sodium pour avoir la référence d'un élément fortement soluble.

Le choix des solutions métalliques à utiliser dépend de trois paramètres : concentration en sels métalliques, nature du contre-ion, pH. La force ionique n'a pas été prise en compte pour la préparation des solutions polluantes.

- Concentrations : Les concentrations en sels métalliques ont été choisies au vu des résultats préliminaires des isothermes d'adsorption pour obtenir des teneurs en métaux dans le sol similaires à celles de sols réellement contaminés et une répartition équimassique des éléments étudiés dans la solution initiale. La concentration a donc été fixée à 0.5 g/l.

- Spéciation en solution :

L'arsenic a été choisi sous forme d'acide arsénique en solution à 1g/l pour obtenir la valence (V) pour l'arsenic.

Le bichromate de potassium a été choisi pour obtenir la valence (VI) pour le chrome. Sa solubilité est de 49 g/l à 0°C. D'autre part, d'après POURBAIX (1963), les solutions de bichromate de potassium sont parfaitement stables et peuvent conserver leur titre indéfiniment, ce qui est important en chimie analytique. Dans le domaine de concentrations et de pH considérés, le chrome reste sous forme d'ion bichromate orangé.

Pour les cations Pb et Zn, le choix du contre-ion nitrate a été déterminé par :

- la solubilité des sels considérés : 376.5 g/l à 0°C pour $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
1843 g/l à 20°C pour $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- la faible affinité de l'ion nitrate pour les cations métalliques (SILLEN, 1971).

Chaque sel métallique est dissous dans de l'eau déminéralisée.

Il était initialement prévu de mettre en œuvre les quatre éléments : Pb, Zn, Cr, As dans la préparation du sol pollué. Cependant, la mise en solution des quatre éléments se heurtait aux problèmes de précipitation du plomb, avec formation de chromate ou d'arséniate de plomb très faiblement solubles. Le plomb a donc été éliminé.

- pH de travail :

Un compromis a dû être trouvé entre le choix d'un pH non agressif envers la structure du sol et le domaine de précipitation des composés du zinc. La détermination du pH de travail a été effectuée par titration par la soude de la solution équimassique à 0.5 g/l en zinc, chrome et arsenic.

Le bichromate de potassium et le nitrate de zinc sont dissous dans la solution d'acide arsénique. De la soude (5 % en volume) et de l'eau déminéralisée sont ajoutées pour obtenir une concentration de 0.5 g/l pour chaque élément étudié et un pH de 4.75. Après mise en contact avec le sol, la valeur du pH évolue jusqu'à 6.5.

II.1.2. Protocole de pollution du sol

Le rapport L/S est de 5. Dans un flacon en verre à bouchon, 400 g de sol sont mis en contact avec 2 l de solution métallique à 0.5g/l en chaque polluant. Les flacons sont agités sur une table d'agitation horizontale pendant 48 h. La solution est laissée décanter pendant une demi-heure. Un prélèvement de 25 ml est effectué sur le surnageant pour le calcul du bilan matière. La suspension est filtrée sur un support muni d'un papier filtre et monté sur une unité de filtration sous vide. Un deuxième prélèvement est effectué sur la solution filtrée. Le gâteau de filtration est décollé du filtre.

L'ensemble des gâteaux de filtration est malaxé et un aliquote est prélevé pour déterminer l'humidité de la pâte obtenue. Le contenu total en métaux est calculé grâce au bilan matière et vérifié par détermination expérimentale du contenu total.

Le sol artificiellement pollué est conservé à 4°C à l'obscurité dans un récipient hermétique pour éviter des modifications structurelles (séchage, activité biologique) durant le temps nécessaire à la mise en œuvre de tous les tests sur sol frais.

II.1.3. Caractérisation du sol pollué frais

II.1.3.a. Humidité

Le taux d'humidité relatif du sol est obtenu grâce à la relation suivante entre la pesée du sol humide et celle du sol sec (après séchage à 105°C).

$$\text{taux d'humidité} = \frac{\text{masse sol humide} - \text{masse sol sec}}{\text{masse sol humide}} * 100$$

On obtient une humidité relative de 23.5 % pour le sol artificiellement pollué frais.

II.1.3.b. pH de l'eau de contact

Le pH de l'eau de contact est mesuré dans la solution obtenue après une mise en contact avec agitation de 24 heures de 4 g de sol pollué frais et de 40 g d'eau déminéralisée. Le pH dans l'eau du sol pollué frais est proche du pH dans l'eau du sol naturel, puisque l'on obtient une valeur de **6.5**.

II.1.3.c. Conditions rédox

Le potentiel d'oxydo-réduction est mesuré dans la solution obtenue après une mise en contact avec agitation de 24 heures de 4 g de sol pollué frais et de 40 g d'eau déminéralisée. Sa valeur est de **286 mV**.

II.1.3.d. Teneurs en polluants

Détermination par bilan matière

L'analyse du filtrat résultant du protocole de pollution du sol permet d'accéder aux concentrations des éléments en solution. L'établissement d'un bilan matière permet de déterminer la quantité d'élément passée de la solution au sol. La connaissance de l'humidité de la pâte obtenue donne accès à la teneur en polluants du sol sec. Pour le sodium, le bilan matière donne seulement la quantité ajoutée et non le contenu total. Il faut ajouter à la valeur du bilan matière le contenu total en sodium du sol naturel.

Analyse du contenu total

Le contenu total est déterminé après mise en solution par fusion alcaline et digestion micro-ondes (APAVE, Lyon).

Comparaison

Teneur (mg/kg sol sec)	Bilan matière	Contenu total
As	1180	1190
Cr	448	235
Na	2300	6840
Zn	1700	1570

Tableau 19 : Teneurs en polluants du sol artificiellement pollué

L'estimation des teneurs en polluants faite par bilan matière semble assez juste. Pour le sodium, le bilan matière ne donne que la quantité de sodium ajoutée, d'où la différence observée. Par la suite, nous considérerons la valeur expérimentale comme valeur du contenu total.

Eau des pores

La caractérisation de la solution contenue dans les pores d'un milieu poreux semble essentielle à la compréhension du processus de relargage. Lorsque le sol est saturé en eau, la solution contenue dans les pores est en équilibre thermodynamique avec les phases solides. Cette solution, appelée

eau des pores, joue un rôle essentiel lors du relargage : les phénomènes de mise en solution des espèces (dissolution, précipitation, échange ionique...) y prennent place avant la diffusion vers la solution de lixiviation. La caractérisation de l'eau des pores est approchée par une mise en équilibre sol - eau déminéralisée avec un rapport liquide - solide le plus faible possible (limite expérimentale). A cet effet, une extraction en batch du sol pollué à l'eau déminéralisée a été effectuée pour différents rapports liquide – solide : $L/S = 0.5$, $L/S = 1$, $L/S = 2$ et $L/S = 10$ et pour un temps de contact de trois jours. La mise en équilibre se fait à température ambiante ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) avec agitation par retournement à 7 tours par minute. Après centrifugation et filtration à $0.22 \mu\text{m}$, les solutions sont analysées par Spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma d'Induction ICP-AES. L'extrapolation des résultats à un rapport L/S équivalent à la proportion d'eau dans le sol pollué permet une estimation des concentrations en polluants de l'eau interstitielle. Le rapport L/S correspondant à la teneur en eau du sol est de 0.3. On prendra pour estimation les valeurs obtenues pour un rapport $L/S = 1$, la mise en œuvre expérimentale du test à $L/S = 0.5$ étant plus discutable.

L/S	As	Cr	Na	Zn
0.5	38	18	860	13
1	74	22	1100	15
2	70	13	630	15
10	42	5,6	160	7,5

Tableau 20 : Estimation des concentrations en polluants de l'eau des pores en mg/l

II.2. Sol artificiellement pollué vieilli

II.2.1. Protocole de vieillissement

Une fraction du sol artificiellement pollué est placée dans un récipient hermétique à l'intérieur d'une enceinte thermostatée (28°C) à hygrométrie contrôlée (atmosphère saturée) pendant quatre mois et demi. Les conditions choisies ont pour objectif d'affranchir notre étude de l'effet du séchage et des variations de température. Ce protocole ne prétend pas reproduire les conditions naturelles de vieillissement, contrairement aux protocoles mettant en œuvre des cycles humidification/séchage et gel/dégel. L'objectif visé est l'appréhension de la migration des polluants dans la microporosité avec le temps.

II.2.2. Caractérisation du sol pollué vieilli

II.2.2.a. Humidité

Le taux d'humidité relatif du sol est obtenu grâce à la relation suivante entre la pesée du sol humide et celle du sol sec (après séchage à 105°C).

$$\text{taux d'humidité} = \frac{\text{masse sol humide} - \text{masse sol sec}}{\text{masse sol humide}} * 100$$

On obtient une humidité relative de **18.1 %** pour le sol artificiellement pollué vieilli (à comparer aux 23,5 % du sol frais). Malgré l'enceinte à hygrométrie contrôlée, un léger séchage du sol a eu lieu durant le vieillissement.

II.2.2.b. pH dans l'eau

Le pH dans l'eau est mesuré après une mise en contact avec agitation pendant 24 heures de 4 g de sol pollué vieilli et de 40 g d'eau déminéralisée. Le pH dans l'eau du sol pollué vieilli est proche du pH dans l'eau du sol naturel, puisque l'on obtient une valeur de **6.9** (sol frais 6.5). On note une légère augmentation du pH dans l'eau à l'issue du protocole de vieillissement.

II.2.2.c. Conditions rédox

Le potentiel d'oxydo-réduction est mesuré après une mise en contact avec agitation de 24 heures de 4 g de sol pollué frais et de 40 g d'eau déminéralisée. Sa valeur est de **377 mV** (286 mV pour le sol frais). Le milieu est devenu plus oxydant au cours du processus de vieillissement.

BONNEAU ET SOUCHIER (1994) soulignent la variation de 60 à 100 mV du potentiel d'oxydo-réduction lorsque le pH augmente d'une unité. Nous constatons le phénomène d'augmentations conjointes du pH et du potentiel rédox au cours du processus de vieillissement. Le sol pollué a donc été le siège de réactions d'oxydo-réduction.

II.3. Méthodes analytiques

II.3.1. Principe

Les solutions sont non acidifiées, mais conservées à 4°C dans l'obscurité pour éviter toute modification du contexte chimique avant analyse par spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma d'Induction ICP-AES. (ICP-AES : Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). Le principe de fonctionnement du spectromètre d'émission atomique est détaillé au chapitre III.

Les analyses par ICP-AES ont été réalisées dans les laboratoires de l'APAVE (Lyon) et du LDA 26 (Drôme).

II.3.2. Limites de quantification et de détection

Les limites de quantification et de détection pour les éléments considérés dans ce chapitre sont :

	Limite de quantification (mg/l)	Limite de détection (mg/l)
As	0.06	0.012
Cr	0.03	0.005
Na	0.01	0.002
Pb	0.05	0.01
Zn	0.005	0.001

Tableau 21 : Limites de quantification et de détection (eau pure) pour l'ICP-AES

II.4. Fiabilité des résultats

II.4.1. Incertitudes sur les mesures

La valeur de concentration fournie par le système d'acquisition de l'ICP-AES résulte de trois déterminations. Le résultat est donné avec l'écart-type en % (généralement inférieur à 1 %), ce qui permet l'appréhension de l'erreur sur la concentration mesurée.

II.4.2. Reproductibilité des tests

Pour chaque test (excepté la colonne de perco – lixiviation), trois essais ont été effectués. Afin d'évaluer la validité des résultats et la reproductibilité des tests, nous avons calculé pour chaque mesure la moyenne et la variance expérimentales des trois essais. La mise en œuvre d'un test d'homogénéité des mesures, le test t , nous a permis de nous prononcer sur la reproductibilité des

essais. Les valeurs semblant aberrantes ont subi le test $r_{\min/\max}$ afin d'écarter ou de conserver la mesure.

Les résultats obtenus sont tous homogènes et significatifs, aucune valeur n'a été écartée à l'issue du test r . Par souci de lisibilité, les barres d'erreurs n'ont pas été représentées sur les graphiques. En revanche, les calculs relatifs aux tests statistiques sont disponibles en annexe.

III. Tests d'extractions en batch

III.1. Méthodes

Des extractions sélectives sont effectuées sur le sol artificiellement pollué (frais et vieilli) pour appréhender la spéciation des éléments dans le sol considéré. Dans un premier temps, le protocole suivi est un protocole séquentiel, c'est-à-dire que les trois solutions d'extraction sont appliquées successivement au même aliquote de sol : les extractions sont alors dites **extractions sélectives séquentielles**. Ensuite, des solutions d'extraction identiques sont utilisées, mais de manière parallèle (une solution pour un aliquote de sol) : les extractions sont alors désignées par le terme **extractions sélectives parallèles**.

III.1.1. Extractions séquentielles

III.1.1.a. Choix du protocole et justification

Le protocole de spéciation, issu des travaux du Bureau Communautaire des Références (URE *et al.*, 1993, QUEVAUVILLER *et al.*, 1997) comporte trois étapes. Le choix de ce protocole plutôt que celui de TESSIER *et al.* (1979) fréquemment utilisé tient à différentes raisons pratiques et théoriques :

- En raison de la diversité des protocoles employés et des limites expérimentales, les résultats des extractions séquentielles s'interprètent en terme d'intensité d'adsorption plutôt qu'en terme de fixation sur des phases spécifiques. Les résultats obtenus définissent une spéciation opérationnelle. Le choix du protocole s'avère donc secondaire, surtout lorsque ces extractions sont effectuées dans un but comparatif.
- La fraction échangeable est celle qui prête le plus à controverses pour la sélectivité vis-à-vis des carbonates. Le rôle des carbonates étant prépondérant dans la fixation des métaux, il nous semble préférable de regrouper la fraction échangeable et la fraction liée aux carbonates afin de ne pas sous estimer cette dernière. La fraction échangeable sera approchée par ailleurs avec une extraction simple au chlorure de calcium.
- Ce protocole en trois étapes sert de base actuellement pour la définition d'un protocole standard européen avec ajout d'une quatrième étape (fraction résiduelle).
- La mise en œuvre expérimentale de ce protocole est l'une des moins lourdes (nombre d'étapes réduit, agitation pendant la nuit).

III.1.1.b. Protocole séquentiel

Etape 1 : Fraction échangeable et acido-soluble

Dans le protocole cité, les deux premières fractions sont confondues en une étape, ce qui permet d'éviter les problèmes de redistribution ou de surestimation après extraction de la fraction échangeable. La fraction extraite peut être assimilée à une fraction facilement extractible, mais il semble plus prudent de parler de fraction extraite par l'acide acétique.

Le réactif utilisé est l'**acide acétique** à une concentration de **0.11 mol.l⁻¹**.

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

Etape 2 : Fraction réductible

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

Etape 3 : Fraction oxydable

Le réactif utilisé est le **peroxyde d'hydrogène 8.8 mol.l⁻¹**, suivi de l'**acétate d'ammonium molaire**, les deux solutions étant ajustées à **pH 2**. Au culot de la fraction précédente sont ajoutés 10 ml de solution de peroxyde d'hydrogène. Le mélange est laissé à température ambiante avec agitation intermittente manuelle pendant 1 heure. La digestion est poursuivie sans couvercle pendant une heure au bain-marie à 90°C pour réduire le volume à quelques ml. Un nouvel aliquote de 10 ml de solution de peroxyde d'hydrogène est introduit dans le tube qui est maintenu ouvert dans le bain marie pendant une heure et jusqu'à ce que le volume soit réduit à quelques ml. Cette première sous-étape permet l'oxydation des fonctions alcools, aldols et carboxyliques de la matière organique et la libération des cations métalliques liés.

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

Tableau récapitulatif

Fraction	Réactifs	Volume (ml)	Temps (h)
F1 + F2 : échangeable + acido-soluble	0.11 mol/l CH ₃ COOH	40	16
F3 : réductible	1 mol/l NH ₂ OH, HCl	40	16
F4 : oxydable	8.8 mol/l H ₂ O ₂	10+10	1+1+1
	1 mol/l NH ₄ OAc	50	16
Total	Fusion alcaline + digestion micro-ondes		

Tableau 22 : Fractions extraites par le protocole d'extractions séquentielles choisi

III.1.1.c. Protocole parallèle

Des extractions sélectives parallèles sont effectuées sur des aliquotes de sol pollué artificiel. Les extractants et modes opératoires restent semblables à ceux des extractions successives, mais chaque extractant est appliqué sur un nouvel aliquote de sol.

Les résultats donnent :

- la fraction extractible par l'acide acétique ;
- la fraction extractible par l'hydrochlorure d'hydroxylamine ;
- la fraction extractible par l'eau oxygénée + acétate d'ammonium.

L'objectif de ces extractions parallèles est d'évaluer l'effet du séquençement sur le rendement de l'extraction et sur l'approche de la spéciation. Cette approche permet de mettre en évidence la non-sélectivité des réactifs, un seul réactif pouvant dissoudre plusieurs phases simultanément. Les réactifs étant de force croissante, le résultat de la dernière étape doit englober ceux des étapes précédentes.

III.1.2. Extractions simples

Trois extractions simples sont appliquées aux sols artificiellement pollués frais et vieilli. L'objectif de ces extractions est de traduire l'intensité de la rétention des polluants dans le sol. 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). Les résultats fournissent une indication de la mobilité des polluants. La spéciation des éléments obtenue avec la procédure d'extractions séquentielles permet d'expliquer cette quantification de la mobilité.

III.1.2.a. Justification des choix

Le **rapport liquide-solide** adopté pour les expériences en batch est égal à **10 ml/g**. Cette valeur représente l'optimum selon l'EPA (1987, cité par YONG *et al.*, 1992). En effet, l'étude en « batch » de l'adsorption ou de la désorption de polluants dans un sol nécessite une dispersion correcte des particules de sol dans la solution. Le choix d'un rapport L/S de 10 couplé à une agitation soignée constituent des conditions favorables.

Les extractants choisis sont **l'eau déminéralisée, le chlorure de calcium et l'EDTA**. Conformément aux travaux de GUPTA (1996), cette approche constitue une méthode d'évaluation du risque de mobilisation, c'est-à-dire que l'on peut définir des fractions de sol pollué en fonction de leur degré de mobilité. Nous avons ajouté l'extraction à l'eau déminéralisée pour mettre en évidence la fraction soluble.

URE (1996) considère l'**EDTA** comme un réactif capable d'extraire les métaux présents dans les phases non liées à la silice, y compris les métaux complexés de manière organique, et susceptible de refléter la **disponibilité du métal à la fois à court terme et à relativement long terme**. GUPTA (1996) préconise une extraction par un mélange d'acétate d'ammonium et d'EDTA acidifié ou par une solution d'EDTA à pH 7 pour prédire la **fraction métallique potentiellement active dans le sol**. L'extraction à l'EDTA à pH 7 avec un ratio L/S de 10 et un temps de contact d'1 heure fait partie de la procédure de référence en analyse des sols pour la détermination de la fraction mobilisable (Bureau Communautaire des Références ; QUEVAUVILLER *et al.*, 1996).

L'EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) a été choisi comme agent chélatant pour sa haute affinité pour une large gamme d'espèces cationiques. L'EDTA est un acide tétraprotonique (H_4Y) qui possède quatre constantes de dissociation (pK_a de 2.00, 2.67, 6.16, 10.26, engendrant respectivement les espèces H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} et Y^{4-}). Au pH choisi de 7, la forme primaire de l'EDTA est la forme HY^{3-} . Pour les valeurs de pH inférieures à 6.16, la forme doublement protonée existe, avec des constantes de stabilité différentes de plusieurs ordres de grandeur. La présence d'EDTA peut augmenter significativement la solubilité des métaux, par formation de complexes métalliques hydrosolubles (GARRABRANTS and KOSSON, 1997).

Le choix du pH de 7.00 ± 0.05 constitue un compromis entre le maximum de solubilité de nombreux anions et l'augmentation de la chélation des cations, ce qui fait de ce type d'extraction une procédure applicable aux espèces formant des oxy-anions (As, Cr, Mn...) comme aux cations (Cd, Pb, Zn...) (GARRABRANTS and KOSSON, 1997).

La solution de **chlorure de calcium** constitue un électrolyte capable d'extraire les métaux présents dans la solution de sol et les formes facilement échangeables. L'utilisation de cations monovalents à la place de Ca^{2+} conduirait nécessairement à des valeurs inférieures, à cause de leur non-compétitivité pour les sites d'adsorption sur la matière organique et d'une compétitivité limitée pour les sites présents à la surface des argiles et des oxydes. Les raisons du choix du chlorure de calcium dans le cadre de notre étude s'inspirent des arguments développés par NOVOZAMSKY *et al.* (1993) et HOUBA *et al.* (1996) :

- La solution de chlorure de calcium a plus ou moins la même concentration en sels que la solution de sol et entraîne une faible modification du pH naturel du sol ;
- Ca^{2+} est le cation dominant du complexe adsorbant dans les sols. La solution de chlorure de calcium est donc plus à même d'extraire d'autres cations adsorbés, sans changements appréciables dans la solution d'équilibre finale, que des solutions contenant d'autres cations ;

- Différentes espèces (nutriments et espèces métalliques) sont mesurées dans une seule solution d'extraction, ce qui permet la comparaison entre les concentrations des divers éléments et facilite l'interprétation ;
- Le cation divalent favorise une bonne coagulation de la suspension, rendant superflu l'usage de fortes concentrations, comme ce serait le cas avec les sels de cations monovalents (Na^+ , NH_4^+) ;
- Les concentrations relativement faibles en sels et particulièrement en chlorures facilitent la détermination finale des concentrations en métaux ;
- La quantité de réactifs et la quantité de déchet engendré par les solutions d'extraction sont minimales, ce qui fait de cette extraction une procédure « propre ».

L'extraction des métaux par le CaCl_2 0.01 M ne peut pas être considérée comme une détermination de toute la fraction adsorbée de manière échangeable, comme c'est le cas pour les nutriments (K, Mg, Na et NH_4). La concentration métallique obtenue dans la suspension sol – solution de chlorure de calcium est contrôlée par la désorption ou la solubilisation des phases minérales. Les processus de solubilisation des métaux et les réactions qui régulent les concentrations dans les extraits sont mal connus. Ainsi l'hypothèse de limitation de l'extraction par saturation de la solution d'extraction est rarement envisagée. LEBOURG *et al.* (1998) ont cependant mis en évidence la saturation de la solution d'extraction par formation de précipités de plomb. En revanche, il est évident que les capacités de chélation et d'échange ionique des réactifs déterminent majoritairement l'extractibilité ou la solubilité des métaux en trace du sol. Comme la concentration en électrolyte reste quasiment constante, les concentrations métalliques reflètent les différences en terme de force de liaison ou de solubilité entre différents sols, ce qui permet de donner une échelle de mobilité. Cette procédure est également souvent employée pour établir des corrélations sol – plante et définir ainsi la fraction biodisponible de la pollution.

III.1.2.b. Protocoles

Extraction au CaCl_2 (adapté depuis NOVOZAMSKI *et al.*, 1993)

Le rapport L/S = 10 est conservé par rapport au protocole de référence, mais la quantité de sol est modifiée pour des raisons pratiques. Un échantillon de 4 g de sol est transféré dans un tube à centrifuger en Téflon de 50 ml dans lequel 40 ml de solution de CaCl_2 à **0.01 mol/l** sont ajoutés. L'ensemble est agité à 10 rotations par minute pendant **2 heures** à 20 °C.

Extraction à l'EDTA (adapté depuis QUEVAUVILLER *et al.* 1996)

La solution d'extraction à 0.05 mol/l en EDTA est préparée en adaptant la procédure du Bureau Communautaire des Références (QUEVAUVILLER *et al.*, 1996) :

14.612 ± 0.005 g d' EDTA acide sont ajoutés à 80 ± 2 ml d'eau déminéralisée et dissous par l'ajout de 13 ± 0.5 ml de solution d'ammoniaque concentrée. L'addition doit être poursuivie jusqu'à ce que tout l'EDTA soit dissous. La solution obtenue est diluée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH 9 dans un container d'1 l. Le pH est ajusté à 7.00 ± 0.05 par ajout d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique puis le volume est ajusté à 1.00 ± 0.01 l.

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

Extraction à l'eau

Le rapport L/S = 10 est identique à celui des autres extractions. Un échantillon de 4 g de sol est transféré dans un tube à centrifuger en Téflon de 50 ml dans lequel 40 ml d'**eau déminéralisée** sont ajoutés. L'ensemble est agité à 10 rotations par minute pendant **24 heures** à 20 °C. Le choix du temps de contact et du rapport L/S est inspiré du *Compliance Test for Granular Material* (CEN TC 292).

III.2. Caractérisation de la pollution : résultats

III.2.1. Spéciation des éléments dans le sol artificiellement pollué

III.2.1.a. Sol frais

Résultats des extractions séquentielles

L'analyse des solutions obtenues après chaque étape d'extraction permet l'évaluation de la quantité de polluant lié à la phase visée. Les graphes présentent :

- la quantité de polluant extraite par chaque étape en mg/kg sol sec (Figure 28);
- le pourcentage de polluant extrait à chaque étape (Figure 27) par rapport au contenu total déterminé expérimentalement.

Etape 1 : Fraction échangeable et acido-soluble

Cette fraction regroupe la fraction hydrosoluble, la partie échangeable et les espèces liées aux carbonates. Notre sol artificiellement pollué étant riche en eau (23.5 %), cette première étape extrait en grande partie les espèces présentes dans la solution interstitielle : 85 % pour l'arsenic, la totalité du sodium ajouté (38 % du contenu total) et 95 % du zinc. Le chrome semble fortement fixé : seuls 36 % sont mobiles dans les conditions de cette étape.

Etape 2 : Fraction réductible

Cette fraction concerne essentiellement l'arsenic (14 %) et le zinc (15 %). La fixation des anions (arsenic) peut se faire par adsorption spécifique (chimisorption) sur les oxydes ou hydroxydes de fer et d'aluminium, les cations (zinc) sont principalement retenus par précipitation sous formes d'hydroxydes (YONG *et al.*, 1992).

Etape 3 : Fraction oxydable

Cette fraction est significative dans le cas du chrome (32 %). L'oxydation du chrome le fait passer de la valence III à la valence VI, donc accroît sa mobilité. Un phénomène de réduction immédiate lors de l'adsorption par la matière organique du Cr(VI) mobile en Cr(III) immobile semble avoir eu lieu. Cette hypothèse explique la forte rétention du chrome mise en évidence par les résultats de la première étape.

Fraction résiduelle

Les résultats du contenu total sont disponibles au paragraphe II.1.3.d. La somme des trois étapes pour chaque élément est comparée au contenu total pour évaluer l'ampleur de la fraction résiduelle, liée de manière irréversible aux phases cristallines de la matrice.

Le bilan est bouclé pour l'arsenic : tout l'arsenic est mobilisé par les extractions séquentielles.

La somme des fractions extraites excède le contenu total expérimental (111 %) pour le zinc, mais égale le contenu estimé par bilan matière.

Le chrome est extrait à 77 %. Il semblerait qu'une partie du chrome soit déjà fixée de manière irréversible dans la matrice, même dans le sol frais.

Le sodium est extrait à 42 % : le sodium ajouté est entièrement mobilisé (38 %), en plus d'une faible fraction du sodium naturel.

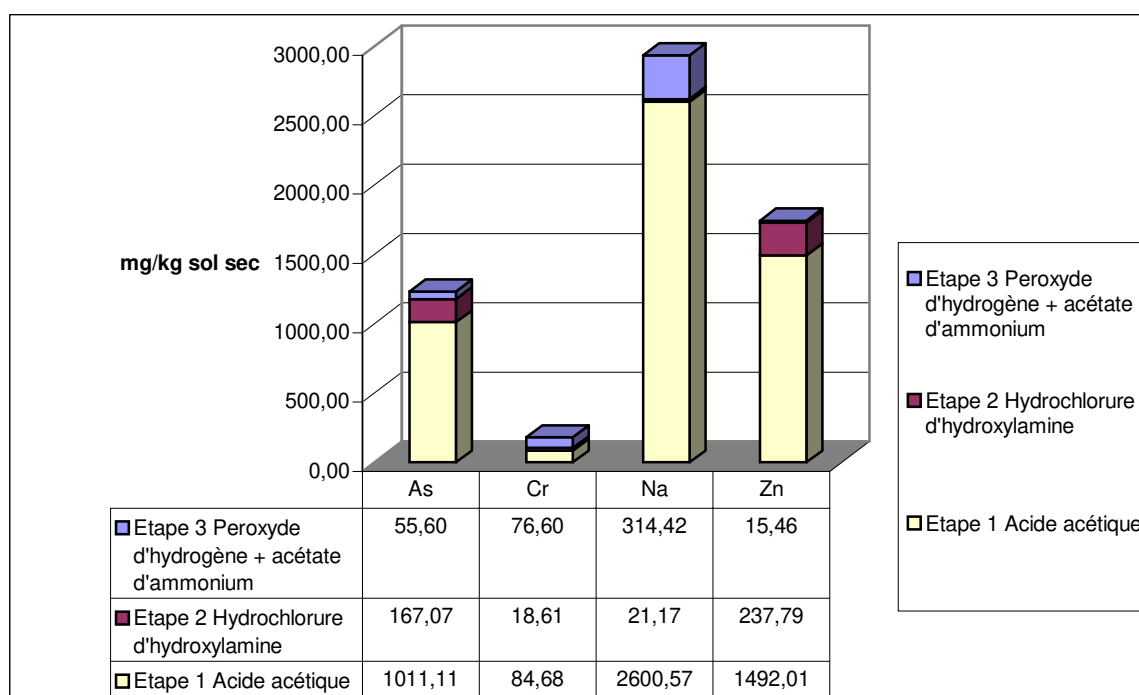


Figure 26 : Extractions séquentielles sur sol artificiellement pollué frais : masses de polluants extraits par kg de sol sec

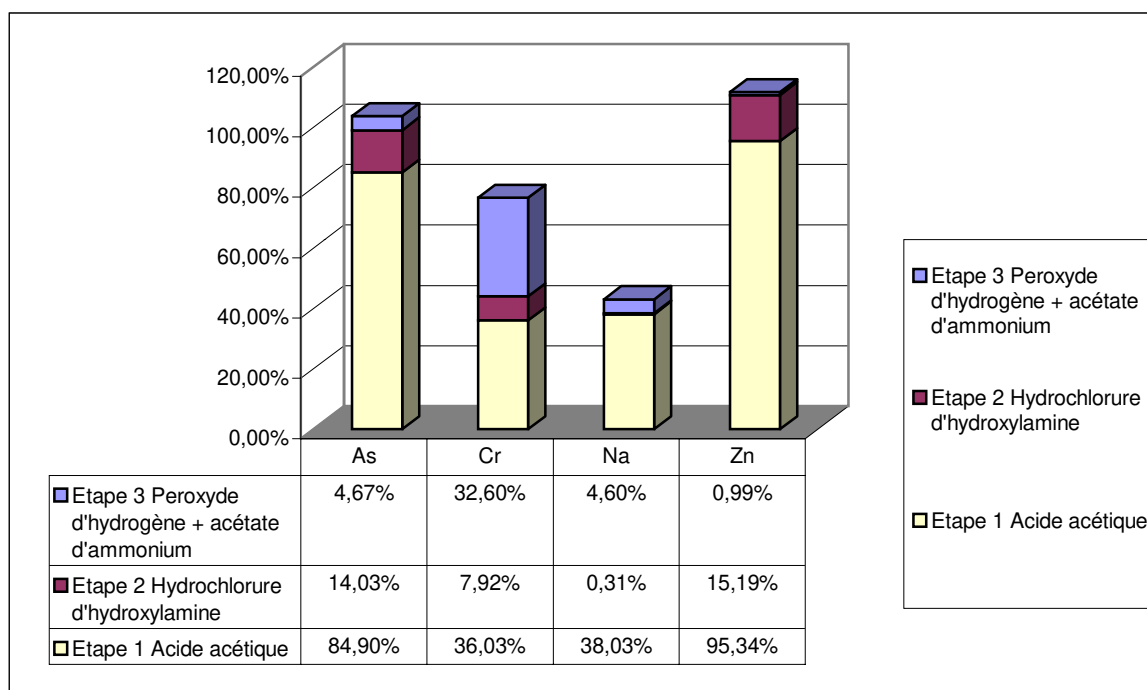


Figure 27: Extractions sélectives séquentielles sur le sol artificiellement pollué frais : pourcentages de polluants extraits

Résultats des extractions parallèles : mise en évidence du phénomène de réadsorption

La comparaison entre les extractions parallèles et les extractions séquentielles montre les limites du protocole d'extractions parallèles. Les quantités extraites dans les deux dernières fractions sans séquençement sont en effet surestimées. Dans le cas du chrome et du sodium, une correction est possible si on admet que l'acide acétique extrait majoritairement la fraction soluble et que les deux autres réactifs extraient la fraction soluble en sus de la fraction visée. En ôtant la partie soluble aux quantités extraites dans les fractions 2 et 3 du protocole non séquentiel, on retrouve globalement les résultats des extractions séquentielles.

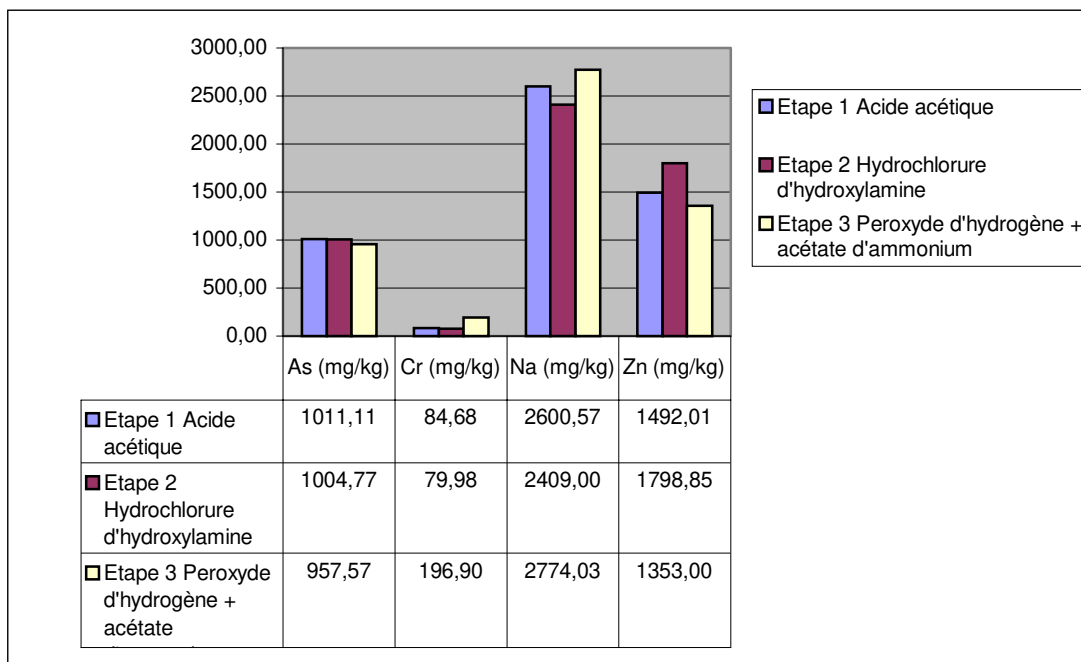


Figure 28 : Extractions parallèles sur sol artificiellement pollué frais : teneurs en polluants extraits en mg/kg sol sec

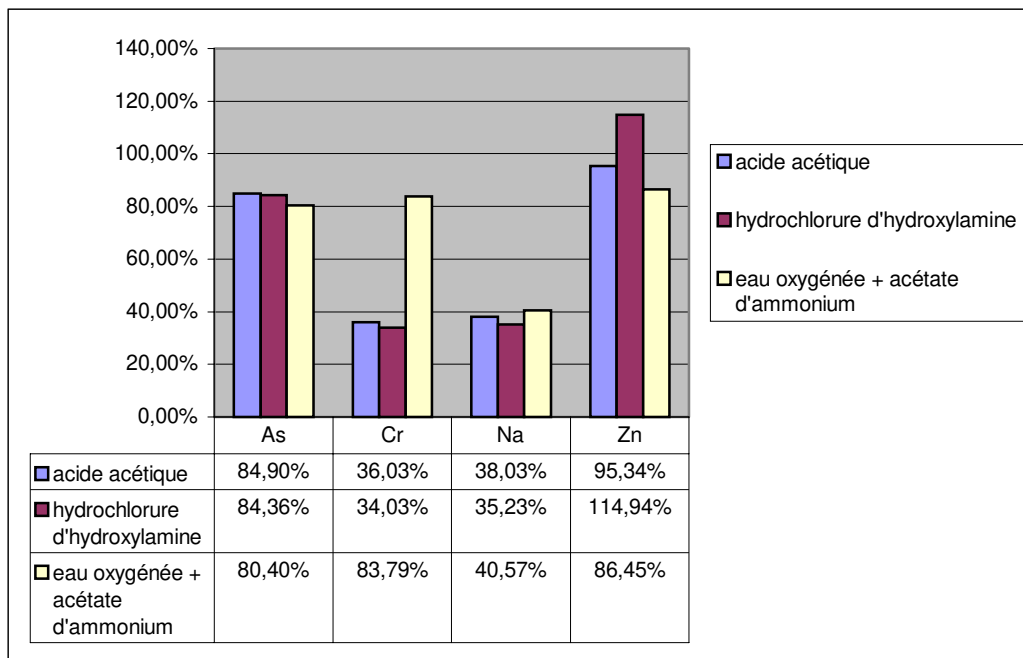


Figure 29 : : Extractions parallèles sur sol artificiellement pollué frais : pourcentages de polluants extraits

Les extractions sélectives parallèles apparaissent donc d'un intérêt limité, notamment dans le cas des extractants forts (hydrochlorure d'hydroxylamine par exemple). En effet, la non sélectivité des extractants entraîne une mise en solution des fractions fortement mobiles en sus des fractions visées. D'autre part, l'utilisation des réactifs de manière séquentielle diffère des extractions partielles uniques, car le contexte chimique peut être modifié par une étape : certains composants qui adsorbent des éléments traces ou modifieraient la chimie de la solution (augmentation du pH par exemple) pendant une extraction donnée peuvent avoir disparu aux étapes précédentes (TESSIER *et al.* 1989).

En conclusion, les extractions parallèles n'apportent pas d'information sur la spéciation des éléments contrairement aux extractions sélectives séquentielles. Les extractions parallèles peuvent être rapprochées des extractions simples qui donnent un résultat en terme d'intensité de rétention. Elles n'offrent donc aucun intérêt supplémentaire dans le cadre de notre étude.

III.2.1.b. Sol vieilli

Seules les extractions sélectives séquentielles sont appliquées au sol artificiellement pollué vieilli, l'inutilité des extractions parallèles ayant été démontrée antérieurement. La comparaison des résultats obtenus sur sol frais et sur sol vieilli permet de mettre en évidence une évolution de la pollution au cours du temps, qui se traduit par une répartition modifiée des différentes fractions.

Etape 1 : Fraction échangeable et acido-soluble

Après vieillissement du sol pollué, la fraction échangeable et acido-soluble ne concerne plus que 70 % de l'arsenic, 5 % du chrome, 30 % du sodium et 75 % du zinc.

Ce phénomène est dû à des cinétiques plus lentes qui ont favorisé la rétention des polluants. La fraction facilement mobile se trouve donc diminuée.

Etape 2 : Fraction réductible

Pour tous les polluants, on observe une très légère diminution de la fraction extraite à cette étape (de 1 à 3 %). La rétention plus forte observée peut être due à une co-précipitation de surface qui conduit à une rétention plus forte que la chimisorption.

Etape 3 : Fraction oxydable

Concernant l'arsenic, la diminution de la fraction extraite à la troisième étape est nette, mais le test sur sol frais surévalue visiblement cette fraction. On admet donc que l'arsenic et le sodium sont absents de la phase liée à la matière organique.

Pour le zinc, la diminution est faible (1 %). En raison des faibles pourcentages observés, on admet également l'absence de fixation du zinc sur la matière organique.

Le chrome se comporte de manière tout à fait différente : la diminution de la fraction facilement désorbable (-31 %) est compensée par l'augmentation de la fraction liée à la matière organique (+ 41%). Le chrome de la solution interstitielle s'est fixé sur la matière organique au cours du temps.

Des réactions d'oxydo-réduction mettant en jeu les acides humiques ont permis la réduction du Cr(VI) en Cr(III), puis sa chélation avec les acides organiques, d'où la forte rétention observée (cf. résultats des extractions simples).

Fraction résiduelle

Les résultats du contenu total sont disponibles au paragraphe II.1.3.d. Les teneurs extraites diminuent pour l'arsenic et le zinc (respectivement 82 et 89 %), faisant apparaître une fraction résiduelle qui n'existait pas dans le sol frais. Pour le sodium, la quantité mobilisable par la procédure d'extractions séquentielles baisse également légèrement (-10 %).

La fraction résiduelle du chrome reste sensiblement la même (20%).

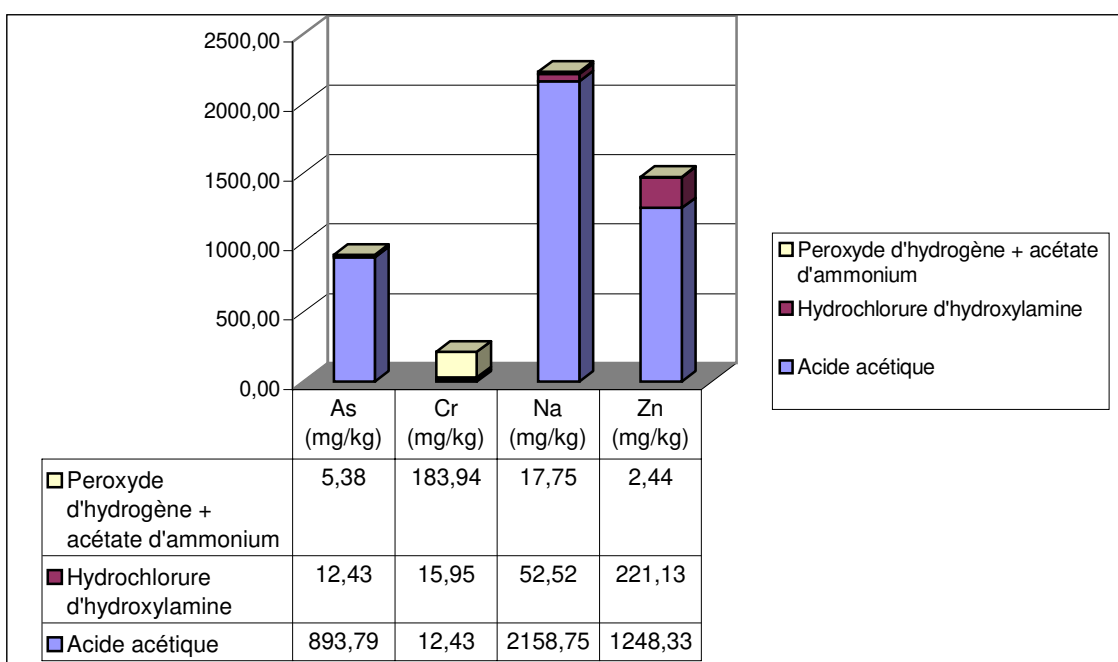


Figure 30 : Extractions séquentielles sur sol artificiellement pollué vieilli : teneurs en polluants extraits (mg/kg sol sec)

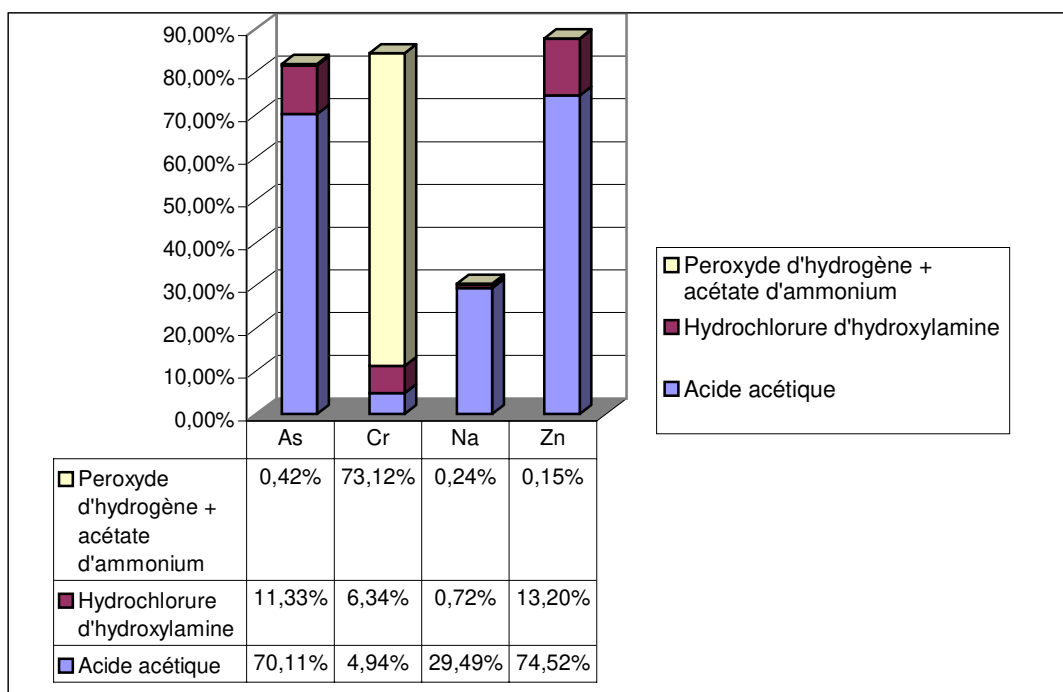


Figure 31 : Extractions séquentielles sur sol artificiellement pollué vieilli : pourcentages de polluants extraits

Dans le cadre de notre étude, les extractions séquentielles apparaissent comme un outil de compréhension des phénomènes. En effet, la confrontation des résultats obtenus sur sol frais et sur sol vieilli permet de mettre en évidence des mécanismes d'immobilisation de cinétique plus lente, comme la fixation du chrome sur la matière organique, ce qui permettra par la suite d'éclairer les résultats des autres tests.

D'autre part l'interprétation des résultats en termes d'intensité de la rétention est possible, les réactifs utilisés dans le protocole séquentiel sont de force croissante : la fraction extraite par l'acide acétique constitue une fraction facilement extractible en conditions ménagées, tandis que les fractions extraites par l'hydrochlorure d'hydroxylamine et la séquence eau oxygénée - acétate d'ammonium nécessitent des conditions d'oxydo-réduction et des pH nettement plus agressifs. Qualitativement, la fixation des éléments sur la matière organique et les (hydr)oxydes métalliques conditionne une rétention plus forte, donc une mobilité réduite.

Le test d'extractions séquentielles a été mis en œuvre pour déterminer des fractions de la pollution en fonction du support de rétention supposé et de l'intensité de cette rétention. Cependant, en raison des nombreux protocoles utilisés et des limites intrinsèques du test (réadsorption, influence du contexte chimique...), il est difficile de définir une véritable spéciation des éléments. En outre, la comparaison des résultats ne peut s'effectuer que pour un seul et même protocole, ce qui rend les comparaisons inter-laboratoires quasiment impossibles en l'absence de protocoles standardisés. Il semble plus judicieux d'interpréter les résultats en terme de « **spéciation opérationnelle** » **en fonction d'un protocole donné** et d'utiliser les extractions séquentielles comme un **outil de compréhension des mécanismes**.

III.2.2. Fractions soluble, mobile et mobilisable

Afin de permettre une quantification de la mobilité, des tests d'extractions simples sont appliqués au sol artificiellement pollué. L'objectif visé est l'obtention d'une **échelle de mobilité** par rapport au contenu total du sol pollué, c'est-à-dire la détermination des fractions soluble, mobile et mobilisable.

La *fraction soluble* est la fraction dissoute obtenue par la mise en équilibre avec agitation d'une suspension sol / eau déminéralisée. Elle constitue parfois la première étape d'un processus d'extractions séquentielles pour définir une fraction extrêmement mobile ou adsorbée de manière non spécifique. La détermination de cette fraction précède ainsi souvent l'extraction des formes échangeables ou adsorbées de manière spécifique (BECKETT, 1989).

La *fraction mobile* est définie par GUPTA (1996) comme une fraction active qui s'apparente à la fraction biodisponible et facilement lixiviable. Cette fraction est extraite par des solutions salines non tamponnées (NaNO_3 , CaCl_2 ...).

La *fraction mobilisable* regroupe la partie active de la pollution (fraction mobile) et une partie potentiellement active. La fraction mobilisable désigne donc une fraction potentiellement biodisponible ou potentiellement lixiviable et est souvent mesurée par une extraction avec un agent complexant (GUPTA, 1996).

Le contenu total s'apparente donc à la fraction potentiellement active (mobilisable) ajoutée à la fraction non active de la pollution.

Les résultats des extractions simples sur le sol frais et sur le sol vieilli fournissent une estimation quantitative de la mobilité des polluants dans le sol, sans faire intervenir le facteur temps et sont commentés à la lueur des données qualitatives fournies par le test d'extractions séquentielles.

Les deux sols (frais et vieilli) sont comparés afin de mettre en évidence l'évolution de la pollution en terme de mobilité. Les graphiques ci-dessous présentent les pourcentages de polluants extraits (par rapport aux contenus totaux), puis, élément par élément, la quantité extraite en mg/kg de sol sec pour le sol frais et le sol vieilli.

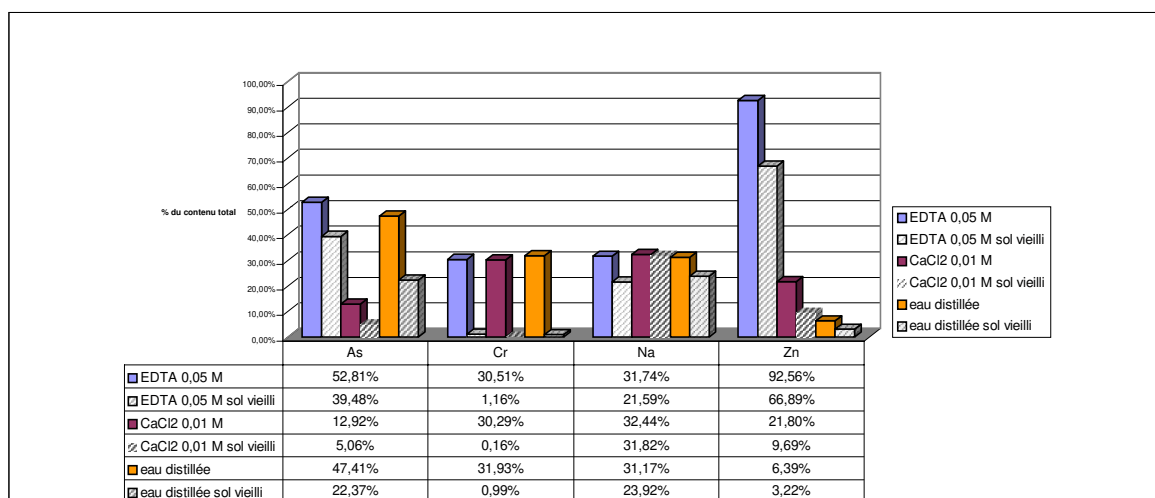


Figure 32 : Comparaison des résultats des extractions simples effectuées sur le sol artificiellement pollué frais puis vieilli : pourcentages extraits

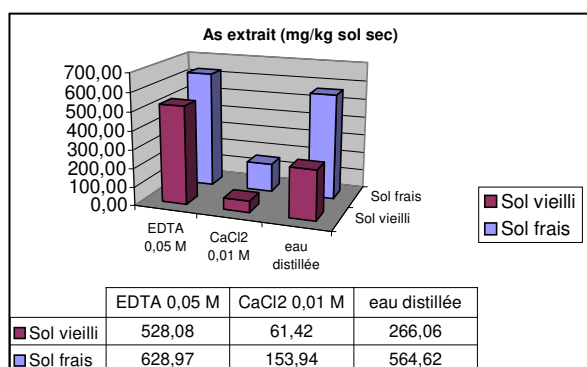


Figure 33 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (arsenic)

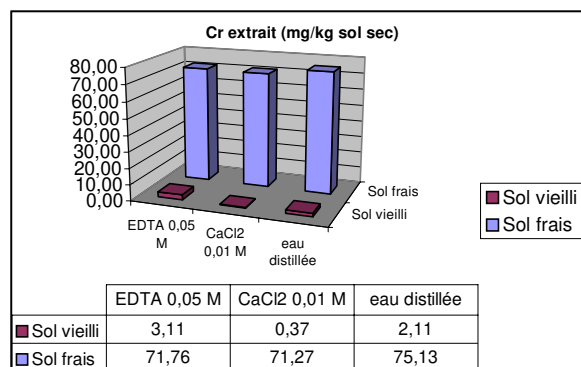


Figure 34 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (chrome)

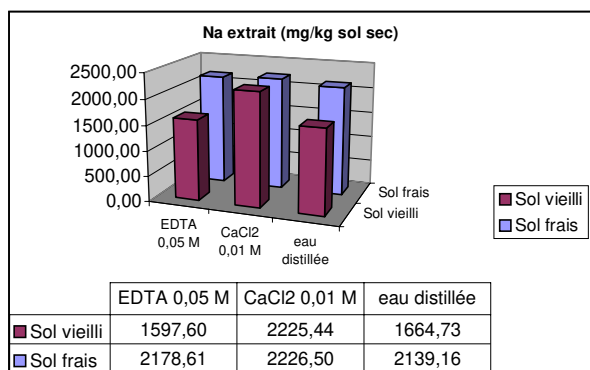


Figure 35 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (sodium)

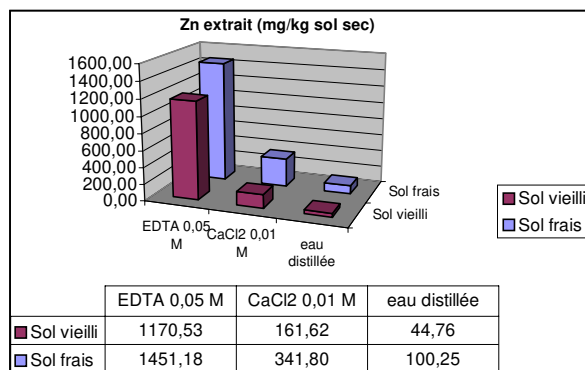


Figure 36 : Résultats des extractions simples sur sol artificiellement pollué (zinc)

Les pourcentages rapportés ci-dessous représentent la quantité de polluant extrait rapportée au contenu total expérimental.

III.2.2.a. Fraction soluble : extraction à l'eau déminéralisée

L'extraction à l'eau dissout la fraction soluble, soit environ 47 % de l'arsenic, 32 % du chrome, 31 % du sodium et 6 % du zinc. Il convient de remarquer l'importante fraction fixée de manière non spécifique en ce qui concerne l'arsenic et le chrome dans le sol frais. Le sodium extrait représente le sodium exogène (environ 2200 mg/kg sol sec). La fraction de zinc mobilisé par l'eau distillée est faible, le zinc semble adsorbé de manière spécifique.

Dans le sol vieilli, la fraction soluble ne représente plus que 22 % de l'arsenic, 1 % du chrome, 24 % du sodium et 3 % du zinc.

III.2.2.b. Fraction mobile : extraction au chlorure de calcium

La solution de CaCl₂ 0.01 M reproduit la composition de la solution de sol en termes de force ionique et de pH. L'extraction au CaCl₂ permet donc de mettre en évidence la fraction fortement mobile en conditions naturelles.

Arsenic : La différence notable entre l'extraction à l'eau et l'extraction au CaCl₂ (respectivement 47% et 13 %) peut s'expliquer dans un premier temps par la différence de pH et de force ionique des solutions. En effet, l'eau présente une force ionique différente de la solution de sol, ce qui entraîne une déstabilisation de la structure du sol, notamment des colloïdes. Alors que les colloïdes sont stabilisés par le chlorure de calcium, ils sont en revanche entraînés par l'eau, mobilisant ainsi l'arsenic retenu sur ces particules. D'autre part, le pH obtenu à l'issue du test au CaCl₂ est de 5.5 tandis qu'il s'approche de la neutralité pour l'extraction à l'eau (6.5), d'où une solubilisation accrue des anions comme l'arsenic. Cependant l'explication la plus plausible est suggérée par les **temps de contact** différents. L'extraction au chlorure de calcium se fait en 2 heures, tandis que l'extraction à l'eau déminéralisée dure 24 heures. Il semblerait que la mise en équilibre de l'arsenic nécessite un temps plus long que pour les autres éléments.

Après vieillissement, on observe une nette diminution de la fraction soluble (22 %) et de la fraction fortement mobile (5 %). La mobilité de l'arsenic a fortement diminué. Les phénomènes mis en jeu sont caractérisés par des cinétiques plus lentes, de précipitation ou d'incorporation dans des phases cristallines.

Chrome : le chlorure de calcium extrait environ 32 % du chrome total. La fraction mobile s'apparente vraisemblablement à la fraction soluble (solution interstitielle), ce qui est confirmé par l'extraction à l'eau (32%) dans le cas du sol frais. Cette fraction disparaît totalement lors de l'extraction sur sol vieilli (moins d'1 %). Le sol ne contient plus de chrome mobile, ce dernier ayant été immobilisé par réduction en Cr(III), puis complexé avec la matière organique, comme le montrent les résultats des extractions séquentielles.

Zinc : le chlorure de calcium extrait 22 % du zinc total dans le sol frais. La fraction échangeable est libérée par échange cationique entre Zn^{2+} et Ca^{2+} . La fraction soluble (6%) est donnée par l'extraction à l'eau déminéralisée. Après vieillissement, la fraction échangeable est réduite à 9 %, tandis que la fraction soluble ne représente plus que 3 %.

La rétention du zinc après vieillissement est vraisemblablement contrôlée par des mécanismes de co-précipitation de surface, soit par incorporation du cation dans la maille cristalline des carbonates (BOURG, 1988), soit par fixation sur les (hydr)oxydes métalliques (PLASSARD, 1999). Cette dernière se produit à un pH inférieur de 0.5 à 2 unités à celui de la précipitation des hydroxydes en solution. Dans les deux cas, la co-précipitation conduit à une liaison plus stable que la chimisorption et met en jeu des cinétiques plus lentes.

Sodium : le chlorure de calcium et l'eau déminéralisée extraient environ 32 % du sodium, ce qui correspond quasiment à la totalité du sodium ajouté. La fraction soluble diminue légèrement avec le vieillissement, tandis que la fraction échangeable est peu affectée. Il semble vraisemblable qu'une faible fraction du sodium se soit fixée par échange cationique.

III.2.2.c. Fraction mobilisable : extraction à l'EDTA

L'EDTA permet l'appréhension de la fraction mobilisable, qui peut être considérée comme une fraction maximale extractible. Pour l'extraction du sodium, il a été tenu compte du sodium présent initialement dans la solution d'EDTA en effectuant un échantillon blanc sans sol.

Arsenic : les fractions extraites par l'EDTA sont respectivement de 53 et 40 % pour le sol frais et le sol vieilli. Cette diminution (-13 %) va de pair avec celle de la fraction soluble (-26 %) et celle de la fraction mobile (- 8 %). Dans le sol frais, fraction mobilisable et fraction soluble sont du même ordre de grandeur alors que dans le sol vieilli, la fraction mobilisable est bien plus importante. L'extraction se fait vraisemblablement par échange de ligand. A la lecture des résultats des extractions précédentes, il est légitime de penser que le résultat de l'extraction à l'EDTA peut être sous-évalué à cause d'un temps de contact trop faible. Cette hypothèse devra être mise à l'épreuve par les résultats des autres tests.

Chrome : l'EDTA semble sans effet sur le relargage du chrome. Dans le sol frais, seuls 30 % sont extraits (qui correspondent à l'extraction de la fraction soluble). Pour le sol vieilli, le pourcentage tombe à 1 %. La faible quantité de chrome extraite par l'EDTA est conforme aux données de la

littérature (FLEMMING *et al.*, 1990). Le relargage du chrome semble nécessiter des conditions plus agressives, ou, comme l'arsenic, des temps de contact plus longs.

Zinc : Le zinc est extrait à 93 % pour le sol frais et à 67 % pour le sol vieilli. Le zinc semble être en partie fixé selon un mécanisme de co-précipitation dans le sol vieilli, ce qui pourrait expliquer la diminution observée. En effet, les cations chimisorbés sont extraits par une solution d'EDTA tandis que les cations co-précipités ne sont pas affectés (KARTHIKEYAN *et al.*, 1997 cité par PLASSARD, 1999).

Sodium : La fraction extraite par l'EDTA est assimilable à la fraction soluble dans les deux cas.

IV. Tests de comportement à long terme : mise en évidence de la dynamique de relargage

Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre un test classique de perco-lixivation en colonne noyée. Ce type de tests fait partie des tests intégraux fréquemment utilisés afin de permettre une description adéquate du scénario. Dans un second temps, nous avons essayé de simplifier les conditions opératoires en utilisant le test du lit granulaire compacté, qui permet une utilisation du sol brut sans traitement ni calibrages préliminaires. L'objectif de cette partie est de montrer l'utilisation possible de ce test pour mettre en évidence la cinétique de relargage.

IV.1. Test de perco-lixiviation en colonne noyée

IV.1.1. Protocole

Les colonnes peuvent être utilisées afin de fixer les polluants sur le sol (pollution) ou pour les « désorber » (lixiviation). Notre objectif étant d'étudier la mobilisation potentielle des métaux contenus dans un sol pollué, nous utiliserons la deuxième fonction sur le sol artificiellement pollué. Lors d'un test de perco-lixiviation, le sol préalablement pollué, subit une percolation continue de solutions susceptibles de resolubiliser les cations métalliques afin de déterminer la stabilité de la fixation (KEDZIOREK *et al.*, 1998).

IV.1.1.a. Préparation du sol

Plusieurs essais préliminaires ont permis d'établir l'humidité optimale du sol pour favoriser un remplissage homogène. En effet, le sol artificiellement pollué a une humidité de 23.5 %, qui entraîne une faible perméabilité par gonflement des argiles. D'autre part le remplissage de la colonne avec la pâte ainsi constituée est peu homogène. Des lames d'air se forment et exercent une forte pression sur les pistons. Le sol a donc été préalablement séché à 40° C pendant 5 heures : l'humidité résiduelle est alors réduite à 18.3 %. Les agrégats de sols sont cassés au mortier, puis le sol est introduit dans la colonne et légèrement tassé avec un outil plat pour obtenir une hauteur de 8.5 cm.

IV.1.1.b. Description de la colonne

Un paramètre important est le diamètre de la colonne qui détermine la section : les conditions optimales pour un test en colonne sont généralement obtenues pour un diamètre au moins 10 fois supérieur au diamètre des particules. Dans notre cas, le sol ayant été tamisé à 2 mm, le diamètre minimal de la colonne est de 20 mm. Nous avons donc choisi une colonne de **diamètre interne 26 mm**, ce qui donne une section de 5.3 cm². La hauteur de la colonne étant de 8.5 cm, le volume total occupé par le milieu poreux représente **45.05 cm³**.

Le volume des vides joue un rôle prépondérant dans la description des écoulements en milieu poreux. Il correspond au volume des pores remplis d'eau ou d'air dans lesquels s'effectuent les écoulements. Sa détermination s'effectue par pesée du sol à sec puis à saturation. La différence de masse permet alors de connaître la masse d'eau saturante et le volume des vides (PLASSARD, 1999). Dans nos conditions de remplissage, la teneur en eau à saturation est de 34.4 % (masse de sol saturé = 72.92 g). La masse de sol introduite correspond à une masse de sol sec de 47.8 g, d'où un **volume poral V_p de 25.1 cm³** et une porosité $\epsilon = 0.55$.

La masse volumique sèche apparente dépend du tassement du sol dans la colonne. Elle se calcule en faisant le rapport de la masse sèche de sol sur le volume occupé par le milieu poreux dans la colonne, soit une **masse volumique sèche apparente de 1060 kg/m³**.

IV.1.1.c. Choix de la solution éluante

Une solution de chlorure de calcium de concentration 0.01 M a été choisie comme éluant au vu de l'étude bibliographique (BAYARD, 1997) afin d'éviter la dispersion des colloïdes et le colmatage des filtres. La force ionique de la solution ainsi constituée se rapproche de la gamme rencontrée dans la réalité ($I=0.03$ M). Le débit en entrée est régulé par une pompe péristaltique ISMALTECH. La valeur du débit doit être suffisamment forte pour ne pas avoir des temps d'éluion trop longs, mais doit perturber le moins possible la structure du sol. Le débit choisi pour notre expérience est de **53.4 ml/h**.

IV.1.1.d. Durée de la percolation

A chaque prélèvement, la totalité de la solution percolée est recueillie, puis mélangée. Le volume percolé pendant l'intervalle de temps est noté, les paramètres physico-chimiques sont mesurés, puis un échantillon est prélevé et filtré pour analyse à l'ICP-AES. La circulation de la solution de chlorure de calcium est maintenue pendant 224 heures jusqu'à ce que les paramètres de conductivité, pH et potentiel rédox soient stables. Le volume de solution percolée correspond à 9.06 l, soit un rapport **V/V_p final de 361**.

IV.1.2. Dynamique de relargage

IV.1.2.a. Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats

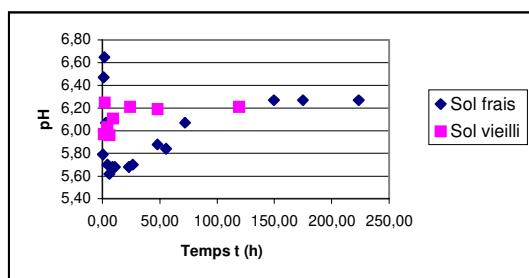


Figure 37 : Evolution du pH des lixiviats – Percolation de CaCl_2 0.01 M

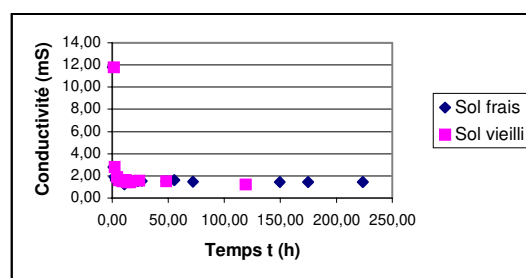


Figure 38 : Evolution de la conductivité des lixiviats – Percolation de CaCl_2 0.01 M

Nous avons poursuivi la percolation jusqu'à la stabilisation des paramètres physico-chimiques, soit, pour le sol frais et pour le sol vieilli respectivement, un pH de 6.27 et 6.21 et une conductivité de 1.45 mS et 1.38 mS.

IV.1.2.b. Comportement à la lixiviation des différents éléments

Les résultats de la perco-lixiviation sont reportés en exprimant les quantités d'éléments relarguées en mg/kg de sol sec en fonction du rapport liquide – solide (L/S en ml solution/g sol sec). Cette représentation présente l'avantage de permettre une comparaison directe avec d'autres tests quelle que soit la quantité de sol utilisée. Nous avons représenté dans un premier temps l'évolution comparée des teneurs extraites pour le sol frais, puis pour le sol vieilli. Ensuite, pour chaque élément, nous avons comparé les résultats du test en colonne sur sol frais et sur sol vieilli.

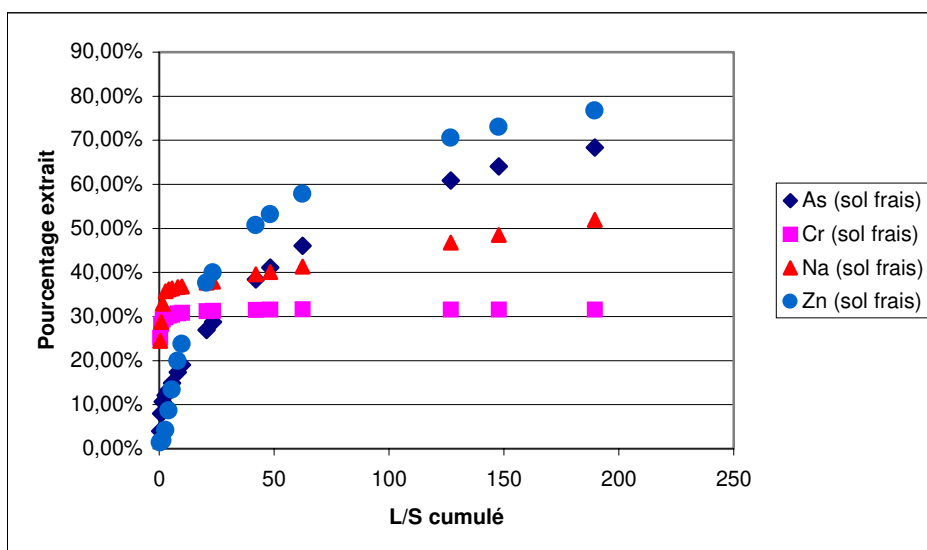


Figure 39 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué frais : pourcentages de polluants lixiviés (% du contenu total)

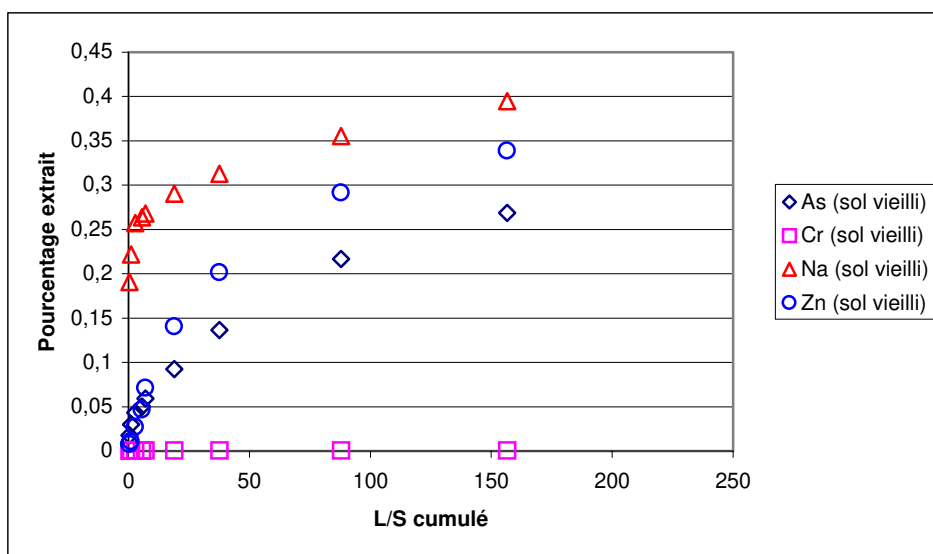


Figure 40 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué vieilli : pourcentages de polluants lixiviés (% du contenu total)

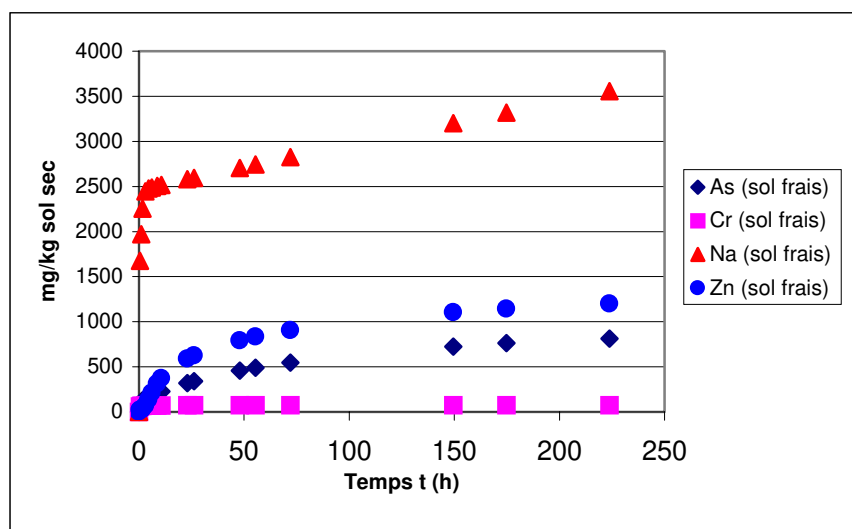


Figure 41 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué frais : teneurs lixiviées (mg/kg sol sec)

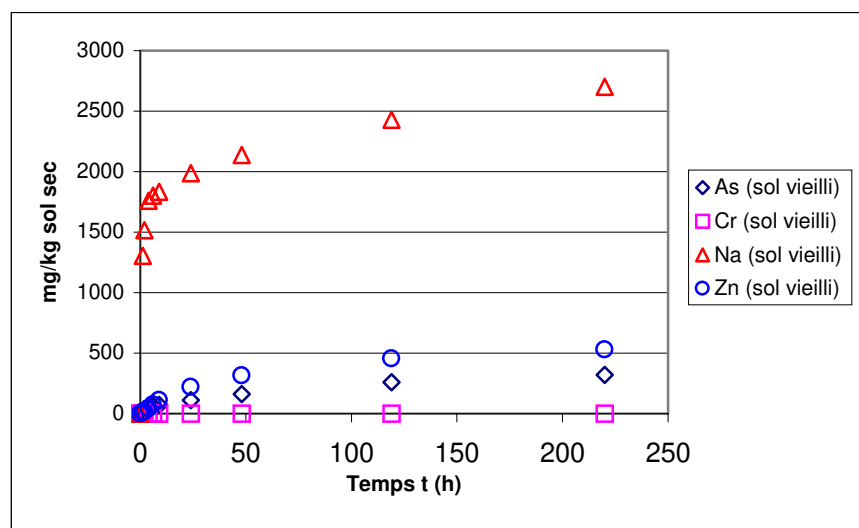


Figure 42 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué vieilli : teneurs lixiviées (mg/kg sol sec)

Malgré la stabilité des paramètres physico-chimiques (pH, Eh et conductivité), l'état stationnaire ne semble pas encore atteint au bout de 220 heures de lixiviation sauf pour le chrome. Le sodium semble se stabiliser, puis le relargage reprend vers 60 heures de lixiviation ($L/S = 50$). La première partie du relargage semble contrôlée par la dissolution du sodium ajouté (respectivement 38 et 30 % du contenu total pour le sol frais et le sol vieilli). Dans un deuxième temps, le sodium présent dans le sol à l'état naturel se dissout, avec une cinétique plus lente.

Il convient également de remarquer la similarité des courbes de relargage du zinc et de l'arsenic, surtout au bout de plusieurs heures de lixiviation. Une partie de l'arsenic pourrait être retenu sous forme d'arséniate de zinc, d'où cette mobilisation simultanée des deux éléments par dissolution du précipité.

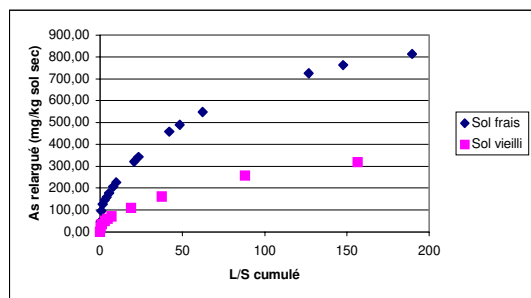


Figure 43 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : arsenic lixivié (mg/kg sol sec)

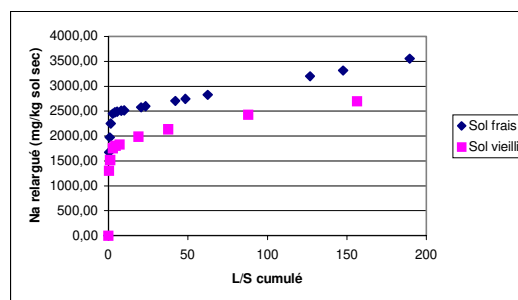


Figure 45 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : sodium lixivié (mg/kg sol sec)

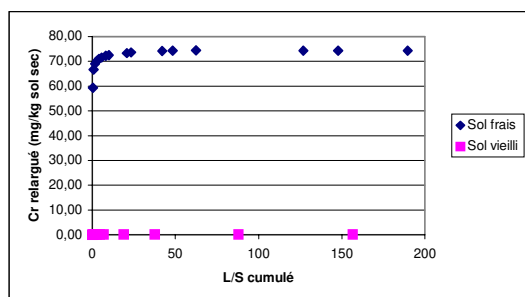


Figure 44 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : chrome lixivié (mg/kg sol sec)

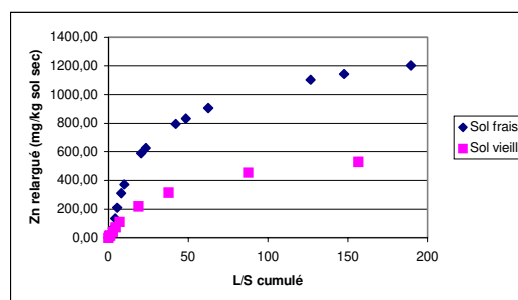


Figure 46 : Test en colonne sur sol artificiellement pollué : zinc lixivié (mg/kg sol sec)

La représentation des teneurs extraites en fonction du rapport liquide – solide permet de comparer les valeurs obtenues aux résultats des extractions en batch. Le tableau ci-dessous compare les résultats obtenus par les deux tests (batch et colonne) mettant en œuvre la même solution de chlorure de calcium centimolaire :

Mg/kg sol sec	L/S = 10	Colonne	Batch CaCl ₂
As	Sol frais	254	154
	Sol vieilli	90	61
Cr	Sol frais	72	71
	Sol vieilli	0.2	0.4
Na	Sol frais	2500	2226
	Sol vieilli	1910	2225
Zn	Sol frais	436	342
	Sol vieilli	166	162

Tableau 23 : Comparaison des teneurs extraites en batch et en colonne pour le même rapport L/S=10

La relation entre les deux tests est relativement bonne, surtout lorsque la cinétique de relargage est rapide (cas du chrome et du sodium). Contrairement au test d'extraction (temps de contact 2 h), le test en colonne permet la mise en place de cinétiques plus lentes : ainsi les teneurs en arsenic obtenues par percolation excèdent les valeurs obtenues en batch.

Nous avons également comparé les résultats à l'issue du test en colonne et les résultats de l'extraction à l'EDTA. La fraction extraite par l'EDTA est censée représenter la partie mobilisable de la pollution. Les valeurs obtenues avec le test en colonne ne devraient donc pas dépasser la fraction extraite par l'EDTA, sauf si des effets cinétiques sont envisagés. Le tableau ci-dessous présente les quantités extraites en colonne pour la durée correspondant à un rapport L/S de 10, les quantités totales extraites en colonne et la fraction mobilisable déterminée par le test à l'EDTA.

Mg/kg sol sec		Colonne L/S = 10	Colonne L/S final	Batch EDTA L/S = 10
As	Sol frais	254	814	630
	Sol vieilli	90	320	528
Cr	Sol frais	72	73	72
	Sol vieilli	0.2	0.18	3
Na	Sol frais	2500	3555	2180
	Sol vieilli	1910	2700	1598
Zn	Sol frais	436	1201	1451
	Sol vieilli	166	530	1170

Tableau 24 : Comparaison des teneurs extraites par l'EDTA et des teneurs extraites lors du test en colonne

Les quantités extraites en colonne au rapport L/S de 10 sont inférieures à la fraction mobilisable, excepté pour le sodium.

Les quantités totales extraites en colonne sont beaucoup plus importantes.

La quantité de **sodium** extrait en colonne dépasse la fraction mobilisable. Le cas du sodium a été examiné précédemment, les quantités relarguées s'approchent du contenu total en sodium et la fraction extraite supplémentaire provient vraisemblablement du sodium présent dans le sol naturel. La mise en place du test en colonne déstructure le sol, ce qui peut favoriser le relargage de phases fortement fixées. D'autre part, l'emploi de l'EDTA pour extraire le sodium est contesté à cause de la présence de sodium dans la solution d'extraction.

Le **chrome** lixivié correspond exactement au chrome mobilisable dans le cas du sol frais. Les concentrations de chrome dans les lixiviats issus du sol vieilli sont en revanche inférieures au seuil de détection. Le chrome a été immobilisé au cours du vieillissement.

Les quantités extraites pour le **zinc** se situent au-dessous de la fraction mobilisable, car l'équilibre n'est pas encore atteint. Il convient de remarquer la plus forte rétention du zinc dans le sol vieilli : la teneur extraite au bout de 220 heures chute de 56 %, tandis que la fraction mobilisable ne diminue que de 20 %.

L'**arsenic** exhibe un comportement différent des autres éléments : dans le sol frais la quantité extraite en colonne est supérieure à la fraction mobilisable. Ce phénomène est d'autant plus significatif que le pH des lixiviats de colonne est inférieur à la neutralité (autour de 6) contrairement à celui de la solution tamponnée d'EDTA (pH 7), ce qui devrait entraîner une solubilité moindre. En

outre, à l'issue du test en colonne, il semble que l'état stationnaire ne soit pas atteint pour l'arsenic, la fraction lixiviable n'est donc pas épuisée. Le dépassement de la fraction « mobilisable » par le résultat du test en colonne pour l'arsenic provient vraisemblablement du faible temps de contact (1 h) de l'extraction à l'EDTA. Il semblerait en effet que la mise en équilibre de l'arsenic nécessite un temps plus long (cf. extractions simples III.2.2). L'hypothèse de la sous-évaluation de la fraction mobilisable de l'arsenic peut être avancée. Le facteur limitant serait donc le temps de contact, insuffisant pour solubiliser tout l'arsenic mobilisable.

Les quantités relarguées sont deux fois plus faibles dans le cas du sol vieilli. Ceci confirme l'hypothèse de la lixiviation de la fraction soluble de l'arsenic. En effet, l'extraction à l'eau déminéralisée sur sol vieilli donne elle aussi un résultat deux fois moins important. Une partie de l'arsenic de la solution interstitielle a donc été fixée par le sol via des cinétiques plus lentes.

IV.2. Compact Granular Leach Test : Détermination de l'émission de contaminants depuis un « matériau » granulaire (batch)

IV.2.1. Protocole

Le protocole est inspiré de la *norme européenne NVN-7347* (version 1995). Le sol pollué (75 g de matière sèche) est placé dans un flacon en polyéthylène de diamètre 52 mm et de hauteur 72 mm, puis saturé en eau. Le sol est tassé horizontalement sur une hauteur d'environ 2.5 cm en effectuant trois pressions appuyées avec le fond d'un bécher et s'apparente ainsi à un « matériau » granulaire consolidé. Une grille circulaire de même diamètre est posée sur la surface plane obtenue, puis un lit de billes de verre de 1 mm (hauteur 1 cm) est mis en place sur cette grille. Trois réplicats sont ainsi constitués.

Dans le cas du sol artificiellement pollué, un témoin est étudié en parallèle : la même quantité en grammes de matière sèche (soit 75 g) de sol non pollué à 8 % d'humidité est conditionnée dans un flacon, saturée en eau jusqu'à 100 g, tassée, puis recouverte de la grille et des billes de verre.

Un flacon blanc (sans sol) avec les billes de verre et la grille est utilisé pour contrôler les paramètres : conductivité, pH, potentiel rédox.

Les flacons sont placés dans des pots à couvercle, puis laissés immobiles pendant 72 heures.

Dans chacun des pots sont introduits 200 ml d'eau déminéralisée, de telle manière que les billes de verre soient recouvertes par au moins 5 cm d'eau. Le rapport L/S est ainsi égal à 3. Les couvercles des pots sont fermés afin d'éviter le contact avec l'air et l'évaporation de la solution. La température est maintenue à $20 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant toute la durée de l'expérience.

Les huit temps de prélèvement sont choisis de manière à coïncider le plus possible avec les temps de renouvellement calculés selon la série $t_n = n^2 t_1$ avec $t_1 = 0.25$ jours et $n = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16$. Les temps sélectionnés sont : 0.25, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 jours. Une prolongation au-delà de 100 jours est effectuée pour contrôle.

A chaque prélèvement, la conductivité, le pH et le potentiel rédox de la solution sont mesurés après agitation manuelle du surnageant avec précaution. 25 ml sont ensuite prélevés à la seringue et filtrés à $0.22 \mu\text{m}$ sur membrane en Durapore. Le renouvellement partiel est effectué en introduisant 25 ml d'eau déminéralisée dans le pot. Le choix du renouvellement partiel résulte des exigences analytiques, le renouvellement total de la solution conduisant fréquemment à des concentrations inférieures au seuil de détection.

Les échantillons sont analysés par ICP-AES (dosage du chrome, zinc, arsenic et sodium). La concentration en chacun des polluants permet le calcul de l'émission en mg de polluant par m^2 de surface de contact.

IV.2.2. Paramètres

	Sol frais	Sol vieilli
Humidité initiale H_i	24.8 %	18.1 %
Masse de sol sec mise en œuvre M (g)	75	75
Eau ajoutée pour saturation (g)	0	4.18
Masse de sol saturé mise en œuvre M_{sat} (g)	100.00	95.76
Humidité à saturation H_{sat}	24.8 %	21.68 %
Hauteur du lit granulaire h (cm)	2.8	2.5
Epaisseur du lit de billes de verre (cm)	1	1
Masse volumique humide du matériau compacté ρ (kg/m^3) = $M/(A.h)$	1682	1804
Masse volumique sèche du matériau compacté ρ_a (kg/m^3) = $M(1-H_i)/(A.h)$	1261	1412
Aire du lit granulaire A (m^2)	$2.12E^{-3}$	$2.12E^{-3}$
Volume d'eau déminéralisée initial V_{init} (l)	0.200	0.200
Volume d'eau total $V=V_{init} + M_{sat} \cdot H_{sat}$ (l)	$0.200+0.1 \cdot 0.248 =$ 0.225	$0.200+0.09576 \cdot 0.2$ $168 = 0.221$

Tableau 25 : Paramètres du Compact Granular Leach Test (sol artificiellement pollué)

IV.2.3. Principe

IV.2.3.a. Calculs des émissions

Le terme « émission » désigne la masse d'élément passé en solution par unité de surface.

Emission mesurée par intervalle de temps en masse de polluant par unité de surface

t_i = temps de contact pour le $i^{\text{ème}}$ prélèvement en s

C_i = concentration en élément au prélèvement i en mg/l

M_{sol} = masse de sol saturé constituant le lit granulaire en kg

H_{sat} = humidité du sol à saturation

V_{init} = volume d'eau déminéralisée introduit = 0.2 l

V = volume total de solution en l

A = surface du lit granulaire en m^2

A l'étape i , 25 ml de solution à la concentration C_i sont prélevés et renouvelés par apport d'eau déminéralisée. La concentration initiale de l'étape $i+1$ dépend donc de la dilution effectuée (175 ml dans 200 ml, soit un facteur de dilution de 7/8), donc :

$$C_{0, i+1} = 7/8 * C_i$$

La masse de polluant relarguée durant l'intervalle de temps $t_{i+1}-t_i$ est donc :

$$m_{i+1} - m_i = C_{i+1} V - 7/8 * C_i V \text{ avec } V = V_{init} + M_{sol} * H_{sat}$$

L'émission par intervalle de temps est donc :

$$E_i = (C_{i+1} V - 7/8 C_i V) / A$$

Emission mesurée cumulée en masse de polluant par unité de surface

La masse de polluant relarguée au temps n est :

$$m_n = \sum_{i=1}^n (C_n V - 7/8 C_{n-1} V) \text{ avec } C_0 = 0$$

D'où l'émission cumulée mesurée :

$$E_n = \sum_{i=1}^n (C_n V - 7/8 C_{n-1} V) / A$$

Emission cumulée calculée en masse de polluant par unité de surface

$$B_n = B_i * \text{sqr}(t_i) / (\text{sqr}(t_i) - \text{sqr}(t_{i-1}))$$

IV.2.3.b. Calcul du flux

Le flux représente la quantité de polluant 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. Le flux moyen est calculé pour chaque période de lixiviation par la formule suivante :

$$J_i = E_i / (T_i - T_{i-1})$$

où T_i représente le temps moyen sur une période i

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

Remarque : 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 diffusifs (SANCHEZ, 1996) où les flux varient en fonction de la racine carrée du temps.

IV.2.3.c. Exploitation des résultats

Détermination de la quantité maximale lixiviable et limitation du phénomène de relargage

La fraction disponible de la concentration totale en polluant se rapporte à la quantité lixiviable depuis la phase solide, excluant celle qui est immobilisée par incorporation dans les phases minérales vitreuses, amorphes ou stables géologiquement (GARRABRANTS and KOSSON, 1997). 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 prévoit un test de disponibilité pour les déchets solidifiés, dit *Availability Test*, qui permet la détermination expérimentale de la concentration lixiviable C_o . La valeur expérimentale de C_o est obtenue à partir de l'extraction acide en deux étapes à pH contrôlé du matériau finement broyé. KOSSON *et al.* (1991) soulignent que le résultat reflète le scénario de relargage le plus défavorable. Cette « concentration réglementaire maximale relargable » n'est pas toujours assimilable au paramètre C_o nécessaire à la résolution du modèle diffusionnel. GARRABRANTS ET KOSSON (1997) discutent cette détermination de la disponibilité. La disponibilité peut être considérée comme le contenu potentiellement mobile d'un élément ou comme le contenu servant de source contrôlant le relargage. Dans ce dernier cas, les données obtenues doivent être confrontées aux données de solubilité. Le développement d'un test de disponibilité requiert donc :

- Une solubilisation maximisée sur une gamme de pH significative au plan environnemental ;
- Un temps d'extraction limité (48 heures par exemple) ;
- Une minimisation des manipulations, équipements spéciaux et pré-traitement.

La proposition de GARRABRANTS and KOSSON (1997) est fondée sur une extraction à l'EDTA (0.05 M), avec un ratio liquide solide de 100 et un temps de contact de 48 heures. L'extraction est conduite à un pH de 7.00 ± 0.05 pour maximiser la solubilité des anions simultanément avec l'augmentation de la solubilité des cations par chélation.

Cette extraction est à rapprocher de la fraction mobilisable ou potentiellement active déterminée par une extraction à l'EDTA aux mêmes pH et concentration, mais avec un ratio liquide-solide (L/S = 10) et un temps de contact inférieur (GUPTA *et al.*, 1996, URE, 1996).

Nature du mécanisme de lixiviation

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

- Dissolution des composants depuis la surface : pente > 0.8 ;
- Relargage contrôlé par la diffusion : pente = 0.5 ;
- Relargage initial des composants déposés à la surface : pente de la fraction initiale < 0.4 ;
- « Epuisement » du composant ou phénomène de limitation : pente finale = 0.

Dans le cas où l'émission est contrôlée par la diffusion, il est possible de calculer un coefficient de diffusion observé : D_{obs} .

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, 1975). En considérant la concentration à l'interface nulle (hypothèse généralement admise dans le cas où la solution de lixiviation est renouvelée suffisamment), cette solution s'écrit :

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

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

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

et la masse totale relarguée par :

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

Avant épuisement de l'espèce considérée au cœur du solide, **la masse cumulée relarguée est proportionnelle à la racine carrée du temps**, ce qui conduit, dans la représentation graphique logarithme de l'émission cumulée en fonction du logarithme du temps à une **droite de pente 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 $\log t$ (droite de pente $-1/2$) (SANCHEZ, 1996).

BATCHELOR (1989) note que le terme *coefficient de diffusion effectif* se rapporte uniquement à la description du transport physique des polluants à travers la matrice. Lorsque le modèle diffusionnel est utilisé alors que des interactions chimiques ont lieu avec le milieu, le terme *coefficient de diffusion « observé »* ou « *apparent* » est utilisé. Ce dernier tient alors compte à la fois des rétentions physiques et chimiques.

VAN DER SLOOT (pré-norme NVN 7347, 1996) étend ainsi le champ d'application du modèle diffusionnel en prenant en compte la rétention physique (représentée par la tortuosité τ) et la rétention chimique (représentée par le facteur R). La détermination du coefficient de diffusion observé s'effectue pour la partie de la courbe d'émission où la pente est égale à 0.5 ± 0.1 . En utilisant les valeurs des émissions relatives aux points de cette fraction, il est possible de calculer un coefficient de diffusion observé par période et par élément :

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

où

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

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

d : masse volumique sèche du matériau en kg/m^3

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

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

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

Le coefficient de diffusion observé moyen de l'élément x (D_{obs}) se calcule en effectuant la moyenne des coefficients de diffusion déterminés pour chaque période.

$$D_{e,x} = \frac{\sum_{i=n_1}^{n_2} D_{e,i,x}}{n_2 - n_1 + 1}$$

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

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

Expression du retard chimique

Calcul de la tortuosité du lit granulaire ou retard physique

La **tortuosité** constitue une mesure du retard physique dans la matrice granulaire et reflète le chemin que doit parcourir un ion qui diffuse dans la matrice. Cette propriété est indépendante du type d'ion. Le calcul se fait en considérant un ion qui n'interagit pas avec la matrice. Van der Sloot (NVN 7347) utilise le sodium comme traceur, cet élément n'interférant pas avec la matrice et ayant un comportement diffusionnel bien défini :

$$\tau = D_{\text{Na}} / D_{e,\text{Na}}$$

Avec :

τ : tortuosité du matériau

D_{Na} : coefficient de diffusion du sodium dans l'eau ($pD_{\text{Na}} = 8.88$ à 22°C) en m^2/s

$D_{e,\text{Na}}$: coefficient de diffusion effectif de Na dans le matériau en m^2/s

Dans le cas du sol artificiellement pollué, la tortuosité est égale à 7.7.

Calcul du facteur de retard chimique

Pour un élément donné, le facteur de **retard chimique** se calcule à partir de la formule suivante :

$$R = D_x / (D_{e,x}\tau)$$

Avec :

R : facteur de retard chimique

D_x : coefficient de diffusion pour l'élément x dans l'eau, en m^2/s

$D_{e,x}$: coefficient de diffusion effectif pour l'élément x dans le produit en m^2/s

τ : tortuosité du produit

Le retard physique ou tortuosité est inhérent au lit granulaire constitué.

Le facteur de retard chimique constitue une mesure de l'**interaction** d'un élément avec une matrice. Si l'élément n'interagit pas avec la matrice (sodium par exemple), le facteur de retard chimique est égal à 1.

IV.2.4. Résultats : cinétique de relargage

IV.2.4.a. Présentation des résultats

En raison du renouvellement partiel de notre solution d'extraction, la concentration en solution ne peut être considérée comme négligeable dans le lixiviat. L'hypothèse d'une concentration nulle à l'interface solide-liquide n'est alors a priori pas acceptable et il n'est pas possible d'appliquer un modèle de type diffusionnel dans un milieu semi-infini sans connaître la **nature du phénomène limitant le relargage**. L'objectif de notre étude étant la caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants, nous présenterons les quantités extraites lors du Compact Granular Leach Test comparées avec les quantités extraites par les autres tests. Cette approche nous permettra de définir, dans ces conditions, le processus limitant le relargage : épuisement au sein du matériau, saturation de la solution d'extraction, atteinte de l'équilibre thermodynamique sol – solution...

IV.2.4.b. Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats

Les Figure 47, Figure 48, et Figure 49 présentent les évolutions comparées du pH, de la conductivité et du potentiel rédox dans les lixiviats issus des sols frais et vieilli.

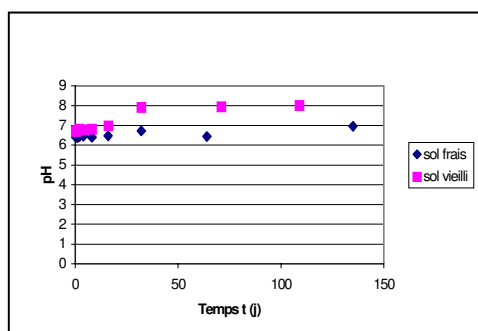


Figure 47 : pH des lixiviats – CGLT sol artificiellement pollué (frais et vieilli)

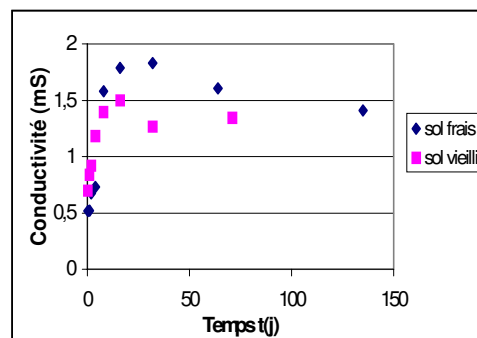


Figure 48 : Conductivité des lixiviats – CGLT sol artificiellement pollué (frais et vieilli)

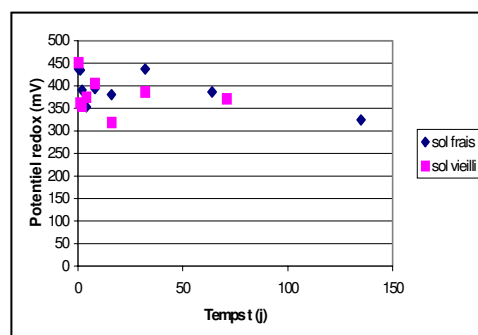


Figure 49 : Potentiel rédox des lixiviats – CGLT sol artificiellement pollué (frais et vieilli)

Il est à noter que la mesure du potentiel rédox, lié à la concentration en oxygène, est difficilement quantifiable en raisons des conditions expérimentales variables selon le temps où la solution de lixiviation reste en contact avec l'atmosphère. L'évolution rapportée ci-dessous est à envisager sous un angle qualitatif et comparatif, toutes les mesures étant faites selon le même protocole. Les potentiels rédox semblent plus ou moins du même ordre de grandeur dans les deux sols.

Dans les deux sols, le pH augmente au cours du temps : dans le sol frais, la valeur du pH, relativement stable pendant les deux premiers mois de lixiviation (pH=6.4) tend vers la neutralité au terme du test. Dans le sol vieilli, l'augmentation est plus importante et plus rapide : le pH des lixiviats passe de 7 à 8 au bout de quelques jours de lixiviation. Dans le sol vieilli, les lixiviats sont donc légèrement alcalins.

La courbe de conductivité pour le sol vieilli est située au-dessous de celle du sol frais, la rétention des éléments semble favorisée par le processus de vieillissement, d'où un relargage moindre.

IV.2.4.c. Comparaison du relargage depuis le sol frais et depuis le sol vieilli

Comportement des différents éléments

Afin de comparer le comportement des quatre éléments étudiés au cours du Compact Granular Leach Test, nous avons représenté pour le sol pollué frais et pour le sol vieilli :

- Les quantités extraites en pourcentage du contenu total ;
- Les quantités extraites en mg/kg de sol sec.

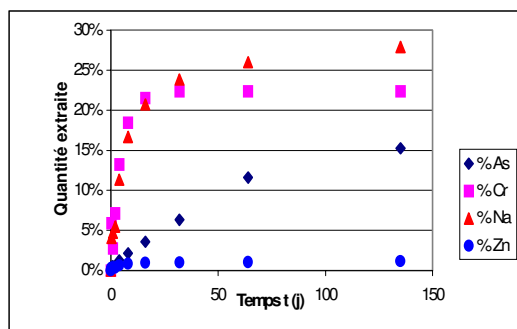


Figure 50 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué frais : pourcentage extrait

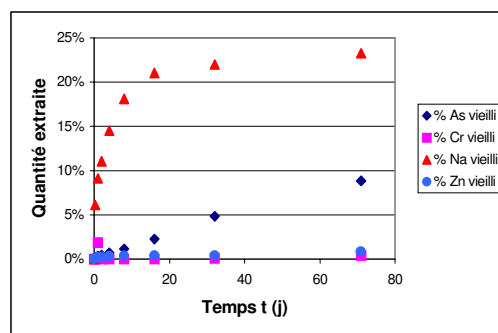


Figure 53 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué vieilli : pourcentage extrait

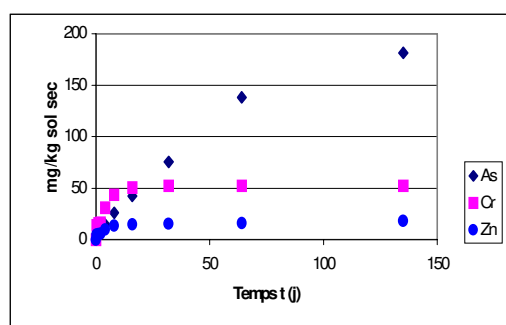


Figure 51 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué frais : quantités relarguées As, Cr, Zn (mg/kg sol sec)

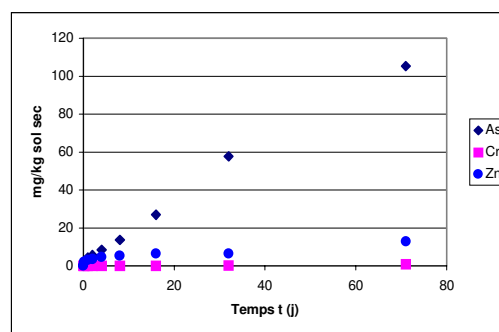


Figure 54 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué vieilli : quantités relarguées As, Cr, Zn (mg/kg sol sec)

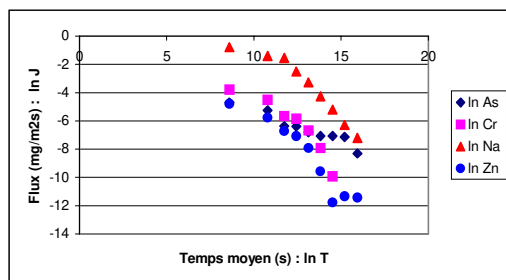


Figure 52 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué frais : flux (mg/m2)

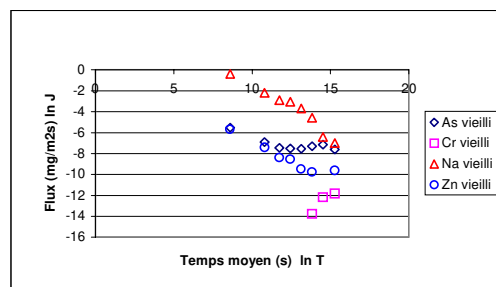


Figure 55 : Compact Granular Leach Test sur sol artificiellement pollué vieilli : flux (mg/m2)

Le **sodium** est l'élément pour lequel les quantités relarguées sont les plus importantes. Le relargage du sodium est inférieur dans les deux sols au contenu total, mais il correspond au relargage total de la fraction due à l'ajout de soude. Le sodium restant correspond au sodium fortement fixé dans le sol, dont la quantité est évaluée par le contenu total effectué sur le sol naturel. Il convient de remarquer l'allure de la courbe de relargage du sodium : le phénomène de lixiviation est fortement ralenti à partir d'une cinquantaine de jours, sans qu'un palier soit vraiment atteint. En conclusion, dans le cas du sol artificiellement pollué frais, le sodium ajouté est fortement mobile. Ce résultat est

confirmé par la forte solubilité des sels de sodium (arséniate de sodium : 5.46 g pour 100 cm³ à 0°C, chromate de sodium : 87.3 à 30°C, bichromate de sodium : 180 à 20°C pour les moins solubles parmi les sels susceptibles de se former) et par l'introduction artificielle de cet élément sous forme NaOH lors de la pollution du sol.

Le comportement de l'**arsenic** est singulier, le relargage ne semble pas subir de limitation et continue à croître après 71 jours de lixiviation dans le sol vieilli et après 135 jours de lixiviation pour le sol frais. L'allure de la courbe est semblable dans les deux cas, les quantités relarguées semblent proportionnelles au temps pendant les deux premiers mois. L'arsenic présente une cinétique d'extraction différente des autres éléments en colonne comme dans le CGLT, son passage en solution semble se faire par dissolution uniquement. Après un relargage initial de l'arsenic interstitiel, le mécanisme de lixiviation semble être contrôlé par la **dissolution de surface** (pente proche de **0.8**). D'après la littérature, le relargage de l'arsenic n'intervient que dans le cas d'un excès de soluté par dissolution, ce qui semble le cas ici. D'autre part, l'observation des conditions d'expérience ($6.35 < \text{pH} < 6.97$ et $325 \text{ mV} < \text{potentiel redox} < 447 \text{ mV}$) révèle une prédominance de la spéciation As (V) sur la forme As (III) (entre 10^6 et 10^{11} fois plus).

Le relargage du chrome et du zinc semble subir une limitation (comportement asymptotique) au bout de quelques semaines de lixiviation dans le sol frais. Dans le sol vieilli, le relargage du chrome ne débute qu'après environ 1 mois de lixiviation.

Dans le sol frais, la vitesse de relargage du **chrome** est élevée, avec une quantité maximale lixiviable supérieure à 22 % du contenu total. Le relargage du chrome semble correspondre au relargage du chrome interstitiel et du chrome faiblement fixé. Dans le cas du sol frais, le chrome est un élément fortement mobile. Cependant, la lixiviation paraît contrôlée par l'équilibre de désorption. Dans le sol vieilli, ce contrôle par la désorption depuis la matière organique explique les concentrations inférieures au seuil de détection observées pendant les premières semaines de lixiviation. La libération des complexes de sphère interne formés entre les ligands organiques et les métaux requiert une énergie d'activation très importante pour la désorption, ce qui explique le démarrage tardif du relargage du chrome.

La vitesse de relargage du **zinc** est élevée, mais la quantité maximale lixiviable est faible par rapport au contenu total. Cette dernière constatation, peu conforme aux résultats expérimentaux de la littérature, est à rapprocher des données obtenues pour l'arsenic. Deux hypothèses peuvent être avancées :

- Lors du protocole de pollution du sol, on assiste vraisemblablement à une précipitation d'une grande partie du zinc sous forme d'arséniate de zinc, composé insoluble quelle que soit la température en solution aqueuse, mais soluble dans l'acide nitrique.

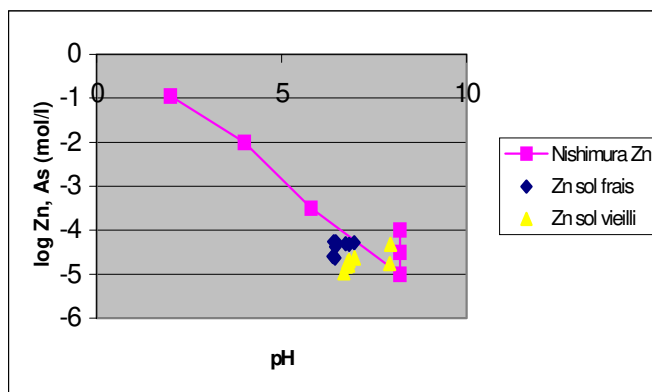


Figure 56 : Comparaison de la solubilité du zinc dans le sol artificiellement pollué frais avec la bibliographie (NISHIMURA, 1988)

Cette hypothèse permettrait d'expliquer le faible relargage du zinc en conditions non agressives (eau déminéralisée ou chlorure de calcium), et la forte mobilité exhibée par cet élément en milieu acide (extractions séquentielles) ou lors de l'ajout d'un complexant (extraction à l'EDTA).

- Une précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde, voire une co-précipitation serait vraisemblable, étant donné les pH proches de la neutralité lors du CGLT.

Les résultats obtenus pour le CGLT semblent conformes d'un point de vue dynamique avec les résultats obtenus par le test en colonne :

- le relargage du sodium exogène est quasi **total** ;
- La mise en équilibre de l'arsenic semble nécessiter des temps de contact importants, d'où une **cinétique de relargage plus lente** ;
- Le chrome et le zinc exhibent des cinétiques rapides dans le sol frais (type premier ordre), conformément aux études préliminaires (Chapitre III) effectuées sur sol naturel.

Influence du vieillissement

Influence du vieillissement sur le relargage (Tableau 26)

Au bout de deux mois de lixiviation, les quantités relarguées depuis le sol vieilli sont légèrement inférieures pour le sodium (-10 %) et le zinc (-20 %). Pour l'arsenic, la diminution de la quantité extraite représente 24 %. Pour le chrome, le relargage est quasiment nul dans le sol vieilli (- 98 % par rapport au sol frais).

Mg/kg sol sec	Sol frais	Sol vieilli
As	138	105
Cr	52	0.93
Na	1778	1590
Zn	16	13

Tableau 26 : Comparaison des quantités relarguées à l'issue du CGLT sur sol artificiellement pollué (64 jours)

Influence du vieillissement sur le flux

Le flux traduit une cinétique de relargage, il est calculé pour chaque intervalle de temps en prenant en compte le temps moyen T défini précédemment, moyenne logarithmique des bornes de l'intervalle.

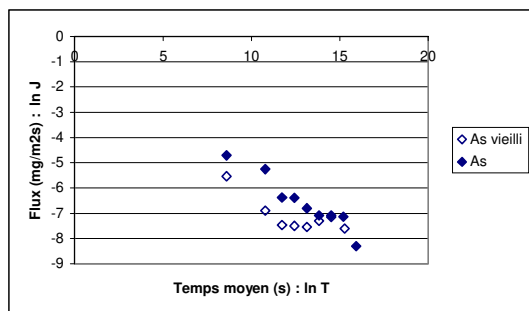


Figure 57 : Flux d'arsenic – CGLT sol artificiellement pollué

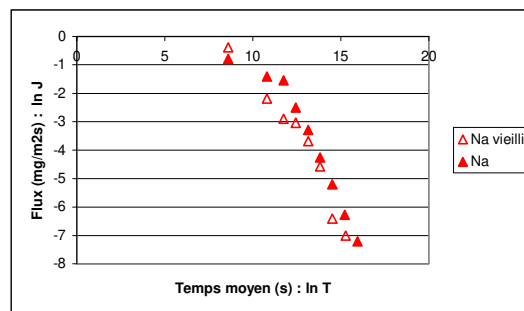


Figure 59 : Flux de sodium – CGLT sol artificiellement pollué

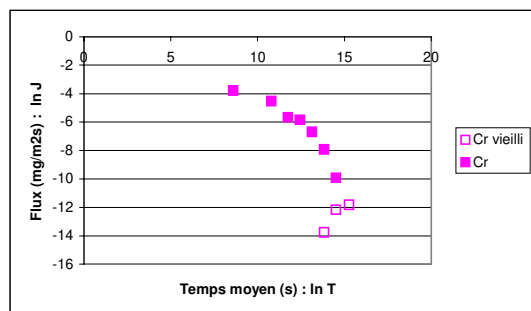


Figure 58 : Flux de chrome – CGLT sol artificiellement pollué

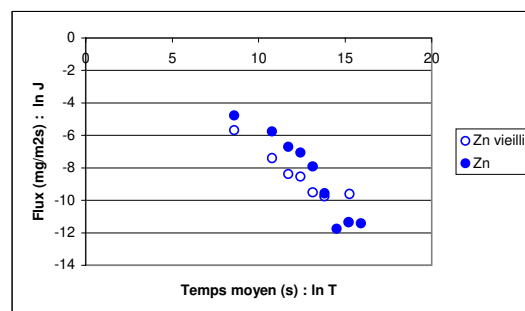


Figure 60 : Flux de zinc – CGLT sol artificiellement pollué

Les courbes pour le sol frais donnant le flux en fonction du temps moyen par intervalle présentent une allure similaire pour le chrome, le sodium et le zinc avec un flux qui diminue au cours du temps (limitation du relargage). Le comportement singulier de l'arsenic se reflète également dans la représentation du flux, la pente de la droite étant beaucoup plus faible en valeur absolue que pour les autres éléments.

Le test effectué sur sol vieilli met en évidence un flux nul pour le chrome pendant les premières semaines de lixiviation tandis qu'on assiste à une solubilisation du chrome dès les premières heures de lixiviation du sol frais. Le flux « tardif » de chrome dans le sol vieilli et la teneur maximale extraite peuvent être prévus grâce à l'extraction de la fraction mobilisable à l'aide de la solution d'EDTA 0.05 M. En effet, la fraction extraite lors de cette procédure est égale à 3 mg/kg de sol sec et le chrome total extrait par le CGLT au bout de 128 jours est de 1 mg/kg de sol sec. Dans ce cas précis, la

fraction de chrome mobile à court terme est inexistante, comme le montrent les extractions ménagées (eau déminéralisée et CaCl_2), tandis que la fraction mobilisable permet de prévoir un relargage à long terme plus important.

Le seul élément pour lequel la « dynamique » de relargage n'est pas modifiée après vieillissement du sol est le sodium. En effet, grâce à sa forte solubilité, le sodium ajouté est fortement mobile et sa rétention n'est pas affectée par le vieillissement de la pollution.

Pour l'arsenic et le zinc, le flux est moins important dans le sol vieilli. D'autre part le ralentissement du flux semble plus rapide dans le sol vieilli.

Le flux de chrome est totalement différent dans les deux sols. Dans le sol vieilli, le flux reste nul pendant les deux premières semaines, puis se met à augmenter tardivement tandis qu'il décroît progressivement dans le cas du sol frais.

Influence du vieillissement sur l'émission

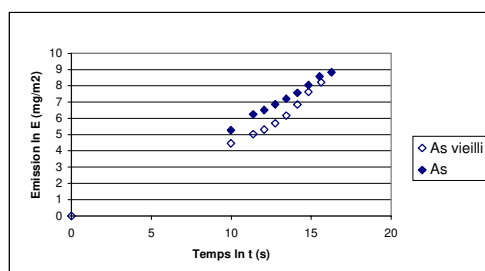


Figure 61 : Emission d'arsenic – CGLT sol artificiellement pollué

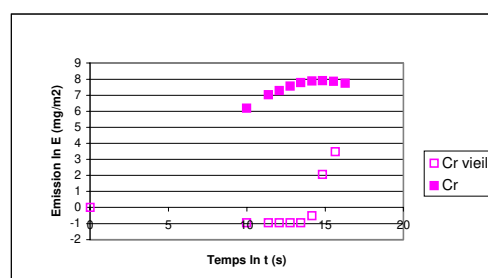


Figure 63 : Emission de chrome – CGLT sol artificiellement pollué

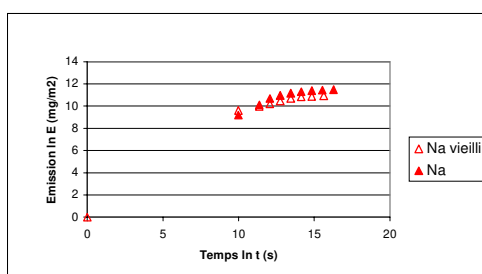


Figure 62 : Emission de sodium – CGLT sol artificiellement pollué

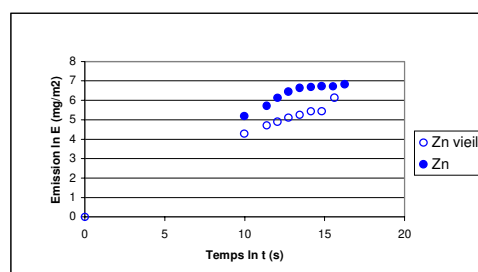


Figure 64 : Emission de zinc – CGLT sol artificiellement pollué

Quantitativement, les émissions cumulées sont sensiblement égales pour le sodium dans les deux sols, légèrement inférieures pour le zinc et l'arsenic dans le sol vieilli.

L'émission ne semble pas subir de limitation pour l'arsenic. Il est vraisemblable que la mise en équilibre de l'arsenic met en œuvre des cinétiques plus lentes que pour les autres éléments, comme nous l'avons déjà souligné pour le test en colonne.

Le comportement du zinc dans le sol frais est similaire avec celui du chrome : après quelques semaines, le relargage subit une limitation. Cependant, dans le cas du sol vieilli, le relargage du zinc semble amorcer un redémarrage au dernier prélèvement.

Le comportement du chrome mérite une attention particulière : l'émission cumulée est nulle dans le sol vieilli pendant les deux premières semaines de lixiviation, puis augmente fortement sans subir de limitation jusqu'au terme du test. Dans le sol frais, l'émission commence plus tôt, mais atteint une limitation à partir de deux semaines de lixiviation. Il semble vraisemblable que la poursuite du test sur sol vieilli conduirait à un relargage du chrome jusqu'à un palier correspondant à la fraction mobilisable mise en évidence par l'extraction à l'EDTA. La mise en équilibre du chrome depuis le sol vieilli semble nécessiter des temps de contact beaucoup plus longs. Dans le cas où le relargage est contrôlé par la

désorption, une explication possible est l'extrême lenteur des cinétiques d'échanges de ligand qui gouvernent la désorption des complexes aqueux du chrome depuis la matière organique.

IV.2.4.d. Limitation du relargage – équilibre thermodynamique

Pour essayer de mettre en évidence les phénomènes limitant le relargage dans le Compact Granular Leach Test, nous confrontons les résultats de ce test avec les données de mise en équilibre obtenues au cours des autres tests.

Pour chaque élément sont présentés, tout ou partie selon l'hypothèse de limitation :

Les quantités extraites lors du CGLT

Les données issues des tests d'extractions :

- Maximum extractible déterminé par l'extraction à l'EDTA
- Fraction mobile donnée par l'extraction au chlorure de calcium
- Fraction soluble
- Contenu total

Les données d'équilibre sol – solution :

- Isothermes de désorption
- Concentration dans l'eau des pores.

Arsenic

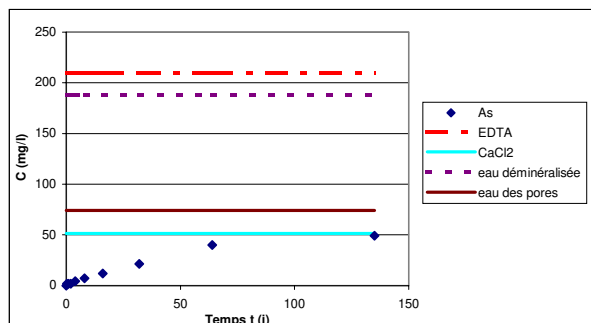


Figure 65 : Concentration en arsenic en solution
– CGLT sol frais

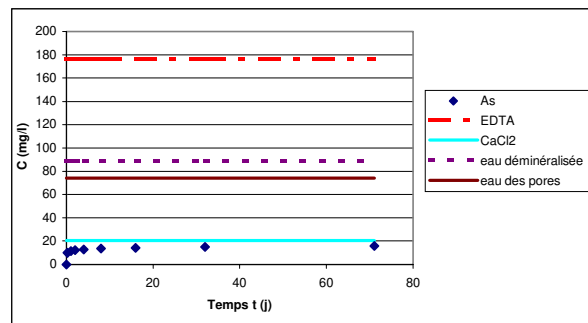


Figure 66 : Concentration en arsenic en solution
– CGLT sol vieilli

Dans le cas de l'arsenic, le relargage semble être contrôlé par la **solubilité**. En effet dans le sol frais, la concentration en arsenic se situe nettement au-dessous des concentrations calculées d'après la fraction mobilisable et le contenu total. La concentration semble cependant tendre vers la concentration dans l'eau des pores, qui traduit l'équilibre entre la phase solide et la solution du sol. Le temps de contact de trois jours semble suffisant pour atteindre l'équilibre pour le test de l'eau des pores, contrairement à celui de l'extraction au chlorure de calcium. La modélisation des isothermes n'étant pas satisfaisante, nous n'avons pas représenté les concentrations calculées depuis les isothermes de désorption.

Chrome

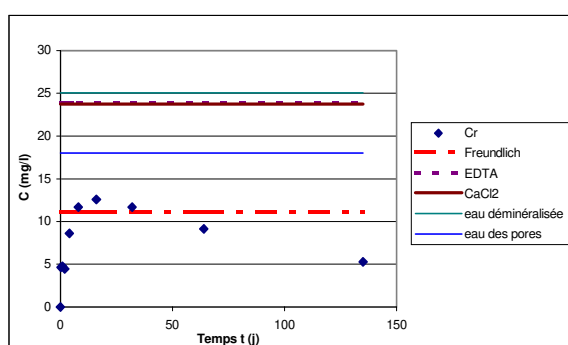


Figure 67 : Concentration en chrome en solution – CGLT sol frais

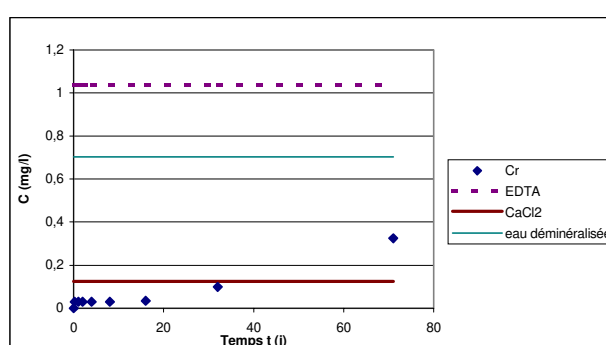


Figure 68 : Concentration en chrome en solution
– CGLT sol vieilli

Le relargage du chrome semble être limité par l'équilibre sol –solution. En effet, la limitation observée dans le cas du sol frais s'effectue à partir d'une concentration maximale correspondant aux données des **isothermes de désorption** (Freundlich). Dans le cas du sol vieilli, l'équilibre n'étant pas atteint à la fin du test (relargage croissant), il n'est pas possible de conclure. Cependant, la concentration reste inférieure aux concentrations d'équilibre données par les autres tests.

Sodium

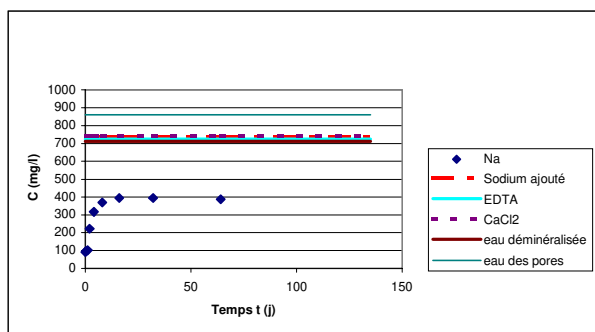


Figure 69 : Concentration en sodium en solution
– CGLT sol frais

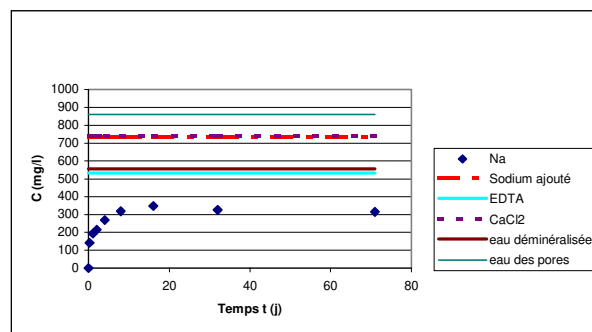


Figure 70 : Concentration en sodium en solution
– CGLT sol vieilli

Pour le sodium, comme nous l'avons souligné précédemment, la concentration en solution semble tendre vers une asymptote, qui correspond à une concentration inférieure aux concentrations d'équilibre. Etant donnée la forte solubilité du sodium, il est vraisemblable que le relargage est limité par **l'épuisement du sodium exogène au sein du matériau**.

Dans cette optique, il est possible de calculer une **quantité maximale lixiviable** et un **coefficient de diffusion observé** à partir des résultats du Compact Granular Leach Test. La quantité maximale lixiviée est de 1980 mg/kg tandis que les extractions simples donnent une valeur de 2200 mg/kg. La fraction extraite par l'EDTA semble être une bonne approximation du maximum extractible. Le coefficient de diffusion observé est calculé à partir de cette fraction maximale relargable (U_{max}) et on obtient une valeur de **$1.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$** .

Le calcul de la tortuosité du lit granulaire constitué est effectué en exprimant le rapport entre le coefficient de diffusion observé du sodium avec le coefficient de diffusion dans l'eau ($1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) et en faisant l'hypothèse que le sodium n'interagit pas avec la matrice (retard chimique supposé nul). La tortuosité ou retard physique est donc égale à **7**.

Dans le cas où d'autres espèces présenteraient un comportement diffusif, le retard chimique d'une espèce considérée serait égal au rapport du coefficient de diffusion observé par le coefficient de diffusion effectif. Le coefficient de diffusion effectif représente le coefficient de diffusion d'un élément sans interaction avec la matrice, il est égal au produit de la tortuosité par le coefficient de diffusion dans l'eau.

Zinc

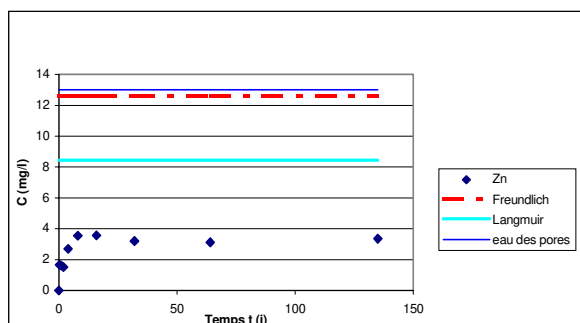


Figure 71 : Concentration en zinc en solution – CGLT sol frais

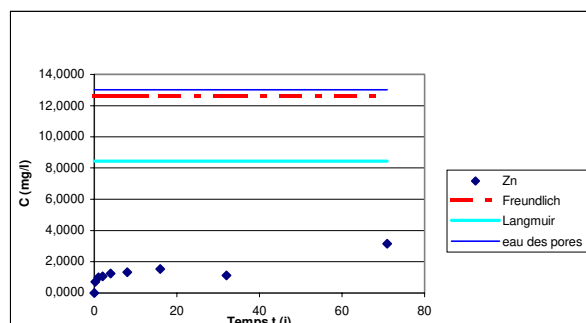


Figure 72 : Concentration en zinc en solution – CGLT sol vieilli

La concentration en zinc en solution relarguée par le sol frais semble limitée par l'**équilibre thermodynamique** entre le sol et la solution, comme en témoigne son comportement asymptotique. Les données d'équilibre semblent identiques pour l'extraction à l'eau déminéralisée, l'eau des pores et les isothermes de désorption. Cependant, en changeant d'échelle, il semble que la limitation de la concentration du zinc en solution se situe au-dessous des asymptotes considérées (cf. Figure 71). Il paraît vraisemblable que la limitation du relargage soit due à la **précipitation du zinc** et non à l'épuisement du soluté, car les quantités lixiviées sont très éloignées des quantités extraites en batch.

IV.3. Conclusions

IV.3.1. Spéciation et comportement à la lixiviation des éléments étudiés

Arsenic : La comparaison des résultats obtenus avec le test de perco-lixiviation avec ceux du Compact Granular Leach Test fait apparaître qualitativement le même type de comportement : la cinétique de relargage de l'arsenic semble beaucoup plus lente que celle des trois autres métaux (peut-être à cause de la réduction d'As(V) en As(III) moins mobile). D'après les résultats des extractions séquentielles, l'arsenic, outre la fraction mobile (acide acétique) qui représente vraisemblablement l'arsenic interstitiel dissous, est principalement retenu sur les oxydes et hydroxydes métalliques. D'après YONG *et al.* (1992), les **oxydes de fer et d'aluminium** sont responsables de l'**adsorption spécifique** des anions, par une réaction d'échange de ligand. L'énergie de la liaison ainsi créée est très importante. Cette hypothèse semble confirmée par l'extraction à l'EDTA, qui permet la solubilisation de 53 % de l'arsenic initial. La différence entre les deux extractions ménagées (47 % extraits par l'eau déminéralisée et 13 % extraits par le CaCl₂) peut s'expliquer par la fixation de l'arsenic sur les colloïdes, stabilisés par la solution de chlorure de calcium, mais également par le temps de contact plus long de l'extraction à l'eau (24 h). L'arsenic peut également être présent sous forme de précipité d'arséniate de sodium et d'arséniate de zinc. L'arséniate de zinc est insoluble tandis que l'arséniate de sodium devient mobile lorsque le pH devient neutre. Dans le CGT comme dans le test en colonne, le pH tend vers la neutralité avec le temps, ce qui pourrait expliquer le relargage accru de l'arsenic après des temps de contact importants.

Chrome : Un premier relargage provenant de la solution interstitielle a lieu dès les premiers instants de la percolation et dès le premier prélèvement du lit granulaire compacté (visible grâce à la coloration jaune-orangé de l'ion dichromate en solution).

Les extractions ménagées et l'extraction à l'EDTA solubilisent toutes environ 30 % du chrome total dans le sol frais. Dans le sol vieilli, les teneurs extraites sont négligeables.

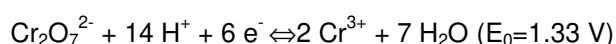
Le chrome lixiviable semble donc provenir majoritairement de la solution interstitielle dans le sol frais, la fraction restante semble fortement fixée par le sol de la Côte Saint-André.

Les extractions séquentielles montrent une rétention du chrome majoritaire sur la partie organique du sol.

D'autre part, une incorporation irréversible dans la matrice est possible : l'ion chromate peut pénétrer les **cristaux d'aluminate de calcium** (SAGER, 1996). Le chrome peut également être associé aux **oxydes de fer et d'aluminium** en étant incorporé dans le réseau cristallin par substitution avec Fe(III) notamment. Le chrome est alors immobilisé par co-précipitation. La perte de réversibilité de l'adsorption des métaux sur les oxydes semble être due à la diffusion dans les couches hydratées de surface des oxydes cristallins ou à la diffusion dans les discontinuités inter-cristallines

ou dans les pores (MCBRIDE, 1989). Ces hypothèses permettraient d'expliquer l'importante fraction résiduelle observée lors des extractions séquentielles sur sol frais et sur sol vieilli.

Cependant l'hypothèse la plus probable d'après les résultats des extractions séquentielles est la **complexation** du chrome sur la **matière organique**. Le chrome Cr(VI) initial peut être réduit immédiatement après adsorption en Cr(III) immobilisé à la surface du sol. La réduction des composés de Cr⁶⁺ est fréquente dans les sols. La liaison du chrome avec la matière organique se fait essentiellement avec les acides humiques ou fulviques du sol qui stabilisent en outre la forme cationique réduite par chélation. Par exemple, l'oxyanion Cr₂O₇²⁻ (peu susceptible d'être complexé) est réduit par l'acide humique en cation à propriétés de chélation Cr³⁺. Ces propriétés de chélation déplacent l'équilibre suivant vers la droite en présence de matière humique (MANAHAN, 1989) :



MCBRIDE (1989) décrit la désorption des métaux depuis la matière organique comme un processus de déplacement de ligands par l'eau. Les vitesses de formation des complexes ligand – métal sont réputées fortement corrélées avec les vitesses auxquelles les molécules d'eau de sphère interne sont échangées sur les hydrates métalliques. Cr(H₂O)₆³⁺ est un exemple de complexe aqueux avec des vitesses d'échanges d'eau et surtout d'échange de ligands extrêmement lentes. L'ampleur inhabituelle de l'énergie de stabilisation de Cr³⁺ crée une barrière énergétique à l'échange de ligand, car le processus d'échange implique la déformation d'un complexe coordonné six fois. L'intensité de la liaison créée explique ainsi les concentrations inférieures au seuil de détection observées dans les lixiviats.

Zinc : Les quantités de zinc extraites en batch sont faibles, 1 % dans le cas du lit granulaire compacté. Les extractions ménagées en batch (CaCl₂ 0.01 M : 20 % et eau déminéralisée : 6 %) montrent elles aussi une forte rétention du zinc sur le sol CSAC. Les extractions sélectives successives et parallèles présentent une part importante de zinc dans la fraction échangeable et liée aux carbonates : la lixiviation en colonne met en jeu un **échange cationique** qui permet un relargage accru, contrairement au CGLT où la solution de lixiviation est constituée d'eau déminéralisée. La fraction extraite par l'hydrochlorure d'hydroxylamine est également importante. D'après YONG *et al.* (1992), les oxydes de fer et d'aluminium des sols sont responsables de la **précipitation** ou de la **co-précipitation** sous formes d'hydroxydes des cations. Cette liaison conduit à une forte rétention.

IV.3.2. Phénomènes mis en jeu dans le processus de vieillissement

IV.3.2.a. Réactions d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydo-réduction régulent la formation et la destruction des surfaces adsorbantes, influençant ainsi la rétention des ions métalliques. Ainsi l'oxydation ou la réduction du fer ou du manganèse, dont les oxydes sont insolubles, fait varier les surfaces adsorbantes (PLASSARD, 1999).

L'oxydation de la lignite et des débris végétaux conduit à la formation des substances humiques du sol capables d'immobiliser les cations métalliques (BUFFLE, 1988). Le potentiel rédox contrôle

également le degré d'oxydation des ions dissous dans les eaux d'infiltration. Ces ions sont oxydés ou réduits en fonction de la profondeur et les espèces ainsi formées peuvent présenter une solubilité ou une charge différente, affectant les interactions avec la matrice solide (PLASSARD, 1999).

D'autre part, les cinétiques de réaction sont généralement très lentes et les micro-organismes y jouent un rôle prépondérant (BUFFLE, 1988).

Dans le cas de notre sol artificiellement pollué, on observe au cours du vieillissement une augmentation du potentiel rédox d'environ 100 mV. Le milieu devenu plus oxydant, a oxydé les oxydes métalliques, donc détruit des surfaces adsorbantes. En outre, les phénomènes biologiques ont favorisé une oxydation des matières humiques, ce qui permet d'expliquer la rétention accrue du chrome sur la matière organique.

IV.3.2.b. Evolution de la pollution

L'intensité de la rétention augmente avec le temps, diminuant donc la mobilité des polluants considérés. Des cinétiques plus lentes peuvent se mettre en place, qui permettent l'incorporation de certains éléments dans la maille cristalline (arsenic, chrome) ou des phénomènes de co-précipitation (zinc).

IV.3.3. Comparaison et pertinence des différents tests

IV.3.3.a. Percolation en colonne et Compact Granular Leach Test

Le tableau ci-dessous compare, pour le sol frais et le sol vieilli, les quantités extraites par le test en colonne et le Compact Granular Leach Test en rapportant les résultats obtenus au rapport L/S de 6, qui correspond au dernier prélèvement pour le Compact Granular Leach Test.

Mg/kg sol sec	Sol frais		Sol vieilli	
	colonne	CGLT	colonne	CGLT
As	181	138	86	105
Cr	72	52	0.18	0.93
Na	2500	1778	1894	1590
Zn	226	16	155	13

Tableau 27 : Comparaison des quantités relarguées en colonne et avec le CGLT

Les teneurs extraites sont du même ordre de grandeur dans les deux tests pour l'arsenic, le chrome et le sodium. En revanche, les teneurs extraites en zinc sont nettement inférieures pour le Compact Granular Leach Test. La solution d'extraction de chlorure de calcium se révèle plus efficace pour libérer le zinc fixé de manière échangeable. En outre, le pH des lixiviats du CGLT est supérieur à celui des lixiviats issus de la colonne, ce qui favorise la précipitation du zinc.

IV.3.3.b. Tests mis en œuvre sur sol frais

Afin de comparer les différents tests, nous présentons ci-dessous les résultats de lixiviation - extraction des éléments dans le sol artificiellement pollué frais :

	As	Cr	Na	Zn
Contenu total (mg/kg sol sec)	1190	235	6840	1570
Fraction mobilisable EDTA (mg/kg sol sec)	629	72	2178	1450
Somme des extractions séquentielles (mg/kg sol sec)	1230	180	2936	1745
Fraction mobile CaCl ₂ (mg/kg sol sec)	154	71	2226	342
Fraction soluble (mg/kg sol sec)	565	75	2140	100
Colonne (mg/kg sol sec)	814	73	3550	1201
U _{max} expérimental CGLT (mg/kg sol sec)	181	52	1907	18

Tableau 28 : Comparaison des différents tests pour les éléments étudiés : As, Cr, Na, Zn dans le sol artificiel pollué frais

Les premières remarques que l'on peut émettre à la lecture du tableau concernent le comportement de l'arsenic. En effet, la fraction extraite en colonne, bien que l'état stationnaire ne semble pas encore atteint, excède la fraction "mobilisable". De même, le résultat du CGLT est supérieur à la fraction mobile déterminée par l'extraction au chlorure de calcium. Comme nous l'avons vu précédemment, la cinétique d'extraction de l'arsenic semble plus lente que celle des autres éléments. Le temps de contact des extractions simples ne semble pas adapté à la caractérisation du comportement de l'arsenic.

Les résultats pour le chrome semblent tous concorder, les fractions mobile, mobilisable et soluble sont sensiblement égales et correspondent au palier observé en colonne. Il semblerait que le chrome lixivié soit principalement le chrome présent dans la solution interstitielle. Le relargage au cours du Compact Granular Leach Test présente un palier inférieur aux autres tests. Le phénomène limitant n'est pas l'épuisement du soluté, mais **l'équilibre de désorption** sol – solution, ce qui conduit à une sous-estimation du maximum lixiviable.

Les données pour le sodium sont cohérentes : tout le sodium ajouté est relargué. Seul le test en colonne présente une fraction extraite **sur-évaluée**, supérieure à la somme des teneurs extraites par les extractions séquentielles : il s'agit vraisemblablement du relargage du sodium présent dans le sol naturel non pollué. Plusieurs explications peuvent être avancées : la mise en œuvre de forts rapports L/S évite la limitation par la solubilité, les temps de contact prolongés permettent la mise en place d'une cinétique de désorption plus lente, la solution de chlorure de calcium favorise l'échange ionique du sodium fixé. D'autre part, le séchage du sol avant la mise en œuvre du test est susceptible de modifier les surfaces d'échange, d'où une surévaluation des quantités relarguées. Cette hypothèse est à rapprocher des constatations de BECKETT (1989) : le séchage d'un échantillon (notamment par chauffage) favorise l'altération des formes combinées des éléments en traces, en modifiant non

seulement les liaisons sur les ligands organiques (activité microbienne), mais également le passage des formes amorphes aux formes cristallines.

Le zinc présente une importante fraction mobilisable. Il semblerait également que le test en colonne surévalue la fraction mobile en modifiant les propriétés d'échange ionique du sol. En revanche, le relargage du zinc lors du CGLT subit une limitation due sans doute à un phénomène de **précipitation** ou de **co-précipitation**. En effet, le pH des lixiviats à l'issue du test est de 7. Or selon POURBAIX (1961), la précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde se produit pour la concentration en solution aux alentours de 8. La co-précipitation, qui conduit à une rétention très forte, se produit à un pH inférieur de 0.5 à 2 unités à celui de la précipitation des hydroxydes en solution (PLASSARD, 1999).

IV.3.3.c. Tests mis en œuvre sur sol vieilli

	As	Cr	Na	Zn
Contenu total (mg/kg sol sec)	1190	235	6840	1570
Fraction mobilisable EDTA (mg/kg sol sec)	528	3	1598	1170
Somme des extractions séquentielles (mg/kg sol sec)	912	212	2229	1472
Fraction mobile CaCl ₂ (mg/kg sol sec)	61	0.37	2225	162
Fraction soluble (mg/kg sol sec)	266	2.11	1665	45
Colonne (mg/kg sol sec)	320	0,18	2700	530
U _{max} expérimental CGLT(mg/kg sol sec)	105	0.93	1590	13

Tableau 29 : Comparaison des différents tests pour les éléments étudiés : As, Cr, Na, Zn dans le sol artificiellement pollué vieilli

Les résultats obtenus pour l'arsenic depuis le sol vieilli soulèvent les mêmes interrogations que précédemment. La fraction mobilisable n'est cependant pas dépassée et la différence entre le test en colonne et le CGLT est moins marquée. Le sol vieilli étant moins humide au départ, le séchage préliminaire avant remplissage de la colonne a été moins long que pour le sol frais. Dans l'hypothèse d'une modification des surfaces d'échange ou des propriétés du sol par le séchage, la déstructuration du sol aura été moins importante, ce qui pourrait expliquer les valeurs non surévaluées.

Les résultats du relargage du chrome sont cohérents, la fraction mobilisable a été considérablement amoindrie ainsi que les fractions extraites lors des autres tests. La valeur de la fraction soluble (extraite en 24 h) supérieure à la fraction mobile (extraite en 2 h) révèle l'importance des effets cinétiques lors de la désorption. Lors du CGLT, le relargage du chrome ne se met en place que tardivement, à cause des barrières énergétiques importantes dues à la liaison du chrome sur les ligands organiques.

Pour le sodium, la différence entre le test en colonne et le CGLT est également moins marquée dans le cas du sol vieilli, mais la quantité relarguée en colonne excède même les résultats cumulés des extractions séquentielles. L'extraction à l'EDTA est inadaptée à l'extraction du sodium pour les raisons évoquées précédemment.

Les quantités de zinc relarguées sont quantitativement inférieures à celle du sol frais, mais les aspects qualitatifs restent identiques. Cependant le pH des lixiviats du CGLT étant légèrement supérieur, il est possible que les phénomènes de **précipitation** limitent cette fois le relargage.

La comparaison entre les différents tests montre l'importance des **effets cinétiques**, surtout visibles pour l'arsenic et le chrome. Le choix d'un temps de contact suffisant semble crucial pour utiliser les tests d'extraction en batch pour caractériser le comportement d'un élément donné. Il semble également important de mettre en oeuvre des tests modifiant le moins possible la **structure** du sol, ce qui rend le Compact Granular Leach Test préférable au test en colonne. Enfin, il est primordial de choisir des rapports L/S et des renouvellements assez fréquents pour éviter la limitation du relargage par **l'équilibre thermodynamique** sol – solution ou la **solubilité** d'une espèce. Un compromis est à trouver entre un renouvellement total de la solution de lixiviation, qui peut conduire à des concentrations inférieures aux seuils de détection des appareils d'analyse et un renouvellement partiel trop faible qui favorise la saturation de la solution ou l'atteinte de l'équilibre thermodynamique. Dans l'hypothèse d'un relargage contrôlé par la diffusion, le Compact Granular Leach Test permet alors de déterminer un coefficient de diffusion observé et de quantifier l'interaction avec le sol.

Chapitre V :
Application des tests de lixiviation -
extraction à un sol pollué réel

Chapitre V APPLICATION DES TESTS DE LIXIVIATION – EXTRACTION A UN SOL POLLUE REEL

I. Introduction : finalisation de la méthodologie

1.1. Caractérisation de la mobilité : sélection de tests

A l'issue des tests sur sol artificiellement pollué, les tests les plus pertinents et les plus aisés à mettre en oeuvre ont été retenus. L'étude sur sol artificiellement pollué nous a permis de mettre en évidence une augmentation de la rétention avec le vieillissement de la pollution au bout de quelques mois seulement. Dans le cas du sol frais la limitation du relargage intervient majoritairement à cause de l'équilibre de solubilisation. Dans un sol réel pollué, la pollution est beaucoup plus ancienne et les mécanismes de mobilisation peuvent être différents. L'objectif de cette partie est d'appliquer une méthodologie de détermination de la mobilité au sol réel pour éventuellement modifier certains paramètres des tests.

Les tests sélectionnés sont les tests d'extractions simples qui permettent de mettre en évidence de manière simple les différentes fractions de la pollution en terme de mobilité. Le test de comportement dynamique choisi est le Compact Granular Leach Test qui donne une indication comparative de la mobilité d'un élément par rapport à celle d'une espèce très soluble (sodium par exemple).

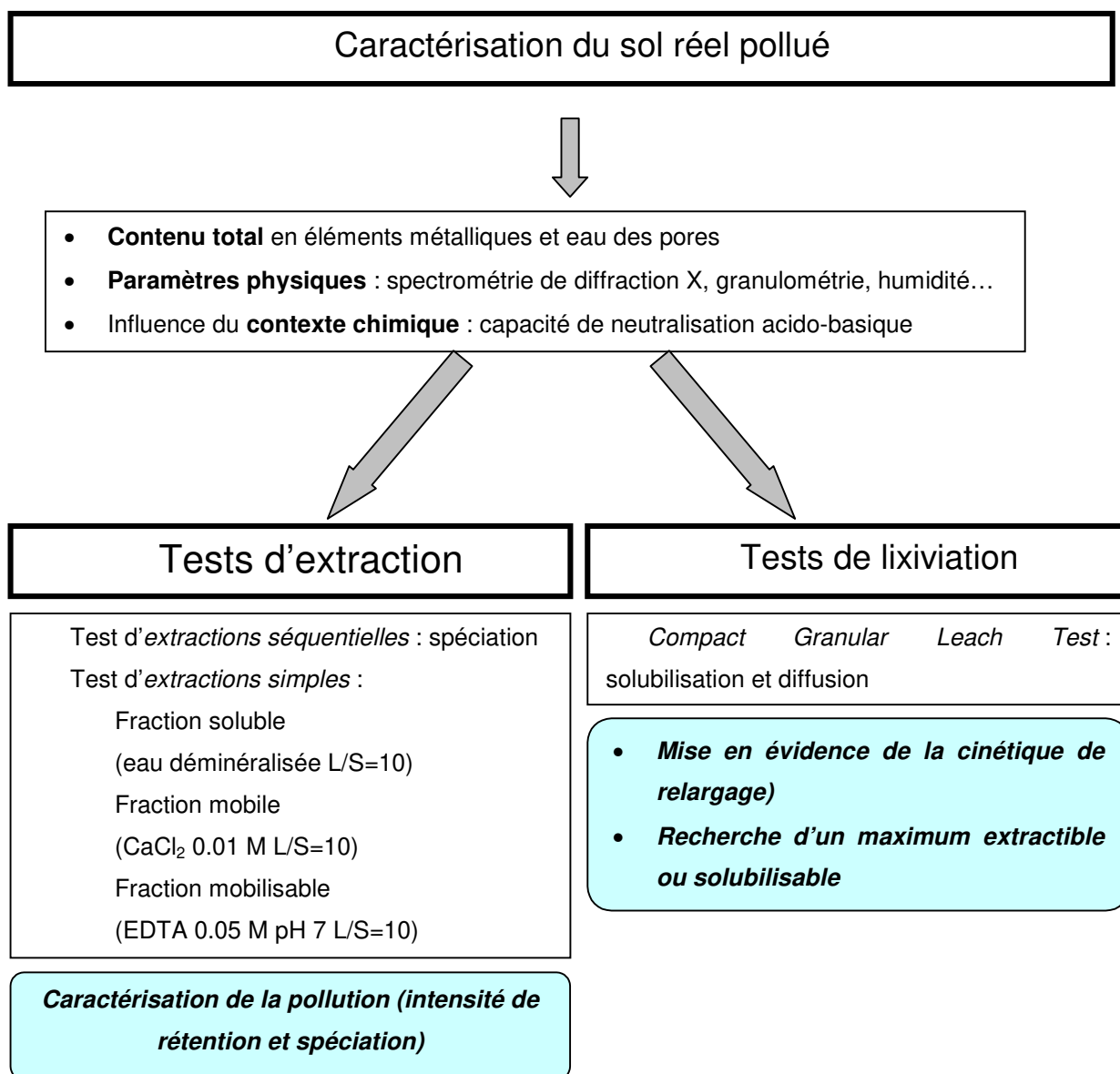
Les extractions séquentielles sont difficiles à mettre en oeuvre et leurs résultats dépendent totalement du protocole utilisé. D'autre part, elles permettent seulement de statuer sur des notions de spéciation. En ce sens, elles ne permettent pas de quantifier directement la mobilité des éléments, mais apparaissent plutôt comme un moyen de caractérisation d'un sol pollué. La procédure sera cependant appliquée au sol réel pour favoriser la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Ce chapitre se compose de trois parties :

- la première présente le **sol étudié** : caractéristiques physiques, contenus totaux, sensibilité au contexte chimique ;
- la deuxième est consacrée à la **caractérisation de la pollution** dans le sol réel pollué au moyen de tests d'extractions séquentielles et d'extractions simples : spéciation, fractions soluble, mobile et mobilisable ;
- la troisième partie décrit la mise en évidence d'une **cinétique de relargage** pour les polluants présents dans le sol réel pollué grâce au Compact Granular Leach Test.

I.2. Synthèse du programme expérimental sur sol réel pollué

Le graphe ci-dessous résume les principales étapes du programme expérimental mené sur sol réel.



II. Matériels et méthodes

II.1. Caractérisation du sol réel pollué

La sélection de tests est appliquée sur le sol pollué réel afin de valider les conclusions obtenues. L'échantillon de sol pollué par les métaux lourds correspond au mélange de trois prélèvements effectués sur un site industriel.

Le sol réel est d'abord complètement caractérisé avant d'être soumis aux tests sélectionnés ci-dessus.

II.1.1. Paramètres physico-chimiques

II.1.1.a. Caractérisation granulométrique

Le sol brut a été tamisé et réparti en 4 fractions granulométriques (Tableau 30) :

Fraction	% massique		
< 10 mm	75.46 %	dont < 2 mm	47.11%
		dont > 2 mm	52.89%
> 10 mm	24.54%		

Tableau 30 : Répartition granulométrique du sol brut et de la fraction < à 10 mm (< et > à 2 mm)

La fraction supérieure à 10 mm constituée de cailloux est mise de côté. La fraction inférieure à 10 mm est elle-même tamisée en deux granulométries inférieure et supérieure à 2 mm.

Une partie de la fraction supérieure à 2 mm est broyée à 2 mm. Les deux fractions (inférieure et supérieure à 2 mm) sont conservées séparément. On reconstitue la fraction inférieure à 10 mm pour chaque test en mélangeant les deux fractions au prorata de leur composition pondérale. **Seule la fraction inférieure à 10 mm est utilisée pour le reste de l'étude, après une réduction de diamètre des particules à 2 mm.**

II.1.1.b. Teneur en eau

Le taux d'humidité relatif du sol est obtenu grâce à la relation suivante entre la pesée du sol humide et celle du sol sec (après séchage à 105°C).

$$\text{taux d'humidité} = \frac{\text{masse sol humide} - \text{masse sol sec}}{\text{masse sol humide}} * 100$$

On obtient une humidité relative de 9.41%.

II.1.2. Contenus totaux

II.1.2.a. Teneurs en polluants dans la matière sèche

La mise en solution des métaux a été effectuée par fusion alcaline, suivie d'une digestion à l'acide par micro-ondes. L'analyse des extraits est effectuée par ICP-AES (APAVE Lyon). Le tableau suivant reprend les résultats obtenus.

Elément	Contenu total en mg/kg de sol sec
As	1560
Cr	38
Na	2210
Pb	10500
Zn	3700

Tableau 31 : Contenus totaux effectués sur le sol réel pollué

La méthode de détermination du contenu total est une méthode destructive. Les teneurs indiquées comprennent donc le fond géochimique naturel du sol. Pour les éléments xénobiotiques : As, Cr, Pb, Zn, la contribution du fond géochimique peut être négligée, contrairement au sodium qui entre dans la composition minéralogique du sol. Le sodium mobile de la solution des pores sera donc déterminé par la série d'extractions simples.

II.1.2.b. Eau des pores

La teneur en polluants dans l'eau des pores a été effectuée selon un protocole expérimental original consistant à introduire dans un volume de sol fermé de l'eau déminéralisée avec une seringue, puis à récupérer l'eau interstitielle par égouttage après mesure du pH (FANTOZZI, 1999).

Elément	Contenu de l'eau des pores en mg/l
As	4.80
Cr	3.94
Pb	3.50

Tableau 32 : Teneurs en polluants dans l'eau des pores en mg/l

II.1.3. Influence du contexte chimique : sensibilité au pH

II.1.3.a. Capacité de neutralisation acido-basique : principe

Le pH est l'un des plus importants paramètres dans le cas des processus de solubilisation des espèces solubles, notamment dans le cas des métaux amphotères. Le test de Capacité de Neutralisation Acido – Basique (CNA - BNC) permet d'étudier la lixiviation d'un matériau solide

granulaire et ainsi d'évaluer son potentiel polluant. Le test de lixiviation mis en place permet la mesure du caractère lixiviable dans des conditions opératoires définies. Les échantillons de sol sont préalablement broyés puis tamisés. La mise en contact entre le sol et la solution de lixiviation dure au minimum 51 heures. Les solutions ont des pH variant de 4 à 12 et le ratio liquide / solide (L/S) est égal à 10. Une série de 10 à 12 échantillons permet l'obtention de la courbe de dépendance de la solubilité des espèces suivies en fonction du pH. L'objectif secondaire de ce test est l'évaluation du pouvoir basique ou acide du matériau aux agressions acides ou basiques.

II.1.3.b. Pouvoir tampon du sol

Le sol possède une capacité à neutraliser les acides ou les bases ajoutés (pouvoir tampon du sol). On distingue trois zones sur une courbe de variation du pH en fonction du nombre de milliéquivalents H^+ ajoutés par gramme de matériau :

- **zone 1** : aucune variation du pH n'est observée, on se situe dans la zone tampon ;
- **zone 2** : une diminution rapide du pH est observée, on se trouve dans la zone d'équivalence ;
- **zone 3** : une lente diminution du pH est notée, puis le pH tend vers une asymptote horizontale.

On peut définir la capacité de neutralisation acide ou basique d'un matériau comme la quantité d'acide (ou de base) nécessaire pour atteindre le point d'équivalence se situant à pH 7. Pour représenter sur une même échelle la quantité de base ou d'acide ajoutés, on raisonne en milli-équivalents H^+ ajoutés. Les milli-équivalents positifs correspondent à l'ajout d'acide tandis que les milli-équivalents négatifs traduisent l'ajout de base.

Le sol brut présente un pH très acide : **pH = 3.31**. Une capacité de neutralisation basique très élevée est observée. En effet il faut ajouter entre (-4) et (-5) méq H^+ /g pour atteindre le pH extrême de 13. Entre le pH naturel et l'ajout de (-3) méq H^+ /g, une augmentation rapide du pH de 3.31 à 12 se produit. Entre (-3) et (-5) méq H^+ /g, un plateau est observé.

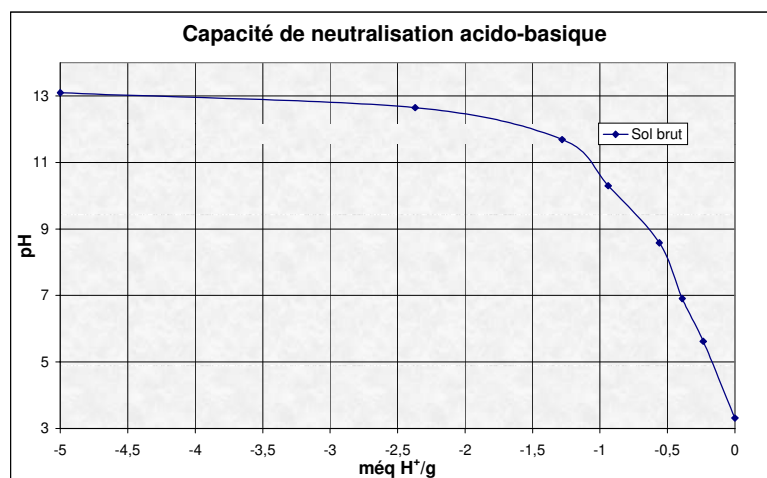


Figure 73 : Capacité de neutralisation acido-basique du sol réel pollué (FANTOZZI, 1999)

II.1.3.c. Sensibilité au pH du relargage des polluants

Le relargage des polluants dépend de plusieurs facteurs : leur mobilité, leur concentration dans le sol et leur solubilité. La solubilité dépend de la composition chimique du lixiviat en équilibre avec le matériau. La concentration des cations métalliques (essentiellement ceux provenant des métaux de transition amphotères) peut augmenter lorsque le pH du lixiviat est très acide ou très basique et elle passe par un minimum pour les valeurs de pH proches de la neutralité. La sensibilité chimique des matériaux en fonction du pH est un paramètre important pour la détermination de la solubilisation des polluants.

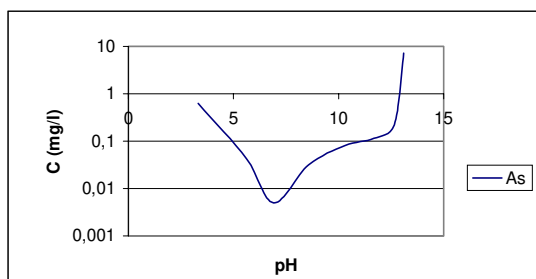


Figure 74 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999)

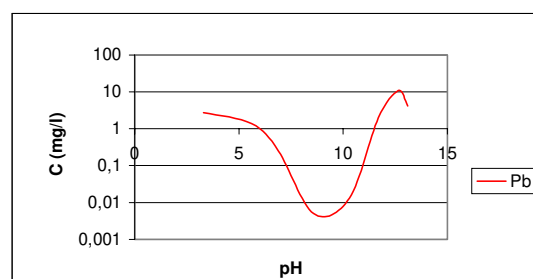


Figure 76 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999)

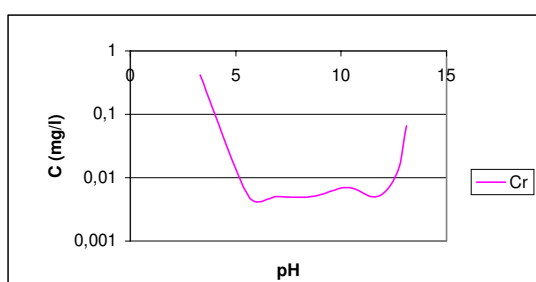


Figure 75 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999)

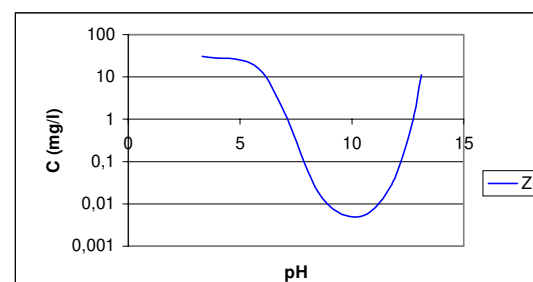


Figure 77 : Sensibilité au pH – Concentration dans les lixiviats (mg/l)(FANTOZZI, 1999)

Le test de dépendance au pH permet de mettre en évidence le rôle du pH dans le processus de lixiviation. La solubilité passe par un minimum pour tous les éléments aux alentours de pH 8-9. Le relargage semble maximal au pH du sol naturel (3.31) pour le chrome et le zinc. La lixiviation de l'arsenic et du plomb est en revanche favorisée par des conditions basiques.

II.2. Méthodes

Les méthodes expérimentales et analytiques utilisées dans cette partie sont identiques à celles mises en œuvre sur sol artificiellement pollué (Chapitre IV). Les extraits ou lixiviats sont centrifugés à 12000 g, filtrés sur membrane en Durapore de 0.22 µm, puis analysés à l'ICP-AES.

II.3. Fiabilité des résultats

Les calculs d'erreurs relatifs aux tests effectués sur sol réel sont identiques à ceux mis en œuvre précédemment et sont disponibles en annexe. Les résultats obtenus sont tous homogènes et significatifs, aucune valeur n'a été écartée à l'issue du test t . Par souci de lisibilité, les barres d'erreurs n'ont pas été représentées sur les graphiques.

III. Caractérisation de la pollution : extractions en batch

III.1. Extractions simples

III.1.1. Procédure

La procédure est identique à celle utilisée pour le sol artificiellement pollué : trois procédures d'extractions simples sont menées sur le sol réel pollué :

- Détermination de la fraction *soluble* : une extraction à l'**eau déminéralisée**, avec un rapport liquide-solide de 10 est conduite pendant 24 heures, sous agitation continue à 7 tours par minute.
- Détermination de la fraction *mobile* : une extraction avec une solution de **CaCl₂ 0.01 M**, avec un rapport liquide – solide de 10 est conduite pendant 2 heures, sous agitation continue à 7 tours par minute.
- Détermination de la fraction *mobilisable* : une extraction avec une solution d'**EDTA 0.05 M, tamponnée à pH 7**, est effectuée avec un rapport liquide – solide de 10, pendant 1 heure, sous agitation continue à 7 tours par minute.

III.1.2. Résultats

Les résultats des extractions simples réalisées sur sol artificiellement pollué ont mis en évidence un temps de contact insuffisant pour permettre l'atteinte de l'équilibre dans le cas de l'arsenic extrait par la solution de chlorure de calcium. En effet, la comparaison des deux extractions ménagées (eau déminéralisée et chlorure de calcium) a montré une meilleure extraction par l'eau déminéralisée. L'explication la plus probable, outre la légère différence de pH entre les deux solutions, est le temps de contact prolongé. Nous essaierons donc de confirmer cette hypothèse sur sol réel, afin de préconiser éventuellement un temps de contact plus long.

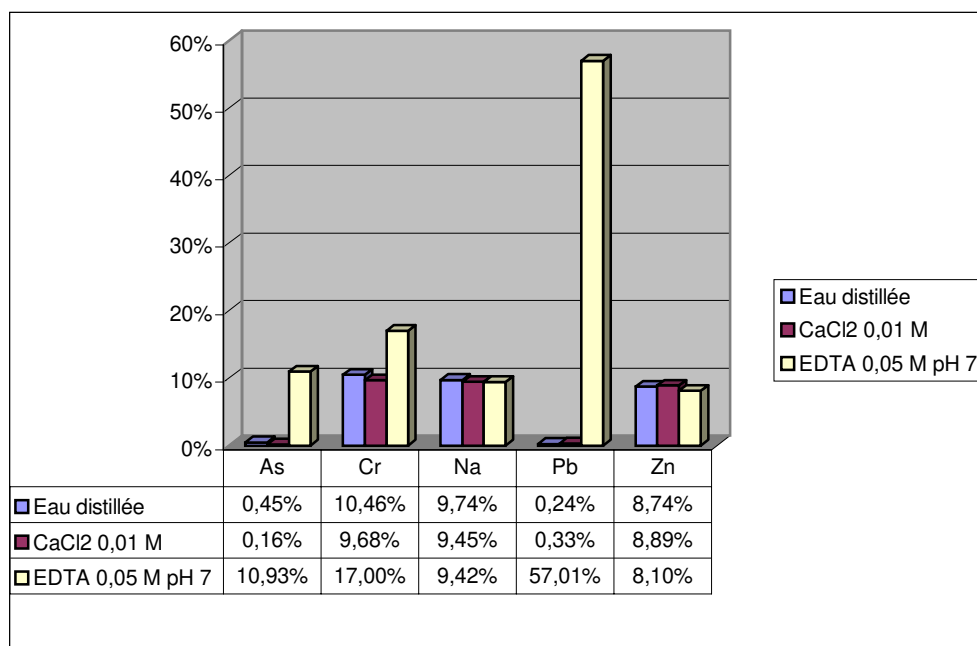


Figure 78 : Extractions simples sur sol réel pollué : teneurs extraites (% du contenu total)

Le comportement des différents éléments est conforme à leur sensibilité au pH donnée par le test de neutralisation acido-basique. Dans les conditions acides des extractions ménagées (le pH des suspensions à l'équilibre se situe aux environs de 3), le relargage du chrome et du zinc sont maximisés, contrairement au plomb et à l'arsenic. Le sodium est en revanche peu sensible aux variations de pH.

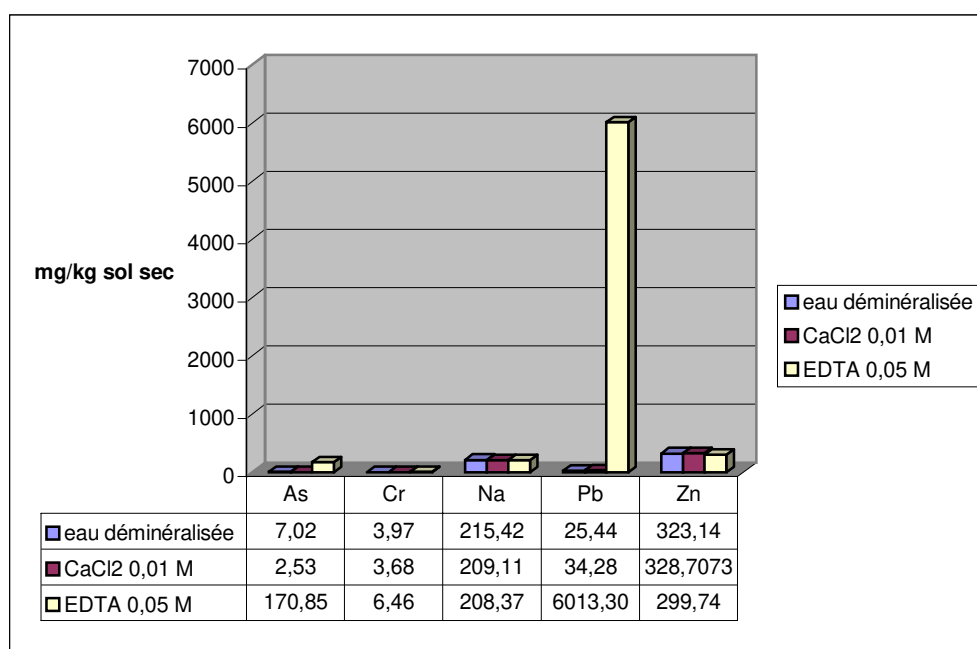


Figure 79 : Extractions simples sur sol réel pollué : teneurs extraites en mg/kg sol sec

La première information fournie par la procédure d'extractions simples est la quantité de sodium extractible, soit environ 10 % du sodium total (déterminé par une méthode destructive). La teneur extraite est identique pour les trois extractants. Etant donnée la forte solubilité des sels de sodium, cette valeur peut être considérée comme le **potentiel lixiviable du sodium**, soit **210 mg/kg de sol sec**.

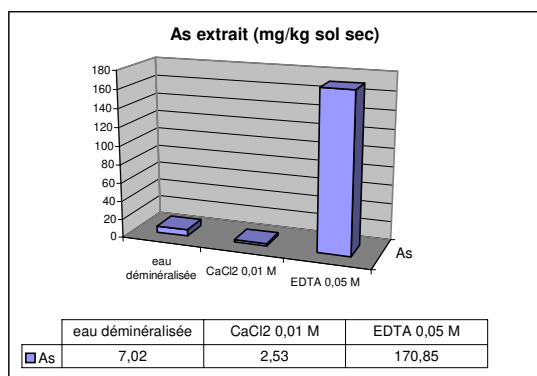


Figure 80 : Extractions simples sur sol réel pollué : As extrait (mg/kg sol sec)

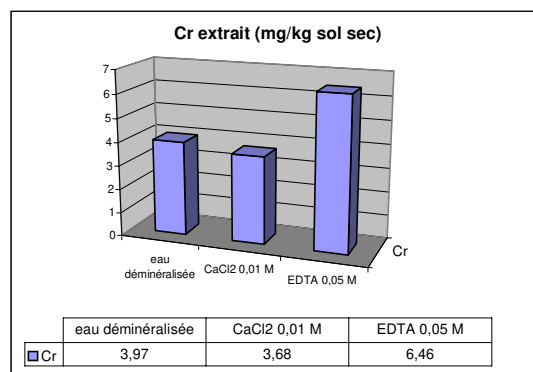


Figure 81 : Extractions simples sur sol réel pollué : Cr extrait (mg/kg sol sec)

Arsenic : Les quantités extraites par les extractants « doux » (eau déminéralisée et chlorure de calcium) sont très faibles (moins de 1 % du contenu total). Dans les conditions du test, la fraction mobile de l'arsenic paraît négligeable. La fraction mobilisable représente environ 11 % du contenu total.

L'observation des teneurs extraites en mg/kg de sol sec soulève les mêmes interrogations que pour le sol artificiellement pollué. En effet, la quantité lixiviée lors de l'extraction à l'eau déminéralisée est trois fois plus importante que la quantité extraite avec la solution de chlorure de calcium. Les pH d'équilibre pour les deux extractions ménagées sont sensiblement les mêmes (environ 2.75), la différence provient donc du **temps de contact trop faible** de l'extraction au chlorure de calcium, qui ne permet pas l'atteinte de l'équilibre thermodynamique, dans le cas de l'arsenic.

La fraction mobilisable de l'arsenic est déterminée en 1 heure de temps de contact, mais avec une solution d'EDTA tamponnée à pH 7 qui permet une solubilisation maximale.

Chrome : Aux incertitudes près, les quantités extraites par les procédures d'extractions ménagées sont identiques et représentent environ 10 % du contenu total. Les effets cinétiques ne semblent pas affecter le relargage. La fraction mobilisable représente 17 % du contenu total.

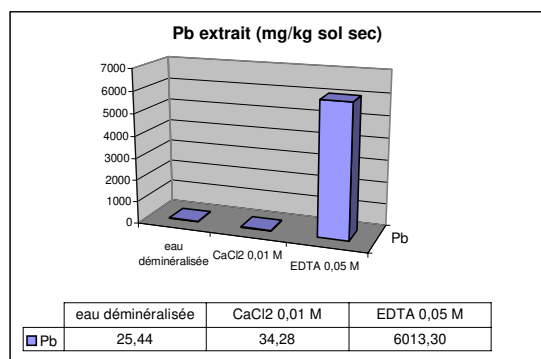


Figure 82 : Extractions simples sur sol réel pollué : Pb extrait (mg/kg sol sec)

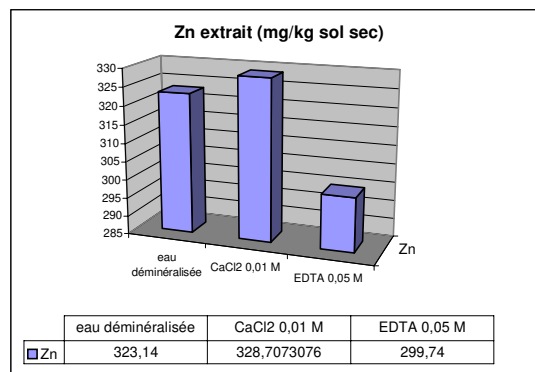


Figure 83: Extractions simples sur sol réel pollué : Zn extrait (mg/kg sol sec)

Plomb : Les fractions extraites par les extractions ménagées sont très faibles, voire négligeables. La fraction mobilisable est en revanche très importante (57 % du contenu total). Cette grande différence entre les deux types d'extractions traduit une forte rétention du plomb dans le sol, mais un risque de mobilisation non négligeable à long terme. Cette fraction mobilisable ne dépend pas du contexte chimique. En effet, l'extraction du plomb depuis un sol pollué en utilisant l'EDTA est réputée indépendante du pH (PETERS AND SHEM, 1992).

Zinc : Les trois extractions donnent un résultat similaire, soit environ 9 % du contenu total. Ce résultat a été rapporté pour le zinc par VAN DER SLOOT (1996), dans une étude où les résultats des tests mis en œuvre (extractions avec EDTA, CaCl₂, Hac, NaNO₃) sont corrélés avec la courbe du test de capacité de neutralisation acido-basique. Dans notre cas, le sol a un fort pouvoir tampon et les extractions sont toutes conduites à un pH proche du pH naturel du sol (environ 3). D'après des études de corrélation sol – plante (ATEN and GUPTA, 1996), le pH semble être un facteur contrôlant plus fort pour le relargage que les différences entre les extractants ménagés.

III.1.3. Mise en évidence des effets cinétiques : cinétique de désorption à l'eau

Les résultats obtenus pour l'arsenic avec différents extractants et différents temps de contact laissent supposer l'existence d'effets cinétiques. Afin d'évaluer le temps nécessaire à la mise en équilibre de chaque élément, une étude cinétique de la désorption à l'eau a été menée sur le sol réel pollué. Plusieurs extractions en batch, dans les mêmes conditions que l'extraction à l'eau déminéralisée précédemment effectuée, sont conduites en parallèle avec des temps de contact allant de 1 heure à 72 heures.

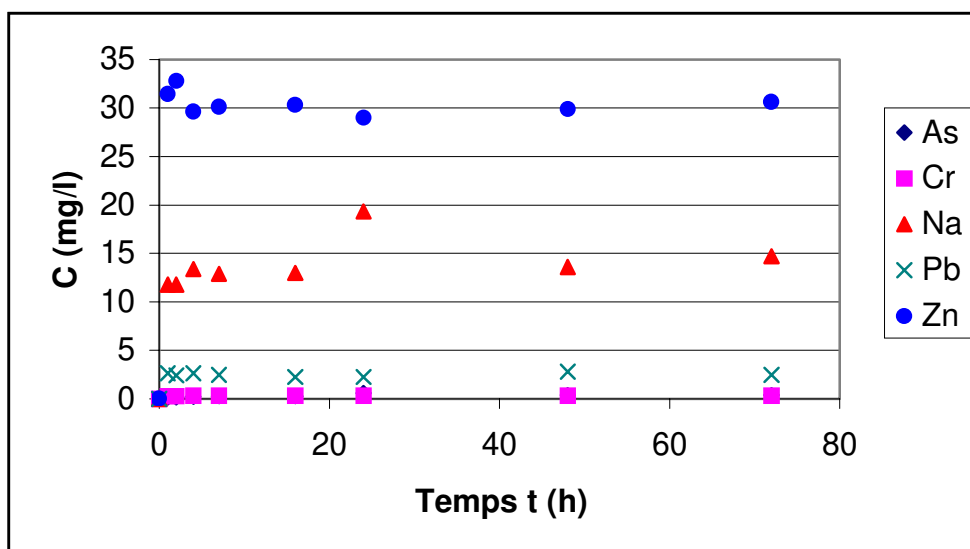


Figure 84 : Cinétique de désorption du sol réel pollué : concentration en solution (mg/l)

Dans le cas du sodium, du plomb et du zinc, la cinétique de désorption est quasi instantanée, l'équilibre est quasiment atteint au bout d'une heure.

Le comportement de l'arsenic est comparé à celui du chrome :

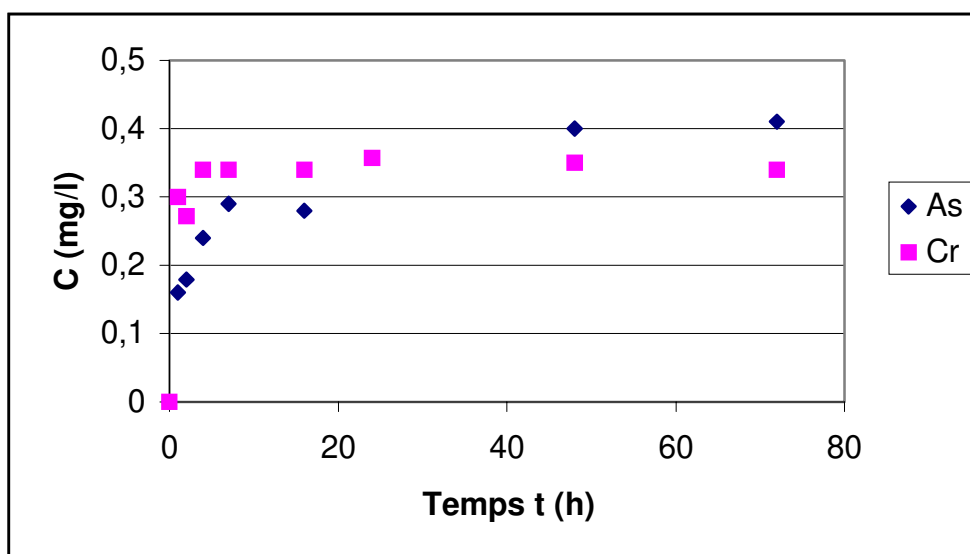


Figure 85 : Cinétique de désorption du sol réel pollué : comportement de l'arsenic

La mise en équilibre semble se faire beaucoup plus lentement pour l'arsenic que pour le chrome. D'après les graphes, la constante de temps dans l'hypothèse d'une cinétique de premier ordre est inférieure à 1 heure pour le chrome, tandis qu'elle est d'environ 7 heures pour l'arsenic.

L'étude cinétique de la désorption du sol réel pollué montre que l'équilibre est atteint de manière quasi instantanée pour le chrome, le sodium, le plomb et le zinc. La mise en équilibre de l'arsenic nécessite en revanche environ 24 heures. **Le temps de contact de l'extraction ménagée au chlorure de calcium (2 heures) est donc insuffisant pour atteindre l'équilibre pour l'arsenic.**

III.1.4. Conclusion

La plupart des extractions simples ont été développées dans une optique de corrélation sol – plante (LEBOURG *et al.*, 1996) , le plus souvent pour évaluer le transport de cations métalliques. Il s'avère que les protocoles définis ne s'appliquent pas avec succès sur n'importe quel élément. Ainsi la cinétique d'extraction de l'arsenic est trop lente pour permettre une mise en équilibre complète dans les conditions de l'extraction au chlorure de calcium (granulométrie de 2 mm, rapport L/S de 10, temps de contact de 2 heures). Ainsi un temps de contact de **24 heures** avec une granulométrie de 2 mm semble plus adapté pour permettre une solubilisation complète des cations et des anions quel que soit l'extractant utilisé.

L'influence du pH est également prépondérante et prime sur la nature de l'extractant dans le cas ces extractions ménagées (ATEN and GUPTA, 1996), surtout dans le cas d'un sol présentant un fort pouvoir tampon.

En terme de mobilité, le chlorure de calcium et l'eau déminéralisée donnent des résultats similaires et définissent **une fraction mobile à court terme ou dans des conditions de lixiviation non agressives**. L'extraction à l'EDTA des cations permet une solubilisation maximale par chélation et n'est pas sensible au pH. La solution d'EDTA tamponnée à pH 7 est utilisée pour favoriser une solubilisation maximale des oxy-anions (arsenic et chrome). Dans notre sol réel pollué, le fort pouvoir tampon du sol règle le pH de la solution d'extraction aux environ de 3. Cependant l'observation de la courbe de neutralisation acido-basique fait remarquer un maximum de solubilité pour l'arsenic en conditions basiques (pH>10) ou en conditions acides (pH<4), et un maximum de solubilité pour le chrome en conditions acides. Dans le contexte chimique développé par le sol, la solution d'EDTA permet également une solubilisation maximale des oxy-anions. L'extraction à l'EDTA permet donc l'obtention de la **fraction mobilisable, c'est-à-dire la fraction maximale extractible dans un scénario et un contexte chimique donnés**.

Dans un contexte chimique et un scénario d'exposition définis, les extractions simples peuvent déterminer une **échelle de mobilité** pour les différents polluants présents dans un sol. L'interprétation de ces tests de mobilité doit être effectuée élément par élément, en considérant l'influence du contexte chimique, par un test de capacité de neutralisation acido-basique sur le sol considéré par exemple.

III.2. Extractions séquentielles

III.2.1. Procédure

L'application de la procédure d'extractions séquentielles au sol réel pollué permet de mettre en évidence la localisation de la pollution. Rappelons que l'étape 1 dégrade la phase liée aux carbonates et fixée de manière échangeable, l'étape 2 permet la solubilisation des éléments liés aux oxydes métalliques, tandis que l'étape 3 libère les polluants retenus sur la matière organique. Il convient de noter que les fractions extraites par les extractions séquentielles témoignent d'une spéciation opérationnelle, c'est-à-dire dépendante du protocole utilisé. L'information que les résultats des extractions séquentielles véhiculent est donc plutôt qualitative. Cependant la répartition de la pollution obtenue permet d'éclairer les résultats des extractions simples.

III.2.2. Résultats

Les graphes ci-dessous rapportent les quantités de polluants extraites à chaque étape, en mg/kg de sol sec, puis en pourcentage par rapport au contenu total, ce qui permet l'évaluation de la fraction résiduelle non extraite.

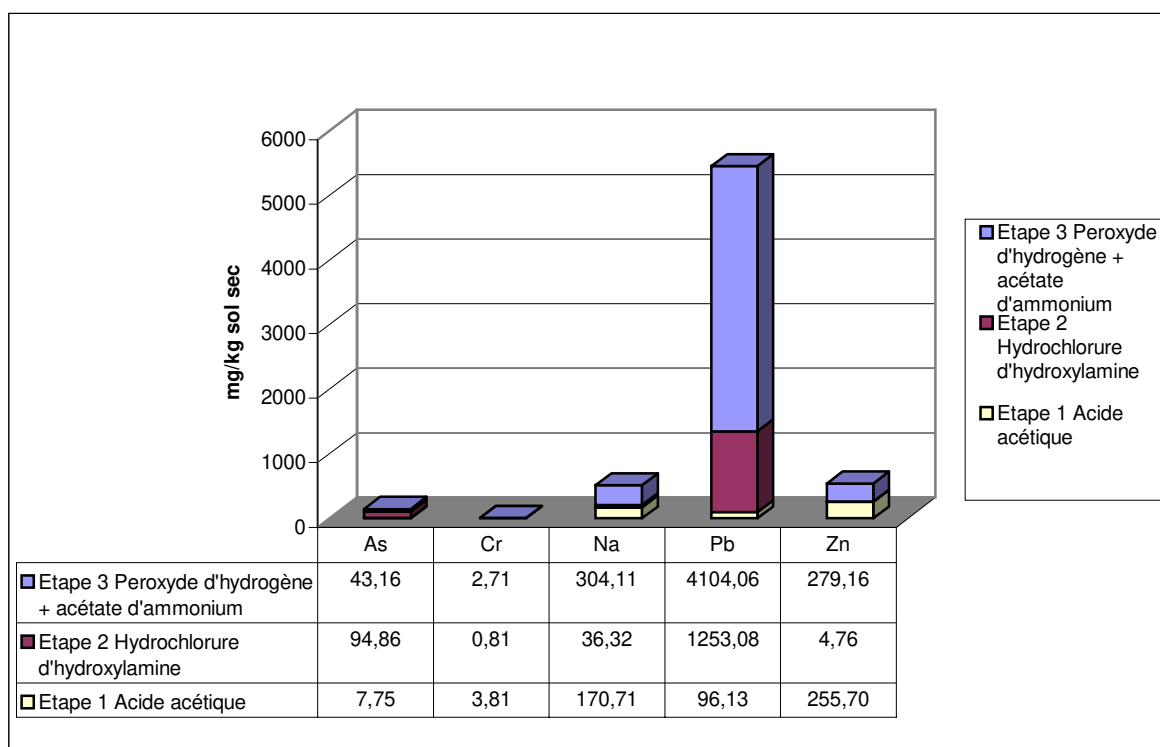


Figure 86 : Extractions séquentielles sur sol réel pollué : teneurs extraites en mg/kg de sol sec

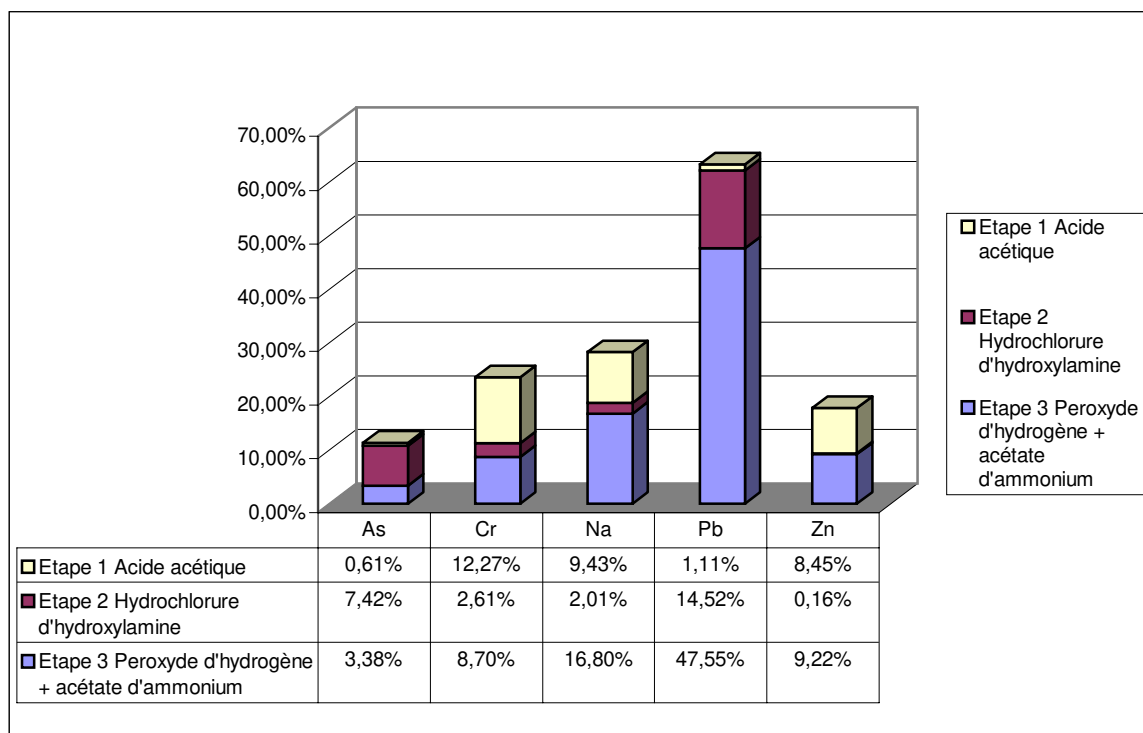


Figure 87 : Extractions séquentielles sur sol réel pollué : quantités extraites en % du contenu total

A l'issue du protocole d'extractions séquentielles, il est possible de calculer la fraction totale extraite, qui représente une fraction potentiellement extractible.

	As	Cr	Na	Pb	Zn
Quantité totale extraite (mg/kg sol sec)	146	7	511	5453	540
Fraction du contenu total extraite	11.4 %	23.6 %	28.2 %	63.2 %	17.8 %

Tableau 33 : Teneurs totales extraites par la procédure d'extractions séquentielles

La **fraction résiduelle** non extraite est très importante pour l'arsenic, le chrome et le zinc. Une grande partie de la pollution semble être retenue de manière irréversible dans le sol.

III.2.3. Spéciation opérationnelle et mobilité

Les extractions séquentielles permettent de statuer sur la spéciation des polluants dans le sol et de comprendre les résultats des extractions simples. A cet effet, la comparaison des deux types d'extractions a été effectuée pour chaque élément. En outre, la somme des trois étapes d'extraction peut être considérée comme une fraction accessible à la lixiviation et comparée à la fraction mobilisable déterminée avec le test à l'EDTA.

Arsenic : La fraction extraite par l'acide acétique est très faible (0.61 %), elle correspond exactement au cumul de la fraction soluble (cf. extraction à l'eau 0.45 %) et d'une faible fraction facilement mobile (cf. extraction au CaCl_2 0.16 %).

Environ 7 % de l'arsenic est extrait lors de la deuxième étape. Ce résultat, conforme aux données de la littérature, montre une **fixation prépondérante de l'arsenic sur les oxydes métalliques du sol**, d'où la forte rétention observée.

Environ 3 % de l'arsenic est extrait lors de la troisième étape : l'arsenic correspondant est complexé ou précipité sur la matière organique.

La somme des fractions extraites lors des extractions séquentielles est équivalente à la fraction extraite par l'EDTA (environ 11 %). Le temps de contact de l'extraction à l'EDTA semble donc suffisant pour atteindre l'équilibre puisque les deux approches donnent la même fraction mobilisable. La partie mobilisable de la pollution par l'arsenic est relativement faible, mais très supérieure à la fraction facilement mobile (0.16 %). Le risque de mobilisation (faible) s'inscrit dans une perspective de durée importante ou de conditions de lixiviation agressives.

Chrome : La fraction extraite par l'acide acétique représente visiblement majoritairement la partie soluble de la pollution (12 %). En effet, l'extraction simple à l'eau déminéralisée donne une fraction soluble de 10 %. La partie extraite par l'hydrochlorure d'hydroxylamine est négligeable (3 %). La rétention du chrome se fait majoritairement sur la **matière organique** (9 % pour la troisième étape). Cependant la majorité du chrome semble retenu de manière irréversible : la différence entre le contenu total et la quantité extraite par les trois étapes montre une fraction résiduelle de l'ordre de 75 %. Le chrome correspondant est vraisemblablement incorporé dans la structure cristalline du sol.

En outre l'EDTA extrait seulement 17 % du chrome total. Le chrome semble donc exhiber une faible mobilité à court et à long terme. La mobilisation du chrome nécessite donc des conditions de lixiviation beaucoup plus agressives.

Plomb : Les résultats des extractions séquentielles pour le plomb mettent en évidence une fraction extraite par l'hydrochlorure d'hydroxylamine (14 %) : la rétention du plomb s'effectue donc en partie sur les **(hydr)oxydes métalliques**. Cependant la majeure partie du plomb (environ la moitié du contenu total) semble fixée sur la **matière organique**, comme le montre le résultat de la troisième étape d'extraction. La faible fraction extraite par l'acide acétique (1 %) correspond visiblement à la pollution liée aux carbonates. En effet, la fraction liée par échange cationique est évaluée grâce à l'extraction au chlorure de calcium et s'avère très faible, voire confondue avec la fraction soluble (respectivement 0.24 % et 0.33 %).

Les niveaux d'énergie mis en jeu dans les mécanismes de fixation étant élevés, la complexation des cations métalliques par les (hydr)oxydes métalliques et complexation par la matière organique conduit à une fixation stable, d'où la faible mobilité du plomb en conditions non agressives. Il convient de remarquer que la fraction extraite par l'EDTA est du même ordre de grandeur que la somme des fractions extraites par les trois séquences (respectivement 57 % et 62 % du contenu total). Le plomb potentiellement mobilisable représente donc environ 60 % du contenu total.

Zinc : Les résultats des trois extractions simples pratiquées sur le sol réel pollué sont équivalents (fraction extraite de 8 à 9 %). Les extractions séquentielles donnent une fraction extraite par l'acide acétique de 8.45 %, qui correspond exactement à la fraction mobile déterminée par l'extraction au chlorure de calcium. La fixation du zinc semble se faire majoritairement par échange cationique ou par fixation sur les carbonates. En effet, l'ion Zn^{2+} , dont le rayon ionique est inférieur à celui de l'ion du calcium, se substitue à ce dernier pour former un sel qui présente la même structure que la calcite. Dans le cas de l'ion Pb^{2+} , dont le rayon ionique est supérieur à celui de l'ion calcium, il n'y a pas de substitution isomorphe de Ca^{2+} , mais formation d'un sel de carbonate orthorombique (PLASSARD, 1999). La fraction liée aux hydroxydes métalliques est nulle, tandis que la fraction liée à la matière organique représente environ 10 %. La fraction résiduelle est importante, de l'ordre de 80 %.

La fraction mobilisable déterminée par l'extraction à l'EDTA (9 %) se situe en deçà de la fraction extraite lors de la procédure d'extractions séquentielles (17.8 %). Il est cependant possible de conclure que le zinc semble assez mobile à court terme, mais le relargage potentiel reste limité en quantité (entre 300 et 500 mg/kg de sol sec selon le potentiel lixiviable considéré) puisque la fraction mobilisable et la fraction mobile sont du même ordre de grandeur.

III.2.4. Conclusion

A l'issue du protocole d'extractions, il est possible de définir une « **spéciation opérationnelle** », c'est-à-dire de fournir, avec un protocole donné, une distribution de la pollution selon l'extractant utilisé : fraction liée aux carbonates et échangeable, fraction liée aux oxydes et (hydr)oxydes métalliques, fraction liée à la matière organique.

L'arsenic semble majoritairement lié aux hydroxydes métalliques. Le chrome possède une fraction soluble non négligeable et est également fixé sur la matière organique. La rétention du plomb, très forte, se fait principalement sur les hydr(oxydes) métalliques et sur la matière organique. Le zinc se répartit en une fraction échangeable et une fraction liée à la matière organique.

Les extractions séquentielles montrent également une **gradation dans la rétention**, chaque étape mettant en œuvre des réactifs de force croissante.

Cependant, étant donnée la diversité des extractants et modes opératoires utilisés, la comparaison entre deux sols n'est possible qu'avec le même protocole. Il paraît donc difficilement envisageable de déterminer une échelle de mobilité quantitative avec ce type de test.

Dans le cadre de notre étude, l'utilisation des extractions séquentielles rentre plutôt dans un **cadre qualitatif de compréhension des phénomènes de fixation des éléments dans les sols** : modes de fixation, cinétiques de rétention...

IV. Dynamique de relargage : Compact Granular Leach Test

IV.1. Protocole

Le protocole est identique à celui utilisé pour le sol artificiellement pollué (cf. chapitre IV).

Les éléments suivis sont : l'arsenic, le chrome, le plomb, le sodium et le zinc.

IV.2. Paramètres

Les paramètres du test sont les suivants :

Paramètres du Compact Granular Leach Test	
Humidité initiale H_i	10 %
Masse de sol humide mise en œuvre M (g)	82.79
Eau ajoutée pour saturation (g)	8.00
Masse de sol saturé mise en œuvre M_{sat} (g)	90.79
Humidité à saturation H_{sat}	17.93 %
Hauteur du lit granulaire h (cm)	2.4
Epaisseur du lit de billes de verre (cm)	1
Masse volumique humide du matériau compacté d (kg/m^3) = $M/(A.h)$	1781
Masse volumique sèche du matériau compacté d (kg/m^3) = $M(1-H_i)/(A.h)$	1471
Aire du lit granulaire A (m^2)	$2.12E^{-3}$
Volume d'eau déminéralisée initial V_{init} (l)	0.200
Volume d'eau total $V=V_{init} + M_{sat} \cdot H_{sat}$ (l)	$0.200+0.0908 \cdot 0.179 =$ 0.216

Tableau 34 : Paramètres du Compact Granular Leach Test (sol réel pollué)

IV.3. Résultats

IV.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats

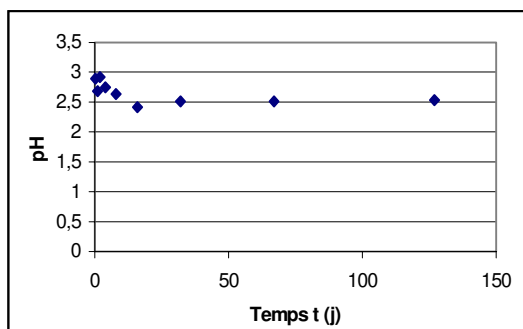


Figure 88 : pH des lixiviats – CGLT sol réel pollué

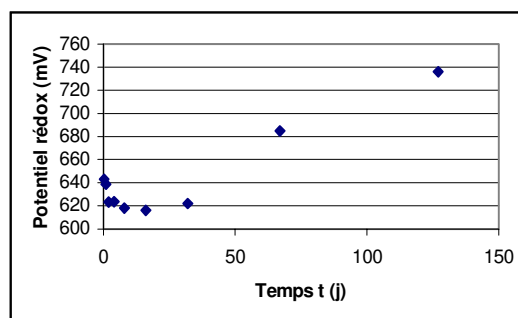


Figure 90 : Potentiel rédox des lixiviats – CGLT sol réel pollué

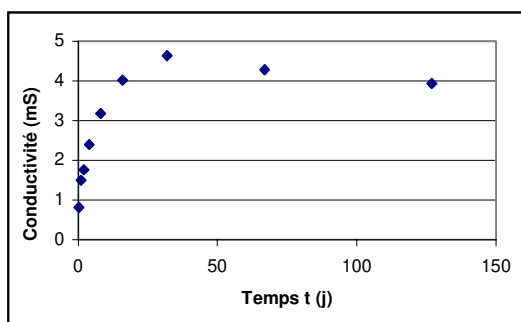


Figure 89 : Conductivité des lixiviats – CGLT sol réel pollué

Le pH est assez stable durant le test, légèrement plus faible que le pH du sol naturel. Le pouvoir tampon du sol est très important. La conductivité augmente progressivement avec le relargage des éléments, puis se stabilise. La légère diminution observée au palier provient du renouvellement partiel de la solution. Le potentiel rédox semble augmenter avec le temps, mais la mesure de cette grandeur étant difficile à obtenir, il paraît hâtif d'en tirer des conclusions.

IV.3.2. Relargage cumulé

IV.3.2.a. Quantités relarguées

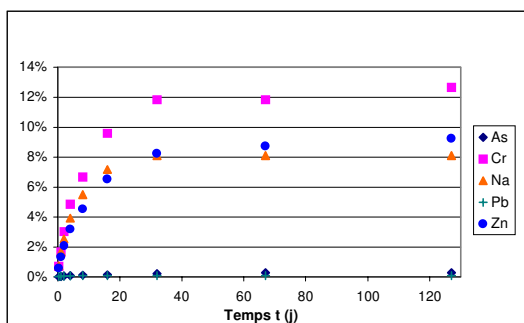


Figure 91 : Compact Granular Leach Test sur sol réel pollué : quantités cumulées lixiviées (% du contenu total)

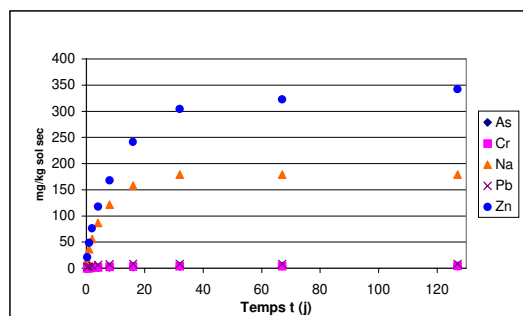


Figure 92 : Compact Granular Leach Test sur sol réel pollué : quantités cumulées lixiviées (mg/kg sol sec)

Les masses cumulées relarguées sont :

- Sensiblement égale au sodium soluble déterminé précédemment (8 %)
- Relativement faibles pour le chrome (12 %) et le zinc (9%)
- Très faibles pour l'arsenic (0.25 %) et le plomb (0.08 %).

Il est à noter que la quantité cumulée lixiviée après 100 heures est sensiblement égale à la fraction mobile déterminée précédemment grâce à une extraction au CaCl_2 0.01 M, soit respectivement 0.2 % pour l'arsenic, 10 % pour le chrome, 9% pour le sodium, 0.3 % pour le plomb et 9% pour le zinc.

IV.3.2.b. Cinétique de relargage

L'évolution de la teneur extraite pour chaque élément est représentée ci-après afin de permettre la visualisation de la cinétique de relargage.

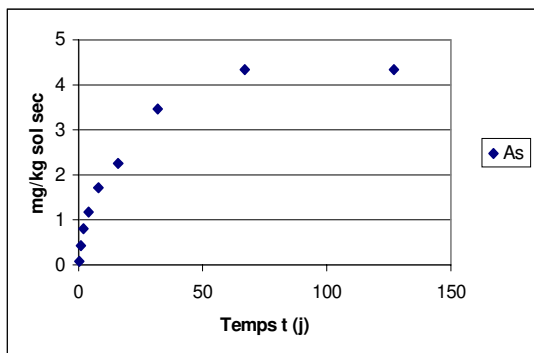


Figure 93 : CGLT – Arsenic extrait (mg/kg sol sec)

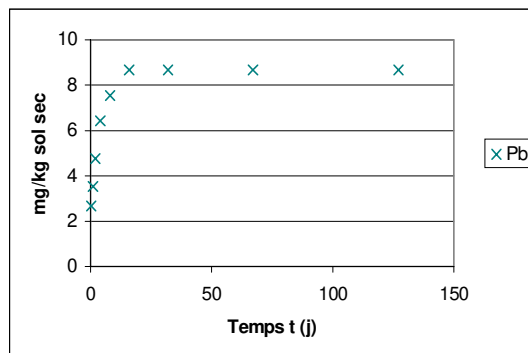


Figure 96 : CGLT – Plomb extrait (mg/kg sol sec)

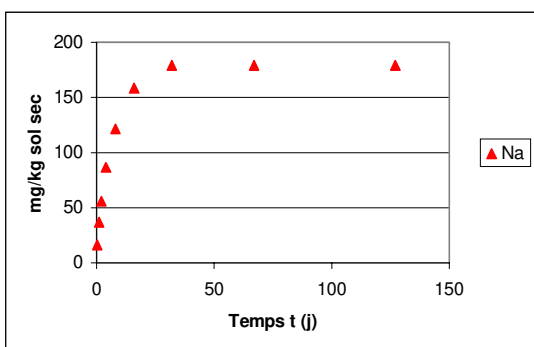


Figure 94 : CGLT – Sodium extrait (mg/kg sol sec)

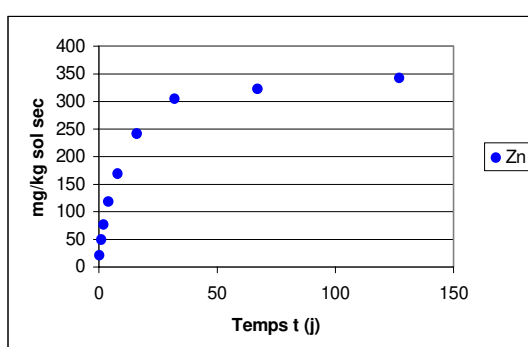


Figure 97 : CGLT - Zinc extrait (mg/kg sol sec)

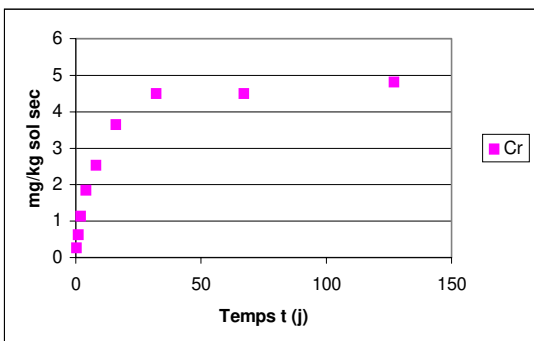


Figure 95 : CGLT – Chrome extrait (mg/kg sol sec)

Les courbes d'évolution temporelle des masses lixiviées en chrome, sodium et zinc présentent toutes une allure similaire, le relargage semble proportionnel à la racine carrée du temps, puis atteint un palier au bout de quelques semaines de lixiviation. Le palier est particulièrement net pour le sodium.

L'arsenic semble présenter une cinétique de relargage plus lente, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment. La cinétique du plomb semble en revanche plus rapide, cet élément exhibe en effet très rapidement un comportement asymptotique.

IV.3.3. Mise en évidence du phénomène contrôlant le relargage

Le palier observé sur les courbes de lixiviation traduit une limitation du relargage. Cette limitation peut être due à différents phénomènes : épuisement au sein du matériau, atteinte de l'équilibre thermodynamique, précipitation de l'espèce en solution...L'objectif de ce paragraphe est de déterminer la nature du mécanisme de transfert entre le sol et la solution, puis le phénomène limitant le relargage.

IV.3.3.a. Représentation des émissions et des flux de polluants

Flux moyens

Pour permettre d'identifier les mécanismes de relargage, nous représentons le flux de polluants en fonction du temps moyen défini au chapitre précédent. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, cette représentation présente l'inconvénient de prévaloir d'un comportement diffusionnel ou à front de solubilisation et doit donc être utilisée avec prudence. Le temps moyen T_i est obtenu par moyenne logarithmique.

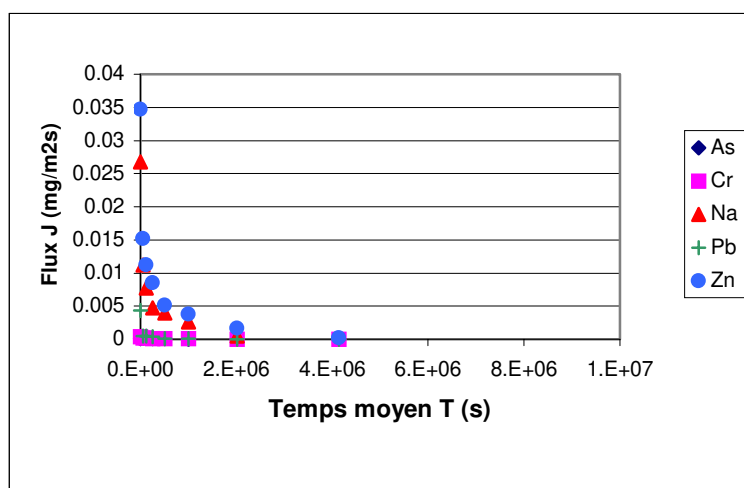


Figure 98 : Compact Granular Leach Test sol réel pollué : flux de polluants ($\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$)

Le flux des polluants décroissant rapidement, nous choisissons une représentation logarithmique pour représenter l'évolution du flux de chaque élément. Cette représentation permet également d'appréhender la nature du mécanisme de relargage. Une droite de pente -0.5 est tracée conjointement afin de permettre l'identification d'un mécanisme diffusionnel apparent le cas échéant. Dans l'hypothèse d'un contrôle par la diffusion dans le matériau, le logarithme du flux en fonction du logarithme du temps moyen est ainsi représenté sous la forme d'une droite de pente -0.5 .

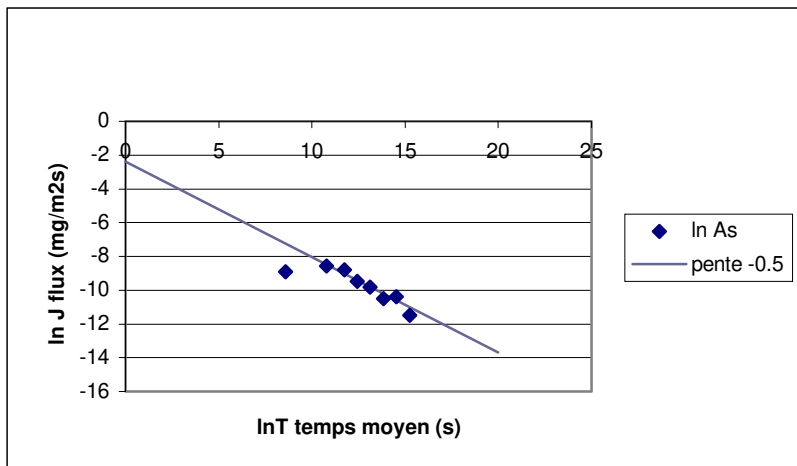


Figure 99 : CGLT sol réel - Evolution du flux d'arsenic

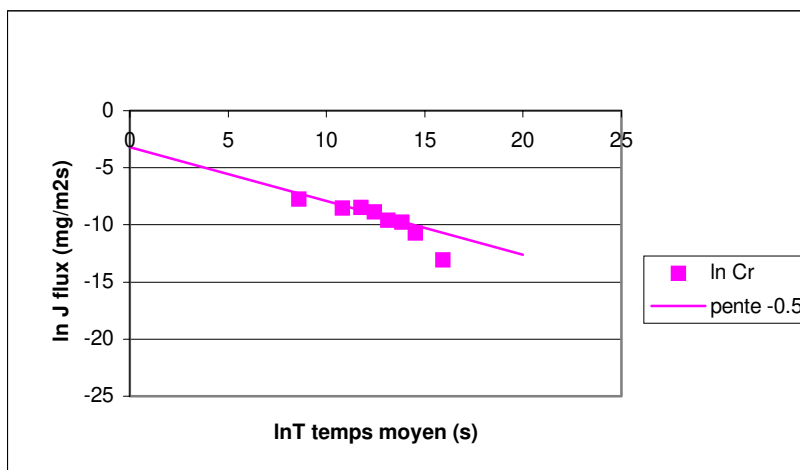


Figure 100 : CGLT sol réel - Evolution du flux de chrome

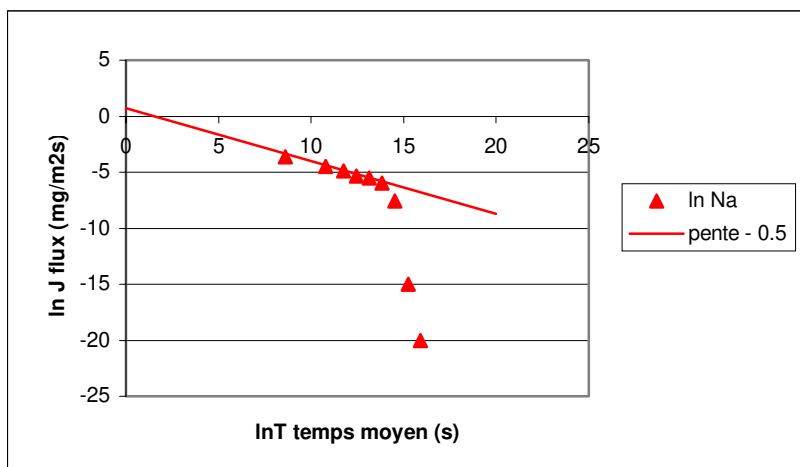


Figure 101 : CGLT sol réel - Evolution du flux de sodium

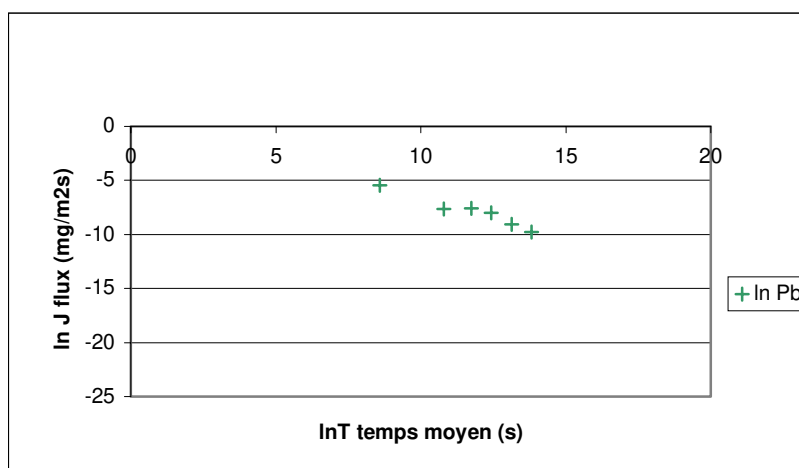


Figure 102 : CGLT sol réel - Evolution du flux de plomb

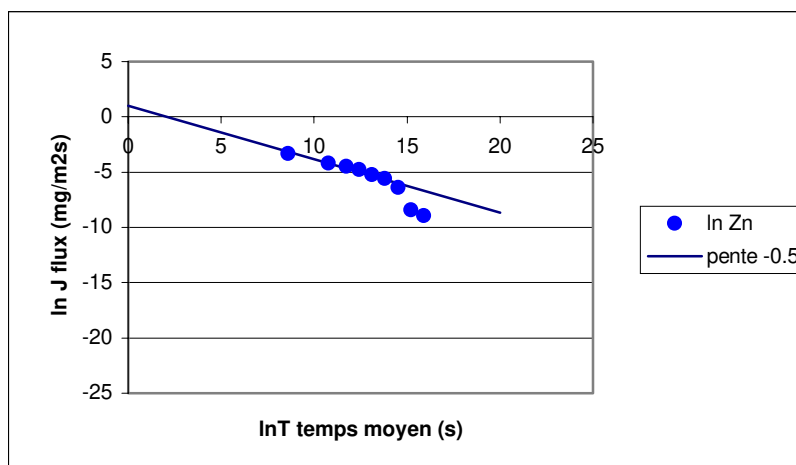


Figure 103 : CGLT sol réel - Evolution du flux de zinc

Le flux de plomb ne semble pas être inversement proportionnel au temps, les points expérimentaux sont alignés sur une droite de pente plus faible en valeur absolue que 0.5.

Après les premières heures de relargage, le flux semble inversement proportionnel à la racine carrée du temps (pente -0.5) pour l'arsenic, le chrome, le sodium et le zinc, puis on observe un fléchissement de la courbe. L'arsenic montre un flux proportionnellement moins important que les autres éléments pendant les premiers instants de la lixiviation, sans doute dû à sa cinétique de relargage plus lente.

Le flux de chrome, de sodium et de zinc subit une limitation, qui se traduit par des points expérimentaux situés au-dessous de la droite de pente -0.5 . La nature du phénomène limitant le relargage sera appréhendée ultérieurement.

Emissions cumulées

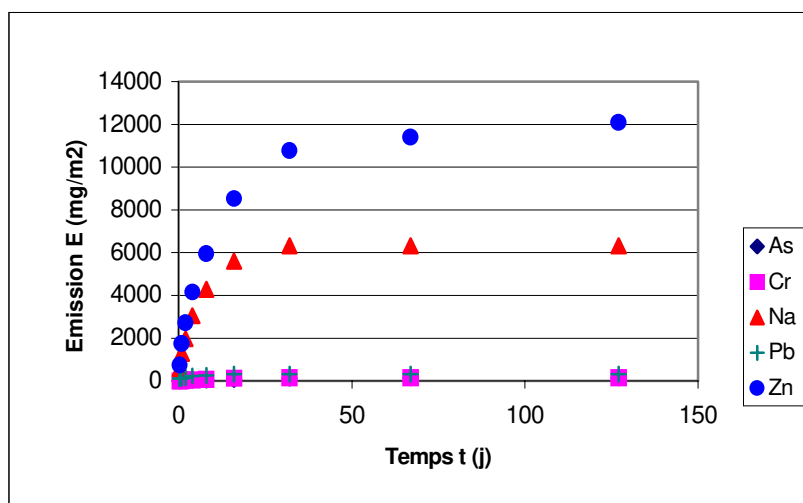


Figure 104 : Compact Granular Leach Test : émissions cumulées (mg/m^2)

La comparaison des émissions des différents éléments permet d'évaluer la mobilité relative des polluants. Dans le cas du sol réel pollué, l'élément présentant la plus forte émission en valeur absolue est le zinc ($12000 mg/m^2$), suivi du sodium ($6000 mg/m^2$). Les émissions de l'arsenic, du chrome et du plomb sont beaucoup plus faibles (de l'ordre de quelques centaines de mg/m^2).

L'évolution des émissions cumulées pour chaque élément est tracée dans un système d'axe logarithmique. Le tracé du logarithme de l'émission (en mg/m^2) en fonction du logarithme du temps (en s) permet de révéler un relargage proportionnel à la racine carrée du temps, qui se traduit par une portion de droite de pente 0.5. Le premier point n'est pas pris en compte pour le calcul de cette pente. En effet, le lit de billes de verre introduit une résistance au transfert qui « fausse » les premières valeurs.

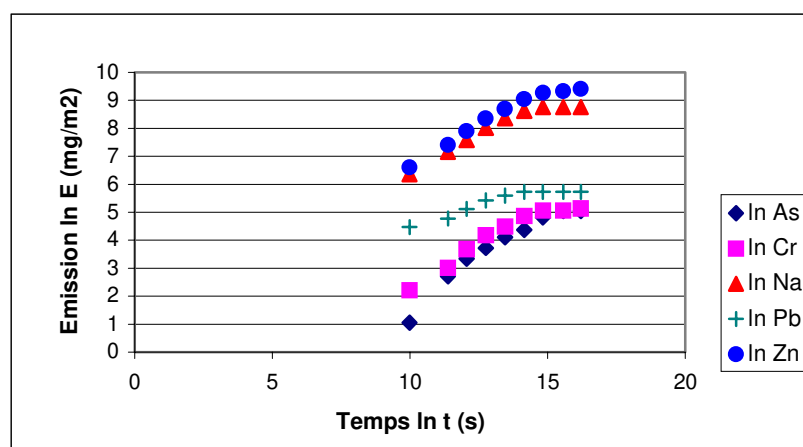


Figure 105 : Compact Granular Leach Test sol réel pollué : émissions cumulées (mg/m^2)

Le tracé du logarithme de l'émission en fonction du logarithme du temps permet la mise en évidence de portions de droites de pente 0.5 pour l'arsenic, le chrome, le sodium et le zinc. Ces

portions de droite commencent au deuxième point expérimental, puis on observe un palier. Le plomb ne présente pas le même comportement.

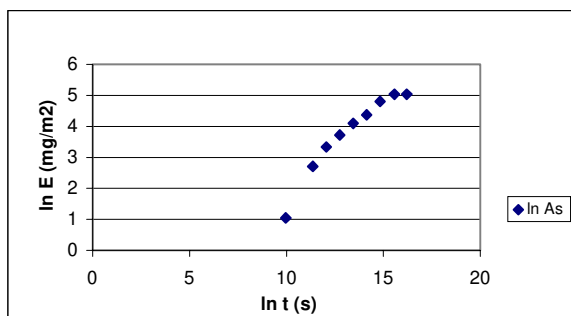


Figure 106 : Arsenic – Emission cumulée CGLT

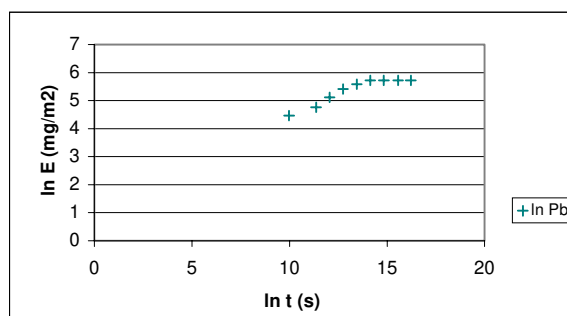


Figure 109 : Plomb – Emission cumulée CGLT

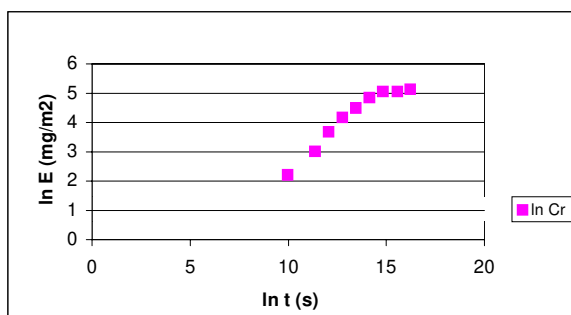


Figure 107 : Chrome – Emission cumulée CGLT

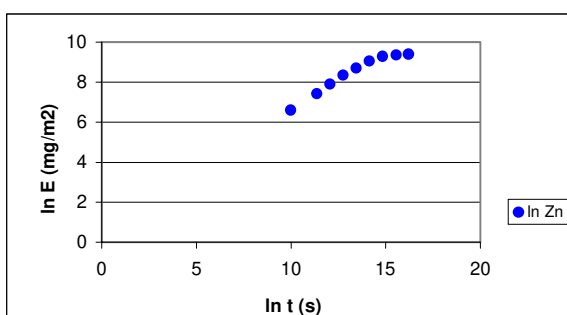


Figure 110 : Zinc – Emission cumulée CGLT

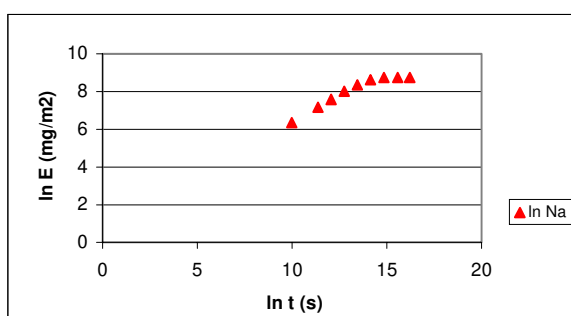


Figure 108 : Sodium – Emission cumulée CGLT

Dans le cas du plomb, la pente de la droite est plus faible que pour les autres éléments (pente 0.35) et on observe très rapidement un palier. Le relargage ne semble donc pas diffusionnel, mais subit rapidement une limitation.

Le relargage de l'arsenic, du chrome, du sodium et du zinc est apparemment diffusionnel (pente 0.5) pendant les premières semaines de lixiviation. Après quelques semaines, on observe un ralentissement de l'émission pour le zinc, voire un palier pour le chrome et le sodium. Pour déterminer

la nature de cette limitation : atteinte de l'équilibre thermodynamique, limite de solubilité ou épuisement du soluté, il convient de comparer les concentrations dans les lixiviats aux concentrations déduites des équilibres obtenus précédemment (extractions, eau des pores, contenu total).

Il s'avérerait donc que le relargage de l'arsenic, du chrome, du sodium et du zinc est proportionnel à la racine carrée du temps. Cependant, la mise en œuvre d'un renouvellement partiel de la solution peut limiter le relargage contrairement à une procédure basée sur un remplacement total de la solution. Il convient donc de vérifier, élément par élément, que le phénomène limitant le relargage n'est pas l'atteinte de l'équilibre thermodynamique sol – solution ou la saturation de la solution de lixiviation.

IV.3.3.b. Concentrations en solutions

Les graphes ci-dessous rapportent l'évolution de la concentration dans les lixiviats du Compact Granular Leach Test. Il convient de rappeler qu'à chaque prélèvement, la concentration en solution diminue, avec un rapport de dilution de 7/8. Les concentrations sont comparées avec les concentrations d'équilibre issues des quantités extraites lors des extractions simples ou du test de CNA.

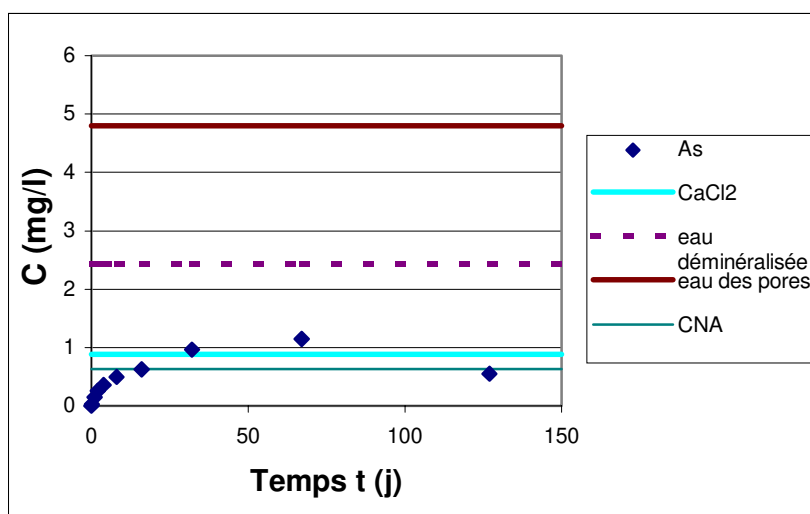


Figure 111 : CGLT – Concentration en arsenic dans les lixiviats et données d'équilibre

L'extraction au chlorure de calcium n'est pas prise en compte dans les données d'équilibre puisqu'il a été démontré que le temps de contact était insuffisant pour permettre la mise en équilibre de l'arsenic. La concentration maximale se situe en revanche bien au-dessous de la concentration à l'équilibre dans l'eau déminéralisée. Dans le cas de l'arsenic, le relargage semble limité par un autre phénomène que l'équilibre thermodynamique. De plus, la concentration à la fin du test est inférieure aux 7/8 de la concentration dans l'avant-dernier lixiviat. L'arsenic a donc disparu de la solution. Dans

le contexte chimique du test (pH 3 et E = 650 mV), l'arsenic est présent sous forme d'ion mono-ortho-arséniate (POURBAIX, 1960). L'arsenic peut donc avoir précipité sous forme **d'arséniate métallique**.

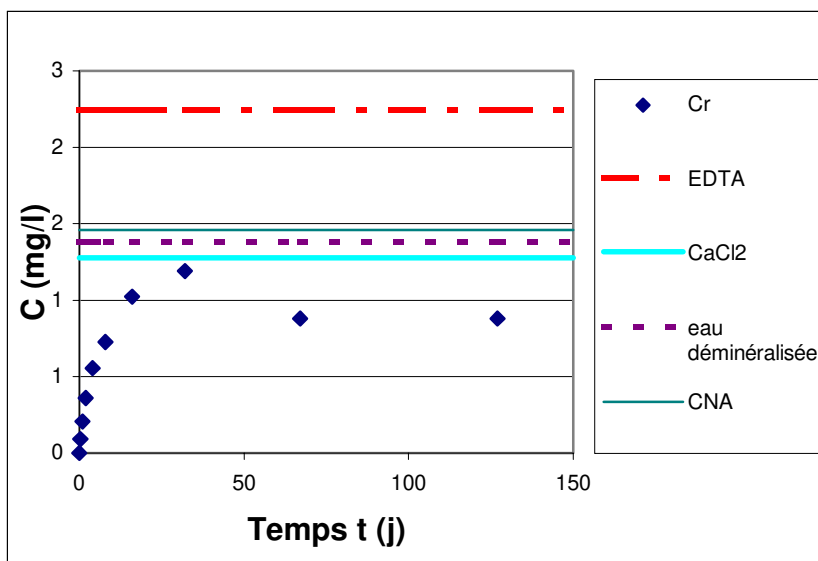


Figure 112 : CGLT – Concentration en chrome dans les lixiviats et données d'équilibre

Dans le cas du chrome, le relargage semble limité par l'**équilibre thermodynamique** entre le sol et la solution de lixiviation. En effet, le palier atteint se confond avec la concentration d'équilibre des extractions ménagées.

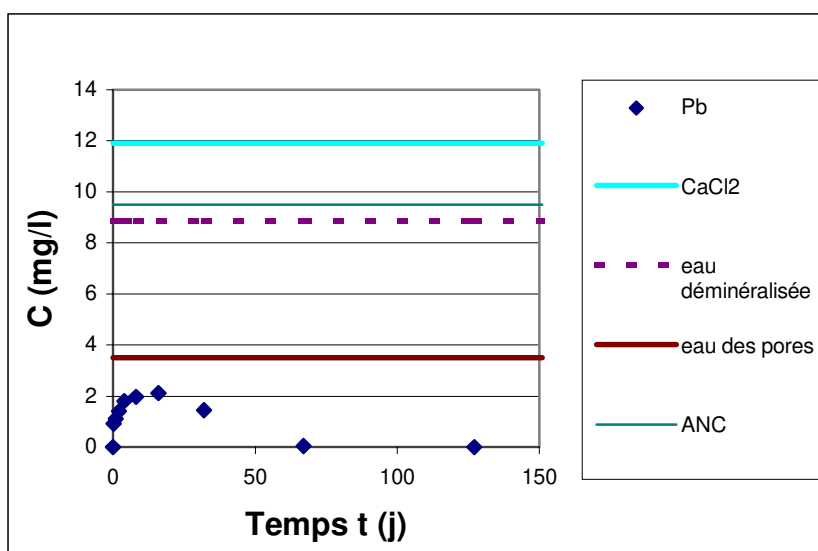


Figure 113 : CGLT - Concentration en plomb dans les lixiviats et données d'équilibre

Le cas du **plomb** semble plus délicat. En effet, la concentration devient indécélable dans les lixiviats après 64 jours de lixiviation. Le comportement du plomb peut être rapproché de celui de

l'arsenic, qui précipite en solution. Dans les conditions du test, le plomb est majoritairement présent en solution sous forme d'ion libre Pb^{2+} . Nous comparerons les données de solubilité des arséniate de plomb avec nos résultats pour déterminer le phénomène limitant.

La précipitation sous forme d'arséniate de plomb $(H_2AsO_4)_2Pb$ met en jeu une mole de plomb pour deux d'arsenic, soit en masse le demi rapport des masses molaires (respectivement 207.9 et 79.4 g/mol), c'est-à-dire qu'il disparaît 1.3 fois plus de plomb en masse que d'arsenic. Si l'on compare la diminution observée dans les lixiviats entre 32 jours et 67 jours, il apparaît une perte en solution de 0.46 mg/l pour l'arsenic et de 1.07 mg/l pour le plomb, soit un rapport massique de 2.4 qui pourrait correspondre en partie à la réaction stoechiométrique de précipitation des arséniate de plomb.

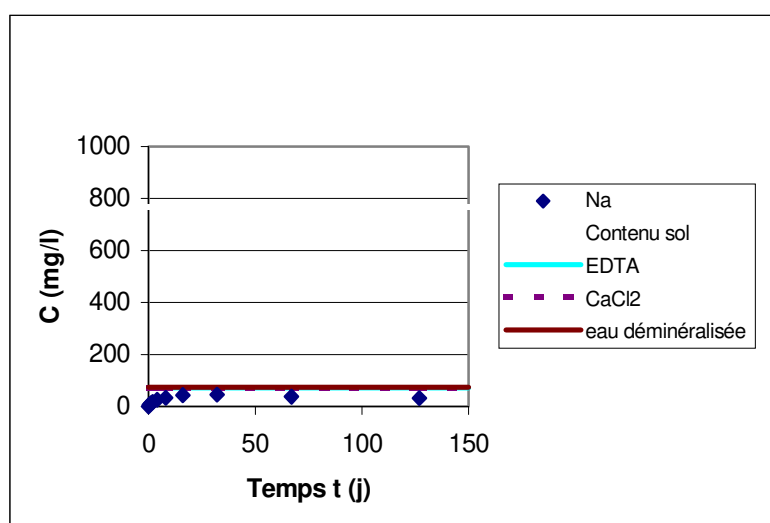


Figure 114 : CGLT – Concentration en sodium dans les lixiviats et données d'équilibre

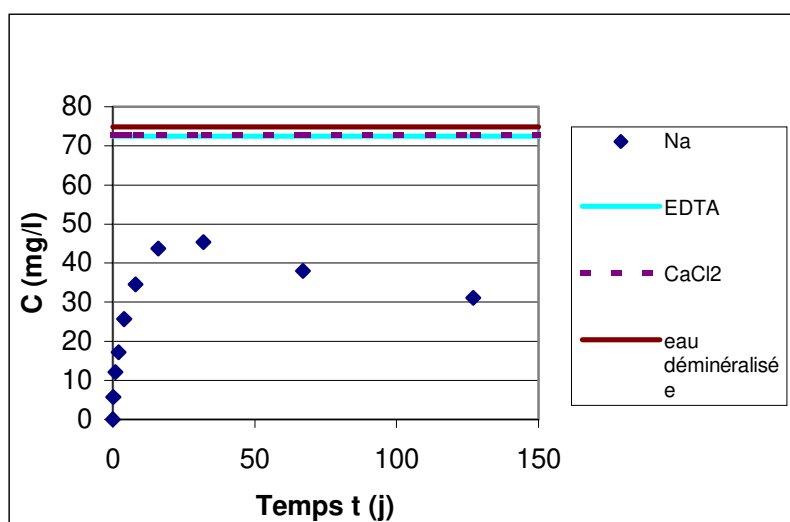


Figure 115 : CGLT – Concentration en sodium dans les lixiviats et données d'équilibre (détail)

La concentration en sodium dans les lixiviats augmente progressivement, puis atteint un palier (la diminution observée correspond en effet à la dilution due au prélèvement). La concentration maximale atteinte se situe nettement au-dessous des données d'équilibre. **Dans le cas du sodium, le relargage semble être contrôlé par la diffusion dans le sol compacté. Le palier observé correspond à l'épuisement du soluté dans le sol.**

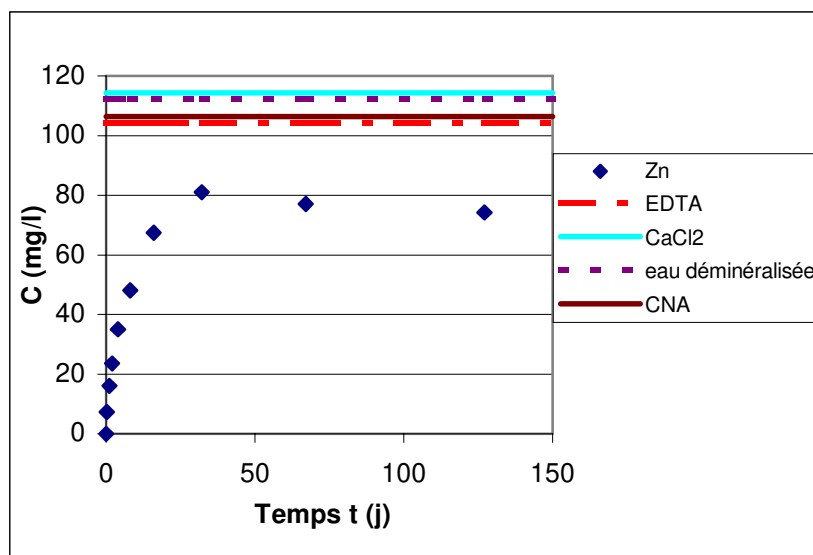


Figure 116 : CGLT – Concentration en zinc dans les lixiviats et données d'équilibre

La concentration en **zinc** dans les lixiviats suit la même évolution que la concentration en sodium : augmentation, puis palier (matérialisé par une diminution de la concentration dans la proportion due à la dilution). La concentration maximale est inférieure aux concentrations d'équilibre déterminées par les extractions simples. **Le relargage du zinc semble également suivre un mécanisme diffusif apparent.**

IV.3.3.c. Détermination du potentiel relargable et du coefficient de diffusion observé

Dans l'hypothèse d'un relargage diffusif limité par l'épuisement au cœur du matériau, il est possible de déterminer une quantité maximale extractible, donnée par la position du palier sur la courbe de relargage.

Dans notre étude, les éléments dont le relargage est contrôlé par la diffusion sont le sodium et le zinc.

Espèce sans interaction avec le sol : Sodium

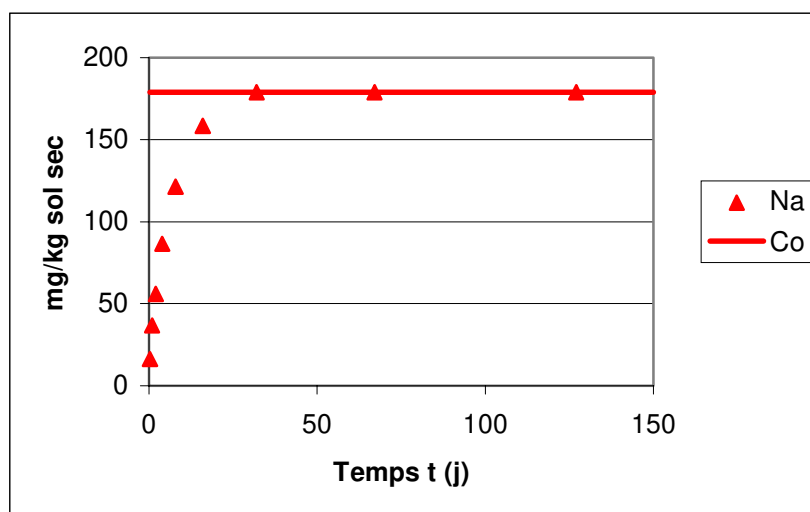


Figure 117 : CGLT - Détermination du potentiel relargable pour le sodium

L'épuisement pour le sodium apparaît nettement, la quantité maximale lixiviable est de **180 mg/kg**. Cette valeur est à rapprocher du maximum extractible correspondant au sodium exogène déterminé par l'extraction en batch (210 mg/kg). En effet, la quantité maximale lixiviable s'approche de la quantité de sodium exogène. Ce résultat est conforme aux travaux déjà effectués sur des déchets granulaires, pour lesquels le comportement diffusionnel du sodium a été clairement identifié (BARNA, 1994, SANCHEZ, 1996).

La détermination d'un coefficient de diffusion observé peut se faire lorsque la limitation du relargage intervient par épuisement du soluté. Le coefficient de diffusion observé est alors calculé en utilisant la quantité maximale extractible. Pour le sodium, le calcul donne un coefficient de diffusion de **$2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$** . En supposant que le sodium (exogène) n'interagit pas avec la matrice (ou que les cinétiques d'adsorption-désorption sont extrêmement rapides), il est possible de calculer un retard physique dû au lit granulaire compacté et aux billes de verre, en comparant le coefficient de diffusion observé pour le sodium et le coefficient de diffusion effectif dans l'eau, soit $1.3.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. La tortuosité est égale à **6.3** dans le cas du lit granulaire constitué dans cette étude.

Le coefficient de diffusion obtenu pour le sodium exogène dans le cas du sol réel est sensiblement égal au coefficient de diffusion du sodium exogène dans le sol artificiellement pollué.

Zinc

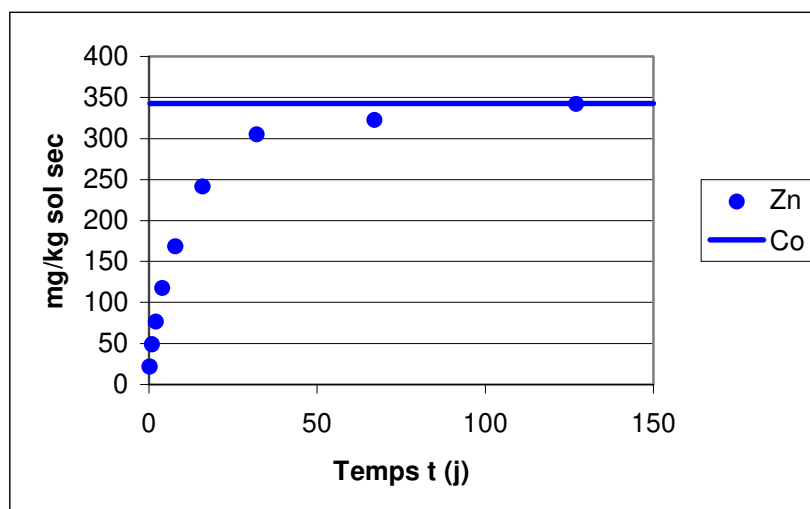


Figure 118 : CGLT - Détermination du potentiel relargable pour le zinc

L'épuisement est moins net pour le zinc que pour le sodium. La quantité maximale extractible s'élève à **343 mg/kg**. Le résultat de l'extraction à l'EDTA donnait une valeur de 300 mg/kg tandis que la somme des extraction séquentielles déterminait une fraction extractible d'environ 500 mg/kg.

Pour le zinc, le coefficient de diffusion observé est de **$8.9.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$** .

Pour les éléments supposés interagir de manière non négligeable avec la matrice poreuse, un autre facteur de retard intervient en plus de la tortuosité. Il s'agit du retard chimique, défini comme suit :

$$R = \frac{D_{\text{eau}}}{D_{\text{obs}} \cdot \tau}$$

où D_{eau} représente le coefficient de diffusion effectif de l'espèce dans l'eau, en m^2/s ;

D_{obs} représente le coefficient de diffusion observé de l'espèce dans le sol considéré, en m^2/s

τ désigne la tortuosité définie précédemment.

Le coefficient de diffusion dans l'eau est de $7.0.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Le retard chimique du zinc, par rapport au sodium, est de **1.2**.

L'absence d'interactions avec la matrice se traduisant par un retard de 1, la rétention du zinc sur le sol est faible. Le calcul de $pD_{\text{obs}} = -\log D_{\text{obs}} = 10$ confirme cette hypothèse de forte mobilité. Le principal mode de rétention du zinc, par adsorption non spécifique sur les argiles (cf. résultats des extractions séquentielles), permet d'expliquer ce résultat. L'intensité de la liaison ainsi créée est en effet beaucoup plus faible que dans le cas d'une adsorption spécifique sur les oxydes métalliques ou d'une complexation sur la matière organique.

IV.3.3.d. Conclusions

Dans le cas des espèces diffusives, la fraction extraite par l'**EDTA** semble être une bonne approximation du maximum extractible. Pour les autres espèces, la limitation du relargage par d'autres phénomènes que l'épuisement ne permet pas de conclure.

Le calcul d'un **coefficient de diffusion observé** à partir de la quantité maximale lixiviable permet d'évaluer le retard chimique d'une espèce par rapport à un « traceur » (espèce supposée sans interaction avec le sol). Il est ainsi possible de quantifier l'interaction sol – polluant et d'évaluer une vitesse de transfert. Le sodium peut ici être considéré comme un traceur.

V. Conclusion : méthodologie proposée

La caractérisation de la mobilité des polluants inorganiques dans les sols s'articule autour de deux types de tests : les tests d'extractions simples et le Compact Granular Leach Test. La procédure d'extractions séquentielles ne permet pas la quantification de la mobilité, mais permet d'éclairer qualitativement les résultats des autres tests.

V.1. Contenu total

Le contenu total expérimental, supérieur au maximum extractible, car il est déterminé par une méthode destructive et constitue donc un maximum absolu, sert cependant de référentiel pour exprimer les fractions mobile et mobilisable de la pollution.

V.2. Tests sélectionnés

V.2.1. Extractions simples

Dans le cadre de notre étude, nous avons pu mettre en évidence une limite dans le cas des extractions simples : l'existence d'effets cinétiques pour certains éléments comme l'arsenic. Le temps de contact préconisé pour toutes les extractions est donc de **24 heures**, ce qui représente un compromis entre une durée de test courte et une mise en équilibre complète.

Le choix du chlorure de calcium comme extractant ménagé permet de quantifier une **fraction mobile**.

L'EDTA semble permettre l'appréhension de la **fraction mobilisable ou fraction accessible au relargage**. Le maximum extractible du modèle diffusionnel dans le cas du sodium et du zinc confirme cette hypothèse. Dans les autres cas, la fraction totale extraite par les extractions séquentielles apparaît du même ordre de grandeur que la fraction mobilisable déterminée par l'EDTA.

V.2.2. Compact Granular Leach Test

Le Compact Granular Leach Test permet l'utilisation du sol brut tamisé à 2 mm. L'échantillon testé conserve donc sa structure. D'autre part, les surfaces d'échange et les liaisons sol / métaux ne sont pas modifiées par des traitements préliminaires (séchage, chauffage, broyage).

Un paramètre à régler est le renouvellement partiel. Un renouvellement total conduit pour certains éléments à des concentrations dans les lixiviats inférieures au seuil de détection des appareils de mesure. D'autre part, un renouvellement trop faible peut entraîner une limitation du relargage par atteinte de l'équilibre thermodynamique ou par saturation de la solution.

Le résultat fourni par le Compact Granular Leach Test est une quantité d'élément relarguée en fonction du temps de lixiviation. Dans le cas où la limitation du relargage intervient par épuisement du soluté, le test permet de quantifier la mobilité de l'élément étudié. La quantité maximale lixiviable est accessible et il est possible de calculer un coefficient de diffusion observé de l'élément dans le sol. La comparaison de ce coefficient avec celui d'un élément de type « traceur » (sodium) fournit une valeur de retard chimique, qui caractérise l'interaction de l'élément avec la matrice. Ce facteur de retard est lié au coefficient de partage sol / solution mis en évidence dans les isothermes.

V.3. Influence du contexte chimique

Il convient de remarquer l'importance de la forme chimique des polluants considérés. La littérature abonde de références sur le comportement des cations divalents (zinc, plomb, cadmium) et de nombreux tests ont été éprouvés en suivant le comportement de ceux-ci. Dans le cadre de notre étude, le comportement de l'arsenic s'avère particulièrement singulier. Certains tests peuvent donc être inaptes à décrire le comportement d'une espèce particulière, soit par un temps de contact insuffisant, soit par une solution d'extraction inadaptée.

Nous avons pu en outre souligner l'influence du contexte chimique sur le relargage des polluants, notamment celle du pH dans le cas de sols à fort pouvoir tampon. Il nous semble donc nécessaire d'étudier la sensibilité au pH des éléments dans le sol considéré. Le **test de capacité de neutralisation acido – basique** permet l'observation du comportement des éléments observé dans un contexte chimique donné. Il serait également judicieux d'évaluer la sensibilité à l'oxydo-réduction par un test à différents potentiels rédox ou la sensibilité à la force ionique en faisant varier la force ionique de la solution.

Une interprétation circonstanciée des phénomènes mis en évidence dans les tests de lixiviation – extraction est donc indispensable pour traiter les cas particuliers.

Conclusion générale

Notre recherche s'inscrit dans une perspective d'évaluation du risque environnemental inhérent aux sols pollués. Son objectif est l'élaboration d'une méthodologie simple permettant la caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans un sol pollué.

Une revue bibliographique exhaustive des méthodes et tests de laboratoire nous a permis de réaliser un état de l'art critique sur les méthodes d'évaluation de la mobilité potentielle de polluants inorganiques contenus dans un sol. Des fiches techniques ont ainsi été rédigées en collaboration avec le groupe de normalisation AFNOR "Tests de lixiviation" (commission X31E). Chaque fiche recense des critères d'évaluation tels que le domaine d'application, le protocole opératoire ou l'état de validation du test, mais aussi des critères plus subjectifs comme les limites d'applicabilité, les avantages ou les améliorations envisageables. Le document obtenu vise à constituer un premier outil d'aide à la décision sous forme d'un guide critique des tests disponibles, selon l'objectif visé par le lecteur. (Annexe 1).

Une partie expérimentale préliminaire a permis d'appréhender la complexité des interactions entre le sol et les espèces métalliques. Des études ont été réalisées sur sol naturel : cinétiques d'adsorption - désorption du chrome et du zinc, isothermes d'adsorption - désorption de l'arsenic, du chrome, du plomb et du zinc, spéciation des éléments dans le sol et rôle des constituants du sol (plomb et zinc). La modélisation des isothermes nous a permis de déterminer le cas échéant la teneur à saturation du sol (Langmuir) et de traduire l'intensité de la rétention (Freundlich). Le coefficient de partage K_L ou K_f constitue un indicateur des interactions des éléments avec le sol. Il s'est avéré que la notion d'état d'équilibre recouvre parfois des réalités différentes pour l'adsorption et la désorption (cinétique, contexte chimique), ce qui entraîne une irréversibilité réelle ou apparente de la fixation. D'autre part, l'intensité de la rétention est fonction des liaisons créées par réaction entre l'espèce métallique et la phase solide. Les constituants du sol jouent donc un rôle particulier dans les mécanismes de fixation.

L'évaluation de critères de mobilité est conditionnée par la mise en œuvre de tests de laboratoires. L'association de plusieurs tests sélectionnés judicieusement permet d'extraire des paramètres jouant un rôle prépondérant dans le transfert des polluants dans les sols. A l'issue du recensement des tests de lixiviation existants, une sélection de tests a été effectuée selon des critères de facilité de mise en œuvre, de coût et de temps requis. Les tests retenus pour la mise à l'épreuve expérimentale sont : un protocole d'extractions séquentielles (3 étapes, protocole du Bureau Communautaire des Références), trois types d'extractions simples (eau déminéralisée, CaCl_2 0.01 M et EDTA 0.05 M tamponnée à pH 7), un test de perco - lixiviation en colonne noyée et un test effectué sur sol consolidé : le Compact Granular Leach Test.

Dans un premier temps, la méthodologie a été éprouvée sur le sol naturel précédent pollué artificiellement par ajout d'arsenic (V), chrome (VI) et zinc (II). Dans un deuxième temps, la même

procédure a été appliquée au sol artificiellement pollué ayant subi un vieillissement de quatre mois et demi. La comparaison des résultats a montré le rôle du vieillissement de la pollution sur l'intensité de la rétention. La mobilité des polluants a été fortement diminuée et la fraction soluble est devenue négligeable. Il semble que les éléments ont été fixés plus intensément par des réactions mettant en jeu des cinétiques plus lentes : incorporation dans la maille cristalline des (hydr)oxydes de manganèse pour l'arsenic, co-précipitation sur les oxydes de fer pour le zinc, réduction, puis complexation du chrome par les acides humiques...

La méthodologie a ensuite été appliquée à un sol industriel contenant de l'arsenic, du chrome, du plomb et du zinc (Chapitre V). L'influence du pH et les effets cinétiques ont été évalués conjointement afin de valider les hypothèses émises. La comparaison des résultats obtenus par les différents tests menés sur des échantillons de sol pollué artificiellement et sur le sol réel permet de mettre en évidence certains paramètres majeurs.

Une interprétation circonscrite des phénomènes mis en évidence dans les tests de lixiviation – extraction paraît indispensable pour traiter les cas particuliers : l'influence du **contexte chimique** (pH, Eh) sur la mobilité d'un élément donné dans un sol donné (atteinte de l'équilibre thermodynamique, limite de solubilité) semble en effet prépondérante.

D'autre part, l'importance du temps de contact choisi pour les tests d'extraction en batch est révélée par l'existence d'effets cinétiques importants pour certains éléments comme l'arsenic. Nous avons choisi de préconiser un **temps de contact** de 24 heures pour toutes les extractions sur des échantillons de **granulométrie** égale à 2 mm, ce qui représente un compromis entre une durée de test courte et une mise en équilibre complète.

Il semble également important de mettre en œuvre des tests modifiant le moins possible la **structure** du sol, ce qui rend le Compact Granular Leach Test préférable au test en colonne. Le remplissage de la colonne nécessite en effet des pré - traitements (séchage) susceptibles d'affecter les propriétés du sol. En revanche, l'utilisation du Compact Granular Leach Test rend possible la mise en place du sol brut, compacté et saturé.

A l'issue de notre recherche, la méthodologie proposée pour la caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués comporte donc :

- Une détermination du **contenu total** ;
- Une étude du **contexte chimique** : test de capacité de neutralisation acido-basique;
- Une série d'extractions simples de 24 heures : dans un contexte chimique et un scénario d'exposition définis, les extractions simples déterminent une **échelle de mobilité** pour les différents polluants présents dans un sol. Le choix du chlorure de calcium 0.01 M comme extractant ménagé permet de quantifier une **fraction mobile**. L'EDTA 0.05 M semble permettre l'appréhension de la **fraction mobilisable**.
- La mise en œuvre du Compact Granular Leach Test dans des conditions optimisées permettant la mise en place d'une **dynamique de relargage**. Le cas échéant, l'identification d'un comportement diffusif observé en référence au comportement d'un traceur permet la quantification des interactions sol / métal.

Les tests ayant été choisis pour leur complémentarité, l'ensemble des résultats est nécessaire à l'élaboration d'un diagnostic circonstancié pour chaque élément dans un sol donné. Un protocole d'extractions séquentielles peut être mené en sus sur le sol pollué, dans un objectif de compréhension des mécanismes de fixation. Le résultat obtenu est une « spéciation opérationnelle » des éléments dans le sol considéré. Avant la généralisation de son utilisation, la méthodologie proposée devra être certifiée. L'optimisation de la procédure opératoire du Compact Granular Leach Test passe par l'étude de variation des paramètres (pH, L/S, renouvellement de la solution, nature de la solution de lixiviation...). D'autre part, le choix du sodium comme « traceur » dans le sol doit être infirmé ou confirmé par des essais avec d'autres éléments supposés sans interaction avec le sol. La validité de la méthodologie devra être évaluée par sa mise en œuvre sur plusieurs sols pollués réels, avec plusieurs éléments polluants, mais également par son application aux polluants organiques et par l'étude des phénomènes biologiques qui dépassait le cadre de notre recherche.

Ainsi, nos travaux ont montré que de nombreux paramètres interviennent dans la disponibilité des polluants inorganiques au relargage. Les constituants du sol jouent un rôle important dans les processus de rétention (matière organique, hydroxydes métalliques) : leur proportion est susceptible d'affecter le transfert des polluants. D'autre part, certains phénomènes d'adsorption et surtout de désorption se produisent de manière excessivement lente : le comportement d'un sol fraîchement pollué diffère donc de celui d'un sol resté longtemps en contact avec les polluants. Les cinétiques ne sont en outre pas identiques pour tous les éléments. De plus, un polluant est susceptible d'interagir avec le sol, mais également avec les autres éléments (compétition, précipitation, complexation), d'où la nécessité de considérer les polluants dans le sol dans leur ensemble. Enfin, le scénario d'exposition conditionne un environnement dont les paramètres biologiques et physico-chimiques gouvernent les processus de mobilisation des polluants.

La complexité des mécanismes biologiques, physiques et chimiques régissant le transfert des polluants dans les sols pollués implique donc une grande prudence dans l'établissement d'un diagnostic de mobilité. L'estimation du risque potentiel réel passe par la détermination d'une échelle de mobilité d'un polluant donné, dans un sol donné exposé à un scénario défini.

Références bibliographiques

ACADEMIE DES SCIENCES. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. *Rapport n°42. Lavoisier Tec&Doc*, Paris, **août 1998**, 440 p.

ADRIANO, D.C. *Trace elements in the terrestrial environment*. New York : Springer Verlag Publisher, **1986**, 533 p.

AFNOR (AGENCE FRANÇAISE DE NORMALISATION). Paris : AFNOR, **1994**, 250 p.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. *Edited by Alloway, B.J. (Dir)*. London : *Blackie Academic and Professional*, **1995**, 368 p.

ASTM C1308-95. Standard Test Method for accelerated leach test for diffusive releases from solidified wastes and a computer program to model diffusive, fractional leaching from cylindrical waste forms. Etats-Unis, **1995**.

ASTM D 4874-95. Standard test method for leaching solid material in a column apparatus, Etats-Unis, **1995**.

ASTM D4793-93. Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water. Etats-Unis, **1993**.

ASTM D5233-92. Standard Test Method for Single Batch Extraction for Wastes. Etats-Unis, **1992**.

ASTM D5284-93. Standard Test Method for Sequential batch extraction of Waste with Acidic Extraction Fluid. Etats-Unis, **1993**.

ATEN, C.F., GUPTA, S.K. On heavy metals in soil : rationalization of extractions by dilute salt solutions, comparison of extracted concentrations with uptake by rye grass and lettuce, and the possible influence of pyrophosphate on plant uptake. *The Science of the Total Environment*, **1996**, 178 : 45-53.

BAIZE, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris : Editions INRA, *Coll. Un point sur...*, **1997**, 408 p.

BARNA, R. . Etude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques. *Thèse* : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. **1994**. 211 p.

BARTLETT, R., JAMES, B. Behavior of chromium in soils : III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, **1979**, 8(1) : 31-35.

BATCHELOR, B. Modelling chemical and physical processes in leaching solidified wastes. *In: New Frontiers for Hazardous Waste Management. Proceedings of third International Conference, Pittsburgh (Pennsylvania)*. Cincinnati (Ohio) : United States Environmental Protection Agency, **1989**, 123-131.

BAUER, C.F., KHEBOIAN, C. Response to comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Analytical Chemistry*, **1988**, 60 : 1477.

BAYARD, R. Etude de l'adsorption - désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Thèse*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1997**, 230 p.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge treated soils. *In: Advances in Soil Science*, volume 9. New York : Springer Verlag, **1989**, 142-176.

BELZILE, N, LECOMTE, P., TESSIER, A. Testing readsorption of Trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science and Technology*, **1989**, 23 : 1015-1020.

BERMOND, A.P., YOUSFI, I. Etude de la validité de comparaisons fondées sur l'application de procédures d'extractions séquentielles appliquées à des échantillons de sol. *Environmental Technology*, **1997**, 18 : 219-224.

BISPO, A. Contribution à l'élaboration d'une méthodologie pour évaluer les dangers et les risques liés aux matériaux solides contaminés. *Thèse de doctorat*. ENSAIA/INPL et IRH. **1998**, 142 p.

BISPO, A., JOURDAIN, M.J., JAUZEIN, M. 4th Progress Report - contrat européen ECOMOSART , **1998**, (ENV4-CT96-0343).

BOESTEN, J.J.T.I. Modelling pesticide transport with a three-site sorption sub-model : a field test. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, **1987**, 35 : 315-324.

BOESTEN, J.J.T.I., VAN DER PAS, L.J.T. AND SMELT, J.H. Field test of a mathematical model for non-equilibrium transport of pesticides in soil. *Pesticide Science*, **1989**, 25 : 187-203.

BONNEAU, M., SOUCHIER, B. Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. Deuxième édition. Paris : Masson, **1994**, 479 p.

BORUVKA, L., KRISTOUFKOVA, S., KOZAK, J., HUAN-WEI, CH. Speciation of cadmium, lead and zinc in heavily polluted soils. *Rostlinna Vyroba*, **1997**, 43(4) : 187-192.

BOURG, A.C.M. A coordination chemistry approach for modelling trace element adsorption. *Application of distribution coefficients to radiological assessment models*, edited by T.H. Sibley and C. Myttenaere. London : Elsevier, **1986**, 25-34.

BOURG, A.C.M. Caractérisation expérimentale des associations entre éléments traces toxiques et composants des sols : solutions alternatives aux extractions chimiques séquentielles. Orléans : BRGM, **1987**, 67 p. *Rapport BRGM n°87 SGN 544 EAU*.

BOURG, A.C.M. Metal in aquatic and terrestrial systems : sorption, speciation, and mobilisation. *In: Chemistry and biology of solid waste*, Salmons, W., Forstener, U. Eds., New York : Springer Verlag, **1988**, 3-30.

BOURG, A.C.M. Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide - liquide dans les systèmes aquatiques. *Thèse* : Université Bordeaux I, **1983**, 171 p.

BOURG, A.C.M., LOCH, J.P.G. Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. *In*: *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*, Salomons W, Stigliani, W.M. (eds). Berlin : Springer, **1995**, 87-102.

BOURG, A.C.M. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. *In*: *Heavy metals*, Salomons W., Förstner U., Mader P. (eds) , Berlin : Springer, **1995**, 19-31.

BOYD, G.E., SCHUBERT, J., ADAMSON, A.W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. 1. Ion exchange equilibria. *Journal of American Chemical Society*, **1947**, 69 : 2818-2829.

BRÜMMER, G., TILLER, K.G., HERMS, U., CLAYTON, P.M. Adsorption – desorption and/or precipitation – dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma*, **1983**, 31 : 337-354.

BRÜMMER, G.W., GERTH, J. HERMS, U. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr Bodenkd.*, **1986**, 149, 382-398.

BRUSSEAU, M.L. Application of a multiprocess Nonequilibrium Sorption Model to solute Transport in a stratified porous medium. *Water Resources Research*, **1991**, 27(4) : 589-595.

BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E., RAO, P.S.C. Modelling solute transport influence by multiprocess nonequilibrium and transformation reactions. *Water Resources Research*, **1992**, 28(1) : 175-182.

BUFFLE, J. *Complexation reactions in aquatic systems : an analytical approach*. Chichester : Ellis Horwood Ltd Publishers, **1988**, 692 p.

CALIFORNIA WASTE EXTRACTION TEST. *California Code of Regulations*, **1985**.

CAMERON, D.R. AND KLUTE, A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research*, **1977**, 13(1) : 183-188.

CEN/TC 292/WG6/N148. Projet de norme : *Caractérisation de déchets – Influence du pH en conditions stationnaires – Méthode automatique*. **Avril 1999**.

CEN/TC 292/WG6/N148. Projet de norme : *Caractérisation de déchets – Influence du pH en conditions stationnaires – Méthode manuelle*. **Avril 1999**.

CHANG, A.C., PAGE, A.L., WARNEKE, J.E., GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *Journal of Environmental Quality*, **1984**, 13(1) : 33-38.

CHESTER AND HUGHES. *Chem. Geol.*, **1967**, 2 : 249.

CHOUDHRY, G.G. Humic substances : sorptive interactions with environmental chemicals. *In*: *Humic substances : structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals*. New York : Gordon and Breach Science Publishers Inc., **1984**, 95-134.

CLEVENGER, T.E. Use of sequential extraction to evaluate the metals in mining wastes. *Water, Air and Soil Pollution*, **1990**, 50 : 241-254.

CLOSS, P., FRIPIAT, J.J., PONCELET, G., PONCELET, A. Comparaison entre les propriétés d'échange de la montmorillonite et d'une résine vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux. II. Phénomène de sélectivité. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1965**, 2 : 215-219.

COATS, K.R.; SMITH, B.D. Dead end Pore Volume and Dispersion in Porous Media. *Soc. Petrol. Eng. J.* , **1964**, 4 : 73-84.

COLANDINI, V. Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux de ruissellement pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds. *Thèse de Doctorat*. Pau. Université de Pau et des pays de l'Adour, **1997**, 161 p. + annexes.

COLIN, F. Etude des mécanismes de la genèse des lixiviats. Inventaire et examen critique des tests de laboratoire. *Etude bibliographique – Institut de Recherches Hydrologiques, Nancy*, **sans date**, 127 p.

CONNELL, W.E., PATRICK, W.H.. Sulfate reduction in soil effects of redox potential and pH. *Science*, **1968**, 159 : 86.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd edition. Oxford : Clarendon Press, **1975**, 414 p.

CRINE, M. Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Tribune de l'eau*, **1993**, 561 : 3-19.

DE MARSILY, G. *Hydrologie quantitative*. Paris : Masson, **1981**, 215 p.

DESTRIEATS, J.H., PREZ, E., SOYEZ, B. *La dépollution des sols en place – Techniques et exemples*. Etudes et Recherches des LCPC. Série Environnement-Génie Urbain. **1994**, n°EG10, 120 p.

DIN (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG). Bodenbeschaffenheit. Vornorm DIN V 19730 in Boden-Chemische Bodenuntersuchungsverfahren, ed DIN, Berlin, **1993**, 4 p.

EARY, L.E., RAI, D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. *Soil Science Society of America Journal*, **1991**, 55 : 676.

EL ZAHABY, M. Contribution à la définition d'une norme des sites pollués. Elaboration d'une méthodologie pour l'évaluation de la contamination d'un sol par éléments traces. *Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine*, **1998**, 210 p.

ELKHATIB, E.A., ELSHEBINY, G.M., BALBA, A.M. Comparison of four equations to describe the kinetics of lead desorption from soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **1992**, 155 : 285-291.

ELLIOTT, H.A., LIBERATI, M.R., HUANG, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality*, **1986**, 15 : 3, 214-219.

EMMERICH, W.E., LUND, L.J., PAGE, A.L., CHANG, A.C. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality*, **1982**, 29 : 622-628.

EVANS, L.J. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, **1989**, 23(9) : 1046-1056.

FANTOZZI, C. Etude du comportement à la lixiviation d'un sol pollué et traité par stabilisation / solidification. *Diplôme d'Etudes Approfondies Sciences et techniques du déchet*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1999**, 43 p.

FENDORF, S.E., ZASOSKI, R.J. Chromium (III) oxidation by delta-mno₂. I. Characterization. *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26(1) : 79-85.

FIC, M., ISENBECK-SCHRÖTER, M. Batch studies for the investigation of the mobility of the heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *Journal of Contaminant Hydrology*, **1989**, 4 : 69-78.

FILIPEK, L.H., OWEN, R.M. Geochemical associations and grain-size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments. *Chemical Geology*, **1978**, 26 : 105-117.

FLEMMING, C.A., FERRIS, F.G., BEVERIDGE, T.J., BAILEY, G.W. Remobilization of toxic heavy metals adsorbed to bacteria cell wellclay composites. *Applied Environmental Microbiology*, **1990**, 56 : 3191-3203.

FLORES-RODRIGUEZ, J. Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain : caractéristiques physico-chimiques. *Thèse : Université Paris XII - Val de Marne*, **1992**, 329 p.

FORBES, E.A., POSNER, A.M., QUIRK, J.P. The specific adsorption of inorganic Hg(II) species and Co(III) complex ions on goethite. *Journal of Colloid Interface Science*, **1974**, 49 : 403-409.

FÖRSTNER, U. *Contaminated sediments*. New York : Springer Verlag, **1989**, 150 p.

FÖRSTNER, U. Metal speciation – general concepts and applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1993**, 51 : 5-23.

FÖRSTNER, U., CALMANO, W., CONRADT, K., JAKSCH, H., SCHIMKUS, C., SCHOER, J. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredge materials, polluted sediments) by sequential extraction. *In: Int. Conf. Heavy metals in the Environment*. Amsterdam, **1981**, 698-704.

FURRER, G., STUMM, W. The coordination chemistry of weathering : I. Dissolution kinetics of d-Al₂O₃ and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1986**, 50 : 1847-1860.

GADD, G.M. Metals and microorganisms : a problem of definition. *FEMS Microbiology Letters*, **1992**, 100 : 197-204.

GARRABRANTS, A.C., KOSSON, D.S. Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *In: Waste Materials in Construction : Putting Theory into Practice* Goumans/Senden/van der Sloot, Editors, Elsevier Science, B.V., **1997** : 229-239.

GARRABRANTS, A.C.; KOSSON, T.T.; KOSSON, D.S. Development and Application of Fundamental Leaching Property Protocols for Evaluating Inorganic Release from Wastes and Soils. *Final Report*, Rutgers, The State University of New Jersey, **December 1997**.

GATHEHOUSE, S., RUSSEL, D.W., JAIN, D.S. Polarography of mixed ligand complexes of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) with phtalic acid and 1,2 propylendiamine. *Journal of Electrochemical Society of India*, **1985**, 34(4) : 268-271.

GIBSON, M.J., FARMER, J.G. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollutant (series B)*, **1986**, 11 : 117-135.

GLAUS, M.A., HUMMEL, W., VAN LOON, L.R. Equilibrium dialysis - ligand exchange : adaptation of the method for determination of conditional stability constants of radionuclides - fulvic acid complexes. *Analytica Chimica Acta*, **1995**, 303 : 321-331.

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 Science Society of America Journal*, **1988**, 52 : 390.

GUILLET, B., JEANROY, E., ROUGIER, C., SOUCHIER, B. Le cycle biogéochimique et la dynamique du comportement des éléments traces (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr) dans les pédogénèses organiques acides. L'exemple des sols brunifiés et podzolitiques sur le granite des ballons, Vosges méridionales. *Note scientifique et technique du centre de pédologie*, **1980**, n°27, 65 p.

GUINOT, V. Modélisation mécaniste du devenir des produits phytosanitaires dans l'environnement souterrain. Application à la protection des captages en aquifère. *Thèse*. Université Joseph Fourier – Grenoble I, **1995**, 216 p.

GUPTA, S.K., CHEN, K.Y. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental letters*, **1975**, 10(2), 129-158.

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

HAMILTON, J.W., WETTERHAM, K.E. Chromium. *In: Handbook on toxicity of Inorganic Compounds*, H.G. Seiler, H. Sigel and A. Sigel (Eds.). New York : Marcel Dekker, **1988**, 239-241.

HEBRARD-LABIT C. Influence du compartiment bactérien sur le transfert du zinc en milieu poreux non saturé – Expériences et modélisation. *Thèse*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1998**, 306 p.

HIMES, F., BARBER, S. Chelating ability of soil organic matter. *Soil Science Society of America Proceedings*, **1957**, 22 : 368-373.

HINZ, C., GASTON, L.A., SELIM, H.M. Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil. *Water Resources Research*, **1994**, 30(11) : 3013-3021.

HINZ, C., SELIM, H.M. Transport of zinc and cadmium in soils : experimental evidences and modelling approaches. *Soil Science Society of America Journal*, **1994**, 58 : 1316-1327.

HIRNER, A.V. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, **1992**, 46 : 77-85.

HOODA, P.S., ALLOWAY, B.J. Changes in operational fractions of trace metals in two soils during two-years of reaction time following sewage sludge treatment. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, **1994**, 57 : 289-311.

HORNSBY, A.G., DAVIDSON, J.M. Solution and adsorbed fluorometuron concentration distribution in a water saturated soil : experimental and predicted evaluation. *Soil Science Society of America Proceedings*, **1973**, 37 : 823-828.

HOUBA, V.J.G., LEXMOND, TH. M., NOVOZAMSKY, I., VAN DER LEE, J.J. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *The Science of the Total Environment*, **1996**, 178 : 21-28.

HOUBA, V.J.G., NOVOZAMSKI, I., LEXMOND, TH.M., VAN DER LEE, J.J. Applicability of 0.01 M CaCl₂ as a single extractant for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* , **1990**, 21 : 2281-2291.

HOWARD, J.L., SHU, J. Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract resorption. *Environmental Pollution*, **1996**, 91(1) : 89-96.

HOWARD, J.L., SOVA, J.E. Sequential extraction analysis of lead in michigan roadside soils : mobilization in the vadose zone by deicing salts. *Journal of soil contamination*, **1993**, 2(4) : 361-378.

ISO/TC190/SC7/WG3 . Projet ISO/CD15799/Annex B : Leaching procedure – soil extraction method for the assessment of the ecotoxicological risk of soils. *Qualité des sols – caractérisation écotoxicologique des sols* , **Août 1998**.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 2nd edition Boca Raton, Florida : CRC Press, **1992**, 365 p.

KARTHIKEYAN, K.G., ELLIOTT, H.A., CANNON, F.S. Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminium. *Environmental Science and Technology*, **1997**, 31 : 2721-2725.

KEDZIOREK, M.A.M., DUPUY, A., BOURG, A.C.M., COMPERE, F. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA : laboratory column experiments modeled with a non – equilibrium solubilization step. *Environmental Science and Technology*, **1998**, 32(11) : 1609-1614.

KERSTEN, M., FÖRSTNER, U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, **1986**, 18(4-5) : 121-130.

KHEBOIAN, C., BAUER, C.F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical chemistry*, **1987**, 59 : 1417-1423.

KIM, N.D., FERGUSSON, J.E. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soil. *Science of the Total Environment*, **1991**, 105 : 191-209.

KINNIBURGH, D.G., JACKSON, M.L., SYERS, J.K. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Science Society of America Journal*, **1976**, 40 : 796-799.

KOSSON, D., VAN DER SLOOT, H., HOLMES, T., WILES, C. Leaching properties of untreated and treated residues tested in the US/EPA program for evaluation of treatment and utilization technologies for municipal waste combustion residues. *In: Waste Materials in Construction*, Amsterdam : Elsevier Science Publishers, **1991**, pp. 231-247.

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 *Journal of Hazardous Materials*, **1996**, 47 : 43-75.

KREIT, J.F. Les notions de sols pollués et la décontamination des sols sur le plan technique. *In: Sols contaminés, sols à décontaminer*, actes du colloque CEDRE/SERES du 19 mai 1995, Bruxelles : publications des facultés universitaires Saint-Louis, **1996**.

KUO, S., HEILMAN, P.E., BAKER, A.S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, manganese in soil near a copper smelter. *Soil Science*, **1983**, 135(2) : 101-109.

LEBOURG, A., STERCKEMAN, T., CIESELSKI, H., PROIX, N. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, **1996**, 16 : 201-215.

LEBOURG, A., STERCKEMANN, T., CIESELSKI, H., PROIX, N., GOMEZ, A. Estimation of soil trace metal bioavailability using unbuffered salt solutions : degree of saturation of polluted soil extracts. *Environmental Technology*, **1998**, 19 : 243-252.

LIANG, H., XIN, B., WANG, X., YUAN, Y., ZHOU, Y., SHEN, P. Equilibrium dialysis study on the interaction between Cu(II) and HSA or BSA. *Chinese Science Bulletin*, **1998**, 43(5) : 404-409.

LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. New York : Wiley Interscience, **1979**, 449 p.

LIVENS, F.R. Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental Pollution*, **1991**, 70 : 183-208.

LOGAN, E.M., PULFORD, I.D., COOK, G.T., MACKENZIE, A.B. Complexation of Cu²⁺ and Pb²⁺ by peat and humic acid. *European Journal of Soil Science*, **1997**, 48 : 685-696.

MAFF (MINISTRY OF AGRICULTURE, FISHERIES AND FOOD). Reference Book 427, MAFF : London, **1981**.

MAIZ, I. ; ESNAOLA, M.V. ; MILLAN, E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, **1997**, 206 : 107-115.

MANAHAN, E. *Aquatic Humic Substances : influence on fate and treatment of pollutants*. Washington DC : American Chemical Society, **1989**, 864 p.

MARTIN, J.M., NIREL, P., THOMAS, A.J. Sequential extraction techniques : promises and problems. *Marine Chemistry*, **1987**, 22 : 313.

MARTINELLI, I. Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans un sol urbain – vers une approche globale et pluridisciplinaire. *Thèse*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1999**, 191 p. + annexes.

MCBRIDE, M.B. Reactions controlling Heavy Metal Solubility in Soils. *In : Advances in Soil Science, volume 10*. New York : Springer-Verlag, **1989**, pp. 1-56.

MCLAREN, R.G., CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. I- The fractionation of copper in soil. *Journal of Soil Science*, **1973**, 24 : 337-346.

MEGUELLATI, N. ROBBE, D., MARCHANDISE, P., ASTRUC, M. Intérêt des minéralisations sélectives pour le suivi des pollutions métalliques associées aux sédiments. *Journal Français d'Hydrogéologie*, **1982**, 13, 275-287.

MICHARD, L. Mobilité du plomb et du zinc dans le sol. *Diplôme d'Etudes Approfondies Sciences et techniques du déchet*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1997**, 61 p.

MILLER, W.P., MARTENS, D.C., ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society American Journal*, **1986**, 50 : 598-601.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire non publiée du **3 décembre 1993** (circulaire Barnier) relative à la politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire du **3 avril 1996** relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques sur les sites industriels en activité.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire du **18 avril 1996** relative aux listes des entreprises concernées par les diagnostics initiaux, à leur validation et au contenu des arrêtés préfectoraux prescrivant les études.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire du **7 juin 1996** relative aux procédures administratives et juridiques applicables en matière de réhabilitation de sites pollués.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire n°97-072 du **12 février 1997** relative à l'appréciation des risques vis-à-vis des alimentations en eau potable et à l'information des entreprises concernées.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire n°97-94 du **10 novembre 1997** relative à la résorption des décharges brutes.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire du **31 mars 1998** (non publiée au J.O.) faisant le point sur le recensement et le diagnostic des sites pollués.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Circulaire du **2 avril 1999** relative aux installations classées pour la protection de l'environnement - sites et sols pollués.

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Direction de la Prévention des Polluants et des Risques. Service de l'Environnement et des Risques. *Recensement des sites et sols pollués, 1996.*

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Directive n°96/61 CE du Conseil du **24 septembre 1996**, relative à la prévention et la réduction intégrée de la pollution (dite directive IPPC).

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT. Note du **1^{er} septembre 1997** sur la mise en oeuvre des mesures prévues par l'article 23 de la loi du 19 juillet 1976 envers le propriétaire du terrain, de l'immeuble ou des installations industrielles.

MOLINARI J., ROCHON, J. Mesure des paramètres de transport de l'eau et des substances en solution en zone saturée. *La Houille Blanche, 1976, 3(4) : 223-242*

MURRAY, J.W. The interaction of metal ions at the manganese dioxide solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 1975, 39 : 505-519.*

NISHIMURA, T., ITOH, C.T., TOZAWA, K. Stabilities and solubilities of metal arsenites and arsenates in water and effect of sulfate and carbonate ions on their solubilities. In: *Arsenic metallurgy fundamentals and applications*. Edited by G. Reddy, J.H. Hendrix and P.B. Queneau. Warrendale, Pennsylvanie : Metallurgical Society, **1988**, 77-98.

NORME EUROPEENNE NEN 7341. « Availability Test » *Caractéristiques de lixiviation de matériaux de construction et de déchets solides – Test de lixiviation – Détermination de la disponibilité des composés inorganiques à la lixiviation*, CEN/TC292. **Mars 1995.**

NORME EUROPEENNE NEN 7343. « Column Test » *Caractéristiques de lixiviation de matériaux de construction pierreux et de carrière et de déchets solides – Test de lixiviation – détermination de la lixiviation des composés inorganiques des poudres et granulats par le test à la colonne*, CEN/TC292. **Février 1995.**

NORME EUROPEENNE NEN 7345. « Tank leaching test ». *Caractéristiques de lixiviation de matériaux de construction pierreux et de carrière et de déchets solides – Test de lixiviation – détermination de la lixiviation des composés inorganiques de matériaux de forme donnée ou massifs par le test de diffusion*, CEN/TC292. **Mars 1995.**

NORME EUROPEENNE NEN 7347. *Characterization of waste – Leaching – Compliance Test for leaching of granular waste materials – Determination of the leaching of constituents from granular waste materials and sludges*. CEN/TC 292/WG2. **Mai 1995.**

NOVOZAMSKI, I., LEXMOND, TH. 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, 51 : 47-58.*

NVN 7347. « Compact Granular Leach Test » *Determination of the maximum leachable quantity and the emission of inorganic contaminants from granular construction materials and waste materials – The compacted granular leach test*. Concept Dutch pre-standard. **Novembre 1996.**

O'NEILL, P. Arsenic. *In: Heavy metals in soils. Alloway, B.J., editor.* London : Blackie Academic and Professional, **1995** : 105-121.

PEDRO, G ; DELMAS, A.B. Les principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols. *Annales agronomiques, Numéro Spécial «Les oligo-éléments en France », 1970, 21 (5) : 483-518.*

PETERS, W.P., SHEM, L. Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soils. *Environmental Progress, 1992, 11 (3) : 234-240.*

PLASSARD, F. Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales. *Thèse.* Université Claude Bernard Lyon I, **1999**, 140 p.

POURBAIX, M. Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C. Paris, Gauthier-Villars Cie, **1963**, 553 p.

PROJET DE NORME EN 12457. *Caractérisation des déchets – Lixiviation – Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues.* CEN/TC292/WG2/N5. **Juin 1998.**

PROJET DE NORME EUROPEENNE. Caractérisation de déchets – essai de simulation du comportement à la lixiviation par percolation. CEN / TC 292 / WG6 N151. **Avril 1999.**

PULFORD, I.D. Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *Journal of Soil Science, 1986, 37 : 427-438.*

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

QUEVAUVILLER, PH., RAURET, G., LOPEZ-SANCHEZ, J.F., RUBIO, R., URE, A., MUNTAU, H. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment, 1997, 205 : 223-234.*

RAKSASATAYA, M., LANGDON, A.G., KIM, N.D. Assessment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods. *Analytica Chimica Acta, 1996, 332 : 1-14.*

RAKSASATAYA, M., LANGDON, A.G., KIM, N.D. Inhibition of Pb redistribution by two complexing agents (cryptand and NTA) during a sequential extraction of soil models. *Analytica Chimica Acta, 1997, 347 : 313-323.*

RAURET, G., RUBIO, R., LOPEZ-SANCHEZ, J.R., CASASSAS, E. Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1989, 35 : 89-100.*

RAZAFINDRATANDRA, Y., SEVEQUE, J.L. *Sites pollués et potentiellement pollués. Identification et contrôle juridique et technique.* Collection Environnement. Paris : Victoires Editions, **1998**, 256 p.

RENDELL, P.S., BATLEY, G.E., CAMERON, A.J. Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environmental Science and Technology*, **1980**, 14 : 314-318.

RINEHART, T.L., SCHULZE, D.G., BRICKA, R.M., BAJT, S., BLATCHEY III, E.R. Chromium leaching versus oxidation state for a contaminated solidified/stabilized soil. *Journal of Hazardous Materials*, **1997**, 52 : 213-221.

ROBERT, M. *Le sol : interface pour l'environnement - Ressource pour le développement*. Paris : Masson, **1996**, 244 p.

RUBY, M.V., DAVIS, A., SCHOOF, R., EBERLE, S., SEELSTONE, C.M. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test (PBET). *Environmental Science and Technology*, **1996**, 30 : 422-430.

SAGER M. Discrimination between Cr(VI) and Cr(III) load by sequential leaching methods. *Die Bodenkultur*, **1996**, 47(4) : 213-222.

SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. Trace metal analysis on polluted sediments. Part II : Evaluation of environmental impact. *Environmental Technology Letter*, **1980**, 1 : 506-517.

SANCHEZ, F. Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques. *Thèse*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **1996**, 269 p.

SARDIN, M.; SCHWEICH, D.; LEIJ, F.J.; VAN GENUCHTEN, M.TH. Modeling the Nonequilibrium Transport of Linearly Interacting Solutes in Porous Media : a review. *Water Resources Research*, **1991**, 27(9) : 2287-2307.

SCHALSCHA, E.B., MORALES, M., AHUMADA, I., SHIRADO, T., PRATT, P.F. Fractionation of Zn, Cu, Cr, and Ni in wastewaters, solids and in soil. *Netherlands Agrochimica*, **1980**, 24 (5-6) : 361-368.

SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Science Society of America Proc.*, **1969**, 33 : 75-81.

SCHNITZER, M., SKINNER, S.I.M. Organo-metallic interactions in soils : 7. Stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} -fulvic acid complexes. *Soil Science*, **1967**, 103 : 247-252.

SCHWEICH, D., SARDIN, M. Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns – A review. *Journal of Hydrology*, **1981**, 50 : 1-33.

SELIM, H.M. AND MANSELL, R.S. Analytical solution of the equation for transport of reactive solutes through soils. *Water Resources Research*, **1976**, 12(3) : 528-532.

SERPEAUD, B., AL-SHUKRY, R., CASTEIGNEAU, M., MATEJKA, G. Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'Eau*, **1994**, 7(4) : 343-365.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, **1985**, 140(1) : 11-22.

SIGG, L., STUMM, W., BEHRA, PH. *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* Paris : Masson, **1992**, 391 p.

SILLEN, L.G. *Stability constant of metal ions complexes supplement n°1. Special publication n°25.* London : The Chemical Society, **1971**, 865 P.

SIMS, J.L., PATRICK, W.H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society of America Journal*, **1978**, 42 : 258 -261.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils.* Oxford : Oxford University Press, **1989**, 277 p.

SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils.* New York : Oxford University Press, **1984**, 234 p.

SPOSITO, G., LUND, L.J., CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge : I-fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, **1982**, 46 : 260-264.

STEVENSON, F.J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. *Soil Science*, **1977**, 123 : 10-17.

STOVER, R.C., SOMMERS, L.E., SILVEIRA, D.J. Evaluation of metal in waste water sludge. *Journal Water Pollution Control Federal*, **1976**, 48 : 2165-2175.

STREBELLE, A. Les principes de base de la politique française de traitement et de réhabilitation des sites pollués. *Dr.Env.*, 40, juillet-août **1996**, p. 6.

STUMM, W., MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry : an introduction emphasizing chemical equilibria in natural water.* New York : Wiley, **1981**, 780 p.

TACK, F.M.G., VERLOO, M.G. Estimated solid phase distribution of metal released in the acid extractable and reductable steps of a sequential extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1996**, 64 :171-177.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, **1979**, 51 : 7.

TIPPING, E., HURLEY, M.A. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1992**, 56 : 3627-3641.

TRAVIS, C.C. AND ETNIER, E.L. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *J. Environ. Qual.*, **1981**, 10(1) : 8-17.

TROLARD, F., BOURRIE, G., JEANROY, E., HERBILLON, A., MARTIN, H. Trace metals in natural iron oxides from laterites : a study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, 59(7) : 1285-1297.

UDO, E.J., BOHN, H.L., TUCKER, T.C. Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, **1970**, 34 : 405-407.

URASA, I.T., MACHA, S.F. Speciation of heavy metals in soils, sediments, and sludges using D.C. plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **1996**, 64 : 83-95.

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

URE, A.M., QUEVAUVILLER, PH., MUNTAU, H., GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction technique. *Intern. Journal. Environ. Anal. Chem.*, **1993**, 51 : 135-151.

US-EPA SW 846 Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, 3rd edition, final update I. Washington, DC : US EPA, *Office of solid waste and emergency response*, **1992**.

US-EPA. Synthetic precipitation leaching procedure. *Federal register*, **1973**, 38, n°198, 28610-28621.

US-EPA. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. *Federal Register*, **1973**, 38, n°94, 12872-12877.

VACHAUD G., VAUCLIN, M. AND ADDISCOTT, T.M. Solute transport in the vadose zone : a review of models. In : Proc. Of the International Symposium on Water Quality Modeling Agricultural non-point sources. 19-23 June 1988. Logan, UT. **1990**, Part 1 : 81-104.

VALOCCHI, A.J. Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resources Research*, **1985**, 21 (6) : 808-820.

VAN DER MERWE, L., KEMPSTER, P.L., VAN VLIET, H.R., VAN STADEN, J.F. A pH-dependent sequential extraction procedure to determine mobilisation and transport of metals in sediments. *Water SA*, **1994**, 20(1) : 27-34.

VAN DER SLOOT, H.A., HEASMAN, L., QUEVAUVILLER, PH. *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*. Studies in Environmental Science 70. Amsterdam : Elsevier, **1997**, chap. 3-4, pp. 41-74.

VAN GENUCHTEN, M.TH. AND WIERENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media : analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, **1976**, 40 : 473-479.

VAN GENUCHTEN, M.TH., DAVIDSON, J.M., WIERENGA, P.J. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Science Society of America Proceedings*, **1974**, 37 : 29-35.

VASSEUR, P., RAST, C., FOUHECOURT, M.O., POZZA, S., JAUZEIN, M., JOURDAIN, M.J., BISPO, A., FERRIER, V. ET BEKAERT, C. Etude du relargage des polluants toxiques et génotoxiques par percolation de sols contaminés, **1998**, 200 p., Rapport ADEME N°9693026.

VAUCLIN, M. Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol : revue et état de l'art. *Séminaire de programmation « Modélisation du comportement des polluants dans les hydrosystèmes »*. Paris : Ministère de la Recherche et de l'Espace, **1993** : 57-72.

VERLOO, M., COTTENIE, A. Stability and behaviour of complexes of Cu, Zn, Fe, Mn and Pb with humic substances of soils. *Pedologie*, **1972**, 22 : 174-184.

VSBO (VERORDNUNG ÜBER SCHADSTOFFGEHALT IM BODEN). Nr. 814.12, *Publ. eidg. Drucksachen und Materialzentrale*, BERN, **1986** : 1-4.

WARNCKE, D.D., BARBER, S.A. Diffusion of zinc in soils : III, relation to zinc adsorption isotherms. *Soil Science Society of America Proceedings*, **1973**, 37 : 355-358.

WELTE, B., BLES, N., MONTIEL, A. Study of different methods of speciation of heavy metals in the sediments : II. Applications. *Science and Technology Letter*, **1983**, 4 : 223-238.

WESTALL, J.C., JONES, J.D., TURNER, G.D., ZACHARA, J.M. Models for association of metal ions with heterogeneous environmental sorbents. 1. Complexation of Co(II) by leonardite humic acid as a function of pH and NaClO₄ concentration. *Environmental Science and Technology*, **1995**, 29 : 951-959.

YANFULL, E.K., WAYNE NESBITT, H., QUIGLEY, R.M. Heavy metal migration at landfill site, Sarnia, Ontario, Canada. I-Thermodynamic assessment and chemical interpretation. *Applied Geochemistry*, **1988**, 3 : 523-533.

YONG, R.N. ; MOHAMED, A.M.O. ; WARKENTIN, B.P. *Principles of contaminant transport in soils.* Developments in Geotechnical Engineering, 73, Amsterdam : Elsevier Science Publishers, **1992**, 327 p.

YONG, R.N., GALVEZ-CLOUTIER, R., PHADUNGCHWIT, Y. Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, **1993**, 30 : 821-833.

ZINDER, B., FURRER, G., STUMM, W. The coordination chemistry of weathering : II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **1986**, 50 : 1861-1869.