

Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués

Rapport final

BRGM/RP-52881-FR

juin 2004

Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués

Rapport final

BRGM/RP-52881-FR
juin 2004

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2003-POLA06 et de la convention
d'étude BRGM MEDD/DPPR-BRGM CV 03000012 (point 5)

V. Laperche, M.C. Dictor, B. Clozel-Leloup, P. Baranger

Mots clés : Plomb, Pollution, Sol, Transfert, Remédiation.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Laperche V., Dictor M.C., Clozel-Leloup B. et Baranger Ph. (2004) - Guide méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52881-FR, 136 p., 40 ill.

© BRGM, 2004, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le présent guide a été élaboré par le BRGM à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD dans le cadre de la convention BRGM MEDD/DPPR-BRGM CV 03000012 (point 5). Il a pour objectif de faire le point sur les connaissances actuelles sur le plomb (Pb) et les risques liés à ce polluant.

L'objectif de ce travail est de synthétiser et de valoriser l'ensemble des données dans un guide principalement à l'usage des administrations et pouvoirs publics afin de leur fournir un état des connaissances sur le plomb.

Le plomb est par importance le 36^e élément constituant l'écorce terrestre qui en contient 14,8 mg kg⁻¹. Le plomb rentre dans la composition de près de 240 minéraux naturels identifiés dont plus d'un tiers est répertorié dans le groupe des sulfites et des sulfates.

En raison de son rayon ionique, le plomb peut se substituer à de nombreux autres éléments comme le potassium, le sodium, le calcium, le strontium ou le barium. Il se retrouve en trace dans de nombreux silicates (en substitution du potassium) ou dans les carbonates et les phosphates (en substitution du calcium).

Dans tous les cas, les teneurs moyennes en plomb constatées dans les roches, sont relativement faibles de quelques milligrammes à quelques dizaines de mg kg⁻¹. En contexte naturel, en fonction des paramètres géologiques et climatiques, ces niveaux de concentrations correspondent au « fond géochimique », qui peut être régional ou local selon la superficie prise en compte.

Il est généralement admis que la teneur en plomb dans les sols agricoles varie de 2 à 200 mg kg⁻¹ mais de nombreux auteurs s'accordent pour affirmer que les sols non contaminés contiendraient de 10 à 30 mg kg⁻¹ avec une moyenne de l'ordre de 17 mg kg⁻¹. Des teneurs en plomb supérieures à 110 mg kg⁻¹ ne devraient pas se rencontrer dans des sols naturels et devraient être considérées comme anormales.

Le plomb est présent dans de nombreux minéraux et ne se rencontre que rarement à l'état natif. Les principaux minéraux porteurs de plomb, sont des sulfates, des carbonates, des oxydes, des hydroxydes, des sulfures ou encore des phosphates. L'ensemble de ces minéraux présente une solubilité à l'eau très faible. Compte tenu de la faible solubilité de la plupart de ses composés, le plomb est considéré comme un élément peu mobile dans les milieux naturels avec pour conséquence son accumulation dans les horizons superficiels du sol.

A l'image de la majorité des éléments chimiques, la mobilité du plomb est principalement contrôlée par sa spéciation en phase aqueuse et par des processus d'adsorption/désorption et/ou de dissolution/précipitation. Le rôle de certains

paramètres tels que le pH, le potentiel redox, la composition minéralogique du sédiment et la présence de ligands ou de colloïdes dans la phase va être déterminant.

Depuis 1970, le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique, ont conduit à la diminution ou à l'arrêt de l'utilisation du plomb dans certaines applications (canalisations d'eau, soudure, pigments dans les peintures, additifs dans l'essence, gaines des câbles et les pesticides). Par exemple, l'utilisation du plomb dans les peintures d'habitation n'a été progressivement éliminée aux Etats-Unis que vers la fin des années 1960, mais l'usage du plomb dans les autres peintures n'est toujours pas interdit. Toujours aux Etats-Unis, le plomb dans l'essence a été interdit en 1991 et à la même époque la commercialisation de l'essence sans plomb a débuté en France (la substitution totale est appliquée en métropole depuis le 2 janvier 2000 suite à la directive européenne du 13/10/1998 qui proscrit, sauf dérogation, l'usage du plomb dans les carburants à compter du 01/01/2000).

En France entre 1990 et 2002, les émissions ont diminué de 95 % (passant de 4 264 à 217 t an⁻¹) suite à la suppression du plomb tétraéthyle dans l'essence depuis le 01/01/2000. Les émissions dues au transport routier sont passées de 3 887 t en 1990 à 0 t en 2002. En 2002, l'industrie manufacturière qui comprend la métallurgie des métaux non ferreux, des minéraux non métalliques, des matériaux de construction et la métallurgie des métaux ferreux est la source principale émettrice de plomb (151 t).

Le plomb est principalement utilisé dans les batteries et les piles (64 %), les pigments et les stabilisants (10 %), les canalisations (7 %), les gaines (6 %), les plombs de chasse et de pêche (3 %), l'essence (3 %), les alliages (3 %) et la verrerie et autres (4 %). L'Amérique du Nord compte pour 26 % de la consommation mondiale du plomb. La consommation mondiale a augmenté de 25 % lors des deux dernières décades. Cette augmentation est due en grande partie à l'utilisation du plomb dans les batteries fabriquées en Asie.

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies : par inhalation, par ingestion et par voie cutanée. Le plomb se diffuse rapidement via la circulation sanguine dans les différents organes comme le cerveau, les tissus fortement calcifiés (dents et os). Si la demi-vie du plomb dans les tissus mous et dans le sang est d'environ 30 jours, sa demi-vie dans l'os est très longue, de l'ordre de 1 an dans l'os trabéculaire et de 10 à 20 ans dans l'os compact.

Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité totale de plomb présent dans l'organisme ; les tissus mous (reins, foie, rate...) en contiennent 5 à 10 % et plus de 90 % est fixé sur les os.

Le plomb est principalement éliminé dans les urines (75 %). 15 à 20 % du plomb sont éliminés dans les fèces. Le plomb est aussi également excrété dans la salive, dans la sueur, dans les ongles, dans les cheveux...

La plombémie, ou dosage du plomb dans le sang, est un bon indicateur du plomb biologiquement actif et est le reflet de l'exposition du mois précédent.

En France, les valeurs de référence dans la population générale (données de l'INRS, 1998) sont < 12 µg de plomb pour 100 mL de sang chez l'homme et < 10 µg de plomb pour 100 mL de sang chez la femme. L'OMS retient également comme concentration critique dans le sang 100 µg de Pb.L⁻¹. Cette concentration est supposée protéger 98 % de la population mondiale.

Le plomb dans l'eau de consommation est lié à la présence de canalisations et/ou de soudures métalliques au plomb, et non à la ressource en eau : comme tous les métaux dans l'eau, le plomb se corrode et les réactions électrochimiques de corrosion conduisent à l'émission du plomb. Le pH plutôt acide et, à contrario, la présence importante d'anions alcalins susceptibles de complexer le plomb constituent deux facteurs « favorables » à la dissolution ou au maintien en solution du plomb dissous en solution et génèrent des teneurs élevées en plomb pour le consommateur. Ainsi, le traitement de l'eau de consommation passe essentiellement par le remplacement des canalisations et soudures en plomb. Ces dernières appartenant le plus souvent à la partie privative des installations de distribution d'eau, certaines compagnies distributrices limitent le caractère agressif de l'eau entrant dans les réseaux. Il peut être également préconisé de faire couler l'eau qui a stagné (et a corrodé le plomb) dans les canalisations avant de la consommer.

L'eau souterraine ou de surface peut être polluée par des apports anthropiques. Le traitement le plus communément appliqué est en général une stabilisation à la chaux (précipitation du plomb dissous par élévation de pH). La biostabilisation et la rhizofiltration sont des techniques encore au stade exploratoire.

Les expériences étrangères montrent que parmi les techniques de traitement des sols, les techniques de tri physico-chimiques (incluant tri physique et lavage chimique) sont les plus avancées. Des essais prometteurs existent dans le domaine de la stabilisation par les plantes et surtout par l'apport d'amendement qui limiterait la disponibilité du plomb au sein du sol. Mais dans la grande majorité des cas, les sols pollués sont stabilisés/consolidés par l'ajout d'un liant comme le ciment et ensuite mis en confinement pour maintenir l'intégrité physique et chimique du matériau stabilisé ainsi généré.

En France, les sols pollués au plomb sont évacués vers des décharges quand les volumes à stocker ne sont pas trop importants.

Confinement et stockage en décharge ne peuvent être considérés comme de réelles solutions de traitement, mais ces deux approches ont « le mérite » de s'adresser à peu près à n'importe quel type de pollution, alors que l'expérience montre qu'il n'existe pas une technique de traitement universelle pour décontaminer un sol pollué au plomb (ni aucun autre élément d'ailleurs...). Toute technique de remédiation présente des limites techniques et/ou économiques à connaître et à mettre en regard des objectifs de réhabilitation recherchés.

Parmi les paramètres essentiels conditionnant la faisabilité technique et économique d'une technique de remédiation, le premier critère porte sur la nature de la pollution au plomb (diversité des formes minérales ou organo-minérales sous lesquelles s'exprime le polluant, taille des particules où le polluant est rencontré, présence d'éléments

accompagnateurs indésirables ...). C'est seulement à partir de cette connaissance approfondie du sol à traiter qu'il est possible de faire une évaluation technique et économique de la faisabilité du traitement appliqué au sol.

L'accroissement des connaissances sur la nature de la pollution incluant le plomb dans les sols, laisse espérer un regain d'intérêt pour les solutions effectives de traitement des sols. Ce regain est renforcé par le coût croissant du stockage et l'amenuisement du prix du terrain lié à la présence d'un confinement (et de ses servitudes associées).

Sommaire

1. Introduction	13
2. Les sources du plomb dans l'environnement	15
2.1. Généralités	15
2.1.1. Propriétés	15
2.1.2. Les isotopes du plomb	15
2.2. Sources naturelles	18
2.2.1. Gîtologie	18
2.2.2. Le fond géochimique	21
2.2.3. Les anomalies géochimiques	22
2.2.4. Minéralogie, spéciation et stabilité	23
2.3. Sources anthropiques	30
2.3.1. Histoire de l'utilisation du plomb	30
2.3.2. Activités métallurgiques	31
2.3.3. Activités industrielles	34
2.3.4. Autres applications	41
2.4. Les émissions de plomb en France	42
3. Toxicité pour la population humaine	43
3.1. Sources de pollution	43
3.2. Voies d'exposition au plomb	43
3.3. Valeurs utilisées pour la population générale	46
3.4. Effets toxiques - mesure de la plombémie	47
3.5. Toxicité chronique - Le saturnisme	48
3.5.1. Définition	48
3.5.2. Les effets	48
3.5.3. Les traitements	50

3.6. Toxicité aiguë	50
3.7. Données écotoxicologiques	50
4. Les méthodes d'analyse du plomb.....	53
4.1. Analyses de laboratoire	53
4.2. Analyses sur site	54
4.2.1. Analyse des eaux	54
4.2.2. Analyse des solides	55
4.2.3. Analyse de la concentration en plomb biodisponible	56
5. Les mécanismes de transfert du plomb.....	60
5.1. Précipitation/dissolution	61
5.2. Adsorption/désorption	61
5.2.1. Effet du pH et du PCN	62
5.2.2. Effet de la concentration en plomb	63
5.2.3. Effet de complexants	63
5.2.4. Rôle de la calcite	63
5.2.5. Rôle de la matière organique (hors matériel bactérien).....	64
5.2.6. Rôle des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes	64
5.2.7. Rôle de la fraction argileuse	65
5.2.8. Rôle des bactéries	66
5.3. Mobilité.....	68
5.3.1. Influence du pH.....	68
5.3.2. Influence du potentiel redox.....	70
5.3.3. Influence de la composition minéralogique du sol ou du sédiment	70
5.3.4. Influence des ligands présents dans la phase aqueuse	71
5.3.4. Influence de la fraction colloïdale (hors colloïdes bactériens)	71
5.3.6. Influence des bactéries.....	72
5.3.7. Autres facteurs susceptibles d'influencer la mobilité du plomb	73
6. Les techniques de dépollution des sols et des eaux.....	75
6.1. Généralités.....	75
6.2. Les traitements associés à l'élimination du plomb dans les eaux.....	75

6.3.	Le traitement du plomb dans les effluents et les eaux souterraines.....	76
6.3.1.	Stabilisation à la chaux.....	76
6.3.2.	La rhizofiltration.....	77
6.3.3.	Les barrières perméables réactives.....	78
6.4.	Traitement du plomb dans les sols par des techniques de tris physiques ou physico-chimiques.....	78
6.4.1.	Avantages et limites de cette technique.....	80
6.4.2.	Exemple de site traité en France.....	80
6.4.3.	Etudes de cas à l'étranger.....	81
6.5.	Lavage chimique de sol contaminé au plomb.....	82
6.5.1.	Avantages et limites de cette technique.....	83
6.5.2.	Cas d'étude expérimentale en France.....	83
6.5.3.	Exemple de sites traités à l'étranger.....	83
6.6.	Traitement du plomb dans les sols par phytoremédiation.....	84
6.6.1.	Avantages et limites de la phytostabilisation.....	85
6.6.2.	Avantages et limites de la phytoextraction.....	86
6.6.3.	Cas d'études en France.....	87
6.6.4.	Cas d'étude à l'étranger.....	87
6.7.	Traitement des sols par immobilisation/stabilisation du plomb, <i>in situ</i>	87
6.7.1.	Cas d'étude expérimentale en France.....	88
6.7.2.	Cas d'étude expérimentale à l'étranger.....	89
6.8.	Les procédés de stabilisation/solidification.....	90
6.8.1.	Stabilisation <i>ex situ</i>	90
6.9.	Autres procédés, pour mémoire.....	91
6.9.1.	La biotransformation.....	91
6.9.2.	L'électrocinétique.....	91
6.9.3.	La vitrification <i>in situ</i>	92
6.10.	Le confinement.....	92
6.11.	Conclusion et évaluation de la faisabilité technique d'une dépollution du plomb dans les sols.....	92
7.	Sites pollués par du plomb.....	95
7.1.	Exemples de sites industriels pollués par du plomb.....	95
7.1.1.	L'activité minière.....	95

7.1.2. Site de grillage de sulfures	96
7.1.3. Les sites de recyclage ou fabrication de batteries	102
7.1.4. Les cristalleries	103
7.1.5. Site de production de composés organiques du plomb	104
7.1.6. Les arséniates de plomb utilisés comme insecticides	104
7.1.7. Un outil : la base de données Basias	105
7.2. Exemple de sites non industriels pollués par du plomb	105
7.2.1. Anomalie géochimique	105
7.2.2. Sites miniers archéologiques	107
7.2.3. Ball-trap	108
7.2.4. Zone de chasse	108
8. Les valeurs réglementaires ou d'usage concernant le plomb dans les eaux, les sols, les sédiments et les végétaux.....	109
8.1. Valeurs sols	109
8.2. Valeurs eaux	110
8.2.1. Eaux destinées à la boisson	110
8.2.2. Eaux brutes.....	110
8.2.3. Les valeurs guides en matière de pollution des eaux dans le cadre de l'Evaluation Simplifiée des Risques (ESR).	110
8.3. Valeurs denrées alimentaires.....	110
9. Conclusion.....	111

Liste des Illustrations

Illustration 1 - Propriétés physico-chimiques de l'élément plomb.....	15
Illustration 2 - Décroissances radioactives de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th en ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb	16
Illustration 3 - Résumé des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des différentes sources contribuant à la signature isotopique en plomb dans des eaux de pluie du Massif central.	17
Illustration 4 - Réserves mondiales en plomb en millions de tonnes (1990).	20
Illustration 5 - Liste des mines de plomb en France et leur production exprimée en kilotonnes (BRGM, 1995).	21
Illustration 6 - Concentrations en Pb des différentes roches (Nriagu, 1978).	22
Illustration 7 - Liste des principaux minéraux et composés de plomb.	24
Illustration 8 - Diagramme pH/Eh du système plomb-eau à 25 °C (d'après Pourbaix, 1963).	27
Illustration 9 - Composition moyenne d'une eau de rivière (Hem, 1985 ; extrait de Krupka <i>et al.</i> , 1999).	28
Illustration 10 - Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH ; calculée à partir de la composition d'eau donnée dans l'illustration 9 (ces calculs sont basés sur une concentration totale en plomb dissous de $1\ \mu\text{g L}^{-1}$; extrait de Krupka <i>et al.</i> , 1999).	29
Illustration 11 - Production mondiale du plomb durant les 5 000 ans passés.	30
Illustration 12 - Production de plomb en milliers de tonnes par pays (1996).	32
Illustration 13 - Répartition de la production française en 1996.	34
Illustration 14 - Caractéristiques des matériaux de substitution au plomb (Baron, 2001).	38
Illustration 15 - Appellation du cristal ou du verre en fonction de la teneur en plomb.	40
Illustration 16 - Autres usages du plomb.	41
Illustration 17 - Émissions de plomb dans l'air en France métropolitaine (source : CITEPA, février 2004).	42
Illustration 18 - Sources de pollution au plomb dans l'environnement (d'après Pichard, 2002).	44
Illustration 19 - Voies d'exposition au plomb.	45
Illustration 20 - Solubilité théorique du plomb en fonction du pH et du TAC à 25 °C (modèle de Schock).	46
Illustration 21 - Valeurs de teneur limite en plomb dans les eaux de consommation et dans l'air pour la population générale (d'après Pichard, 2002).	47
Illustration 22 - Valeurs moyennes de concentrations en plomb sans effet prévisible (PNEC) dans les différents compartiments (d'après Pichard, 2002).	51

Illustration 23 - Synthèse des méthodes de référence utilisées pour les analyses de sol.....	53
Illustration 24 - Principe du biocapteur bactérien luminescent (d'après Tauriainen <i>et al.</i> , 2000).....	57
Illustration 25 - Echantillons d'eaux polluées par des concentrations croissantes en arsenic, en plomb, en cadmium et en mercure (d'après Tauriainen <i>et al.</i> , 2000).....	58
Illustration 26 - Effet du plomb sur l'activité de l'enzyme ALAD (cellules intactes de <i>Pseudomonas putida</i>) (d'après Ogunseitan <i>et al.</i> , 2000).....	59
Illustration 27 - Le pH de point de charge nul (PCN) pour les minéraux communs des sols.....	62
Illustration 28 - Effets d'un gradient de concentration en nitrate de plomb sur l'activité respiratoire de cellules bactériennes. La respiration est stimulée par addition de glucose avec <i>Escherichia coli</i> (▲), <i>Arthrobacter</i> non adapté à la présence de plomb (■), <i>Arthrobacter</i> adapté à la présence de $Pb(NO_3)_3$ (●) (d'après Konopka et Zakharova, 1999).....	67
Illustration 29 - Différents facteurs de risque susceptibles d'influencer la mobilité du plomb : cas particulier de milieux contaminés par la grenaille de plomb (d'après Sever (1993) ; tiré de Scheuhammer et Norris (1995).....	69
Illustration 30 - Schéma des réactions entre le métal et une surface minérale et la présence d'exopolymères bactériens (d'après Chen <i>et al.</i> , 1995).....	72
Illustration 31 - Exemple d'un bassin de traitement par rhizofiltration (extrait de Bewley, 2003).....	77
Illustration 32 - Principe des barrières perméables réactives (extrait de EPA 1998).....	78
Illustration 33 - Représentation schématique du principe de traitement par tri.....	79
Illustration 34 - Exemple de réduction de teneur en plomb obtenu après tri physico-chimiques (une étape de lavage acide est parfois incluse) - EPA Annual Status Report Remediation Database.....	81
Illustration 35 - Exemple de deux unités de traitement de sol, l'une fixe, l'autre mobile (photos extraites du site ART Engineering, LLC).....	82
Illustration 36 - Exemple de réduction de teneur en plomb obtenu après lavage acide - EPA Annual Status Report Remediation Database.....	83
Illustration 37 - Représentation schématique des principaux mécanismes de la phytoremédiation.....	84
Illustration 38 - Résumé des principales techniques de dépollution des sols.....	94
Illustration 39 - Teneur en plomb en fonction de la profondeur pour certains sols loessiques (extrait de Sterckeman <i>et al.</i> , 2000) (NB : les concentrations en plomb dans les niveaux les plus superficiels ne sont pas représentées sur ce graphique (teneurs dans les premiers centimètres : L2 : 263 mg kg ⁻¹ ; L3 : 985 mg kg ⁻¹ ; L5 : 3 550 mg kg ⁻¹).....	99
Illustration 40 - Les voies de transfert susceptibles d'être à l'origine de l'intoxication.....	107

1. Introduction

Le présent guide a été élaboré par le BRGM à la demande du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable (MEDD dans le cadre de la convention BRGM MEDD/DPPR-BRGM CV 03000012 (point 5). Il a pour objectif de faire le point sur les connaissances actuelles sur le plomb (Pb) et les risques liés à ce polluant.

La métallurgie du Pb a commencé approximativement 3000 av. J.-C. La production de Pb durant l'Empire romain a atteint jusqu'à 80 000 t an⁻¹ puis a décliné pendant l'époque médiévale pour augmenter à nouveau au XIX^e siècle pour atteindre 1 Mt an⁻¹ à l'ère industrielle. En 1980, environ 3 millions de tonnes ont été produites dans le monde.

Depuis 1970, le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique, ont conduit à la diminution ou à l'arrêt de l'utilisation du Pb dans certaines applications (canalisations d'eau, soudure, pigments, additifs dans l'essence, gaines des câbles et les pesticides).

Contrairement aux autres principaux métaux lourds (mercure et cadmium), le Pb n'est pas menacé dans ses usages mais sur une longue période, la baisse de consommation en Pb est considérable. Les principaux secteurs utilisateurs y ont renoncé totalement (Pb dans l'essence) ou presque totalement (Pb dans les peintures). Le Pb devrait aussi être éliminé de quelques petits créneaux (réservoirs d'essence, soudures, petites pièces moulées, alliages, cristal...). Une interrogation demeure sur les plombs de chasse... Mais malgré cette tendance baissière incontestable, l'utilisation du Pb n'est pas compromise, au moins dans les deux principaux secteurs actuels : les batteries de Pb et les verres techniques (écrans de TV ou d'ordinateurs) pour lesquels il n'y a pas de possibilité de substitution à l'horizon de 10 ans.

Entre 1990 et 2002, les émissions atmosphériques ont diminué de 95 % (passant de 4 264 à 217 t an⁻¹) suite à la suppression du plomb tétraéthyle dans l'essence depuis le premier janvier 2000. Les émissions dues au transport routier sont passées de 3 887 t en 1990 à 0 tonne en 2002.

L'objectif de ce travail est de synthétiser et de valoriser l'ensemble des données dans un guide principalement à l'usage des administrations et des pouvoirs publics afin de leur fournir un état des connaissances sur le plomb.

Ce guide se compose de sept chapitres couvrant l'ensemble des données actuelles recueillies sur le plomb. Le chapitre 2 traite des sources du plomb dans l'environnement en faisant une distinction entre les sources naturelles et les sources anthropiques. Le chapitre 3 traite de la toxicité pour la population humaine. Le chapitre 4 traite des méthodes d'analyse du plomb. Le chapitre 5 est axé sur les mécanismes de transfert du plomb dans l'environnement. Le chapitre 6 fait l'état de l'art sur les traitements de dépollution des sols et des eaux. Quelques exemples de sites pollués par le plomb sont rassemblés dans le chapitre 7 et le chapitre 8 fait un rappel sur les valeurs réglementaires.

2. Les sources du plomb dans l'environnement

2.1. GÉNÉRALITÉS

2.1.1. Propriétés

Du latin plumbum, le plomb est un élément présent naturellement dans l'environnement. Le plomb appartient au groupe IVB de la classification périodique. Sa configuration électronique est $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ avec deux électrons non appariés sur la dernière couche. Cette configuration électronique autorise les degrés d'oxydation (+ 2) et (+ 4), en plus de la forme métal (0). Quelques propriétés physico-chimiques de l'élément plomb sont présentées dans l'illustration 1.

Dans les milieux naturels, les espèces inorganiques du plomb incorporent cet élément sous le degré d'oxydation (+ 2). Le degré d'oxydation (+ 4) n'est représenté que dans des conditions très oxydantes, non rencontrées dans les sols ; il se retrouve majoritairement dans les composés organiques dont la source est principalement anthropique (Newland et Daum, 1986). La forme 0 (plomb natif) n'est quant à elle que rarement représentée car elle nécessite des conditions peu courantes dans un sol (conditions très réductrices).

Numéro atomique	82
Masse atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	207,2
Point de fusion	327 °C
Point d'ébullition	1740 °C
Densité	11,35
Configuration électronique	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Valences	0, +2, +4
Rayons ioniques (Å)	
Pb ²⁺	0,94 à 1,49
Pb ⁴⁺	0,78 à 0,94

Illustration 1 - Propriétés physico-chimiques de l'élément plomb.

2.1.2. Les isotopes du plomb

Dans le milieu naturel, le plomb peut être rencontré sous la forme de 4 isotopes stables : ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , et ^{208}Pb . La forme de masse 204 est l'isotope non radiogénique. Les trois autres espèces font partie des formes finales et stables du schéma de désintégration de l'uranium et du thorium (ill. 2). A noter aussi l'existence d'isotopes plus lourds (^{210}Pb , ^{211}Pb , ^{212}Pb et ^{214}Pb) qui représentent des produits intermédiaires de la chaîne de désintégration de l'uranium et du thorium (Robbins, 1978).

Dans cette étude, les variations de composition isotopiques du plomb ont aussi été interprétées comme le reflet de variations de source géographique des apports détritiques. Les rapports plus faibles $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ trouvés pour les échantillons prélevés dans la mer Ligérienne, pourraient ainsi être le reflet d'apports détritiques plus importants venant du Sahara comparés aux échantillons du golfe du Lion qui, eux, sont plutôt caractérisés par des apports détritiques venant du Rhône.

Toujours en terme de traceur d'apports, MacKenzie *et al.*, (1997) ont étudié la distribution du ^{210}Pb dans des tourbes écossaises et ont pu la relier aux variations historiques des flux atmosphériques de contaminants porteurs de plomb.

Un autre exemple concerne une étude réalisée sur différents types de sols prélevés en France. Elle a permis de distinguer, dans les horizons de surface, des enrichissements issus des matières particulaires atmosphériques issues de la ville de Nice et des enrichissements directement liés à une contamination par l'essence (Hernandez *et al.*, 2003).

Roy et Negrel (2001) ont, pour leur part, étudié la signature isotopique en plomb dans des eaux de pluie du Massif central. Ils ont montré que cette signature pouvait être expliquée par un modèle de mélange à plusieurs pôles : contribution du fond géochimique naturel, apports en hydrocarbures liés aux activités industrielles et agricoles, apports liés aux déchets miniers (ill. 3).

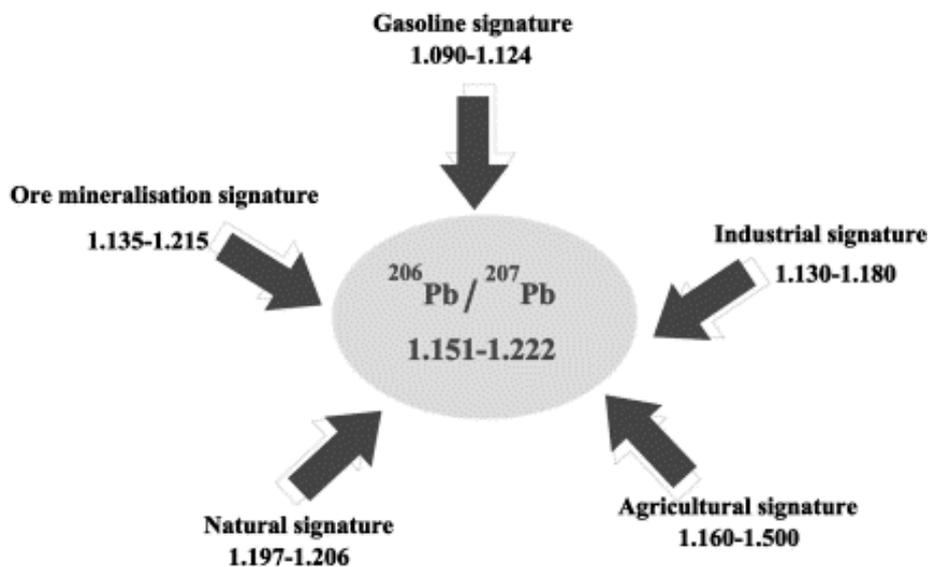


Illustration 3 - Résumé des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des différentes sources contribuant à la signature isotopique en plomb dans des eaux de pluie du Massif central.

Enfin, Radakovitch *et al.*, (2002) ont utilisé les signatures isotopiques pour étudier l'origine et les cinétiques de transfert du plomb anthropique dans des sols. Sur la base des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans les horizons superficiels, ils montrent que les sols analysés peuvent être considérés comme de bons enregistreurs des apports atmosphériques de plomb. Les profils du ^{210}Pb , leur ont permis de définir des vitesses de pénétration du plomb dans le sol de l'ordre de $0,1 \text{ cm an}^{-1}$, quelle que soit la nature du sol.

2.2. SOURCES NATURELLES

2.2.1. Gîtologie

Selon leur formation, on distingue trois types de gisement : les amas, les filons ou les couches. Les amas sont des gisements généralement sous forme de lentille ou de sphère. Les filons sont des gisements constitués par le remplissage, en général irrégulier et discontinu, de fractures préexistantes de l'écorce terrestre par des minerais divers. Enfin, les couches sont des gisements dont la masse, compacte et régulière, se trouve comprise entre deux plans parallèles.

Le minerai de plomb est généralement associé à celui du zinc mais il peut aussi être associé à d'autres métaux comme l'argent, le cuivre, le cadmium...

Les gisements Pb-Zn peuvent se classer en plusieurs groupes :

- les gisements à Pb-Zn dans les couvertures sédimentaires (y compris les carbonatées) ;
- les filons à Pb-Zn-F-Ba ;
- les gîtes métasomatiques à Cu-Pb-Zn-W ;
- les gisements à Pb-Zn-Cu associés au volcanisme (amas sulfurés).

a) Gisements à Pb-Zn dans les couvertures sédimentaires

Les auteurs nord-américains utilisent le terme de Mississippi Valley Type pour désigner ce type de gisements, du fait de leur abondance dans le centre des U.S.A.. Les principaux gîtes sont connus depuis le Protérozoïque, mais apparaissent souvent au Paléozoïque inférieur. Cette répartition pourrait être due à la porosité résiduelle de ces carbonates, avec de vrais récifs, tandis que les carbonates précambriens sont stromatolithiques et à dolomie primaire.

Les principaux gisements encaissés dans des roches protérozoïques sont ceux de Coxco (Australie), Vazante (Brésil), Budd (RSA), Gayna River et Nanisivik (Canada). Ces minéralisations se placent dans un contexte de bassin intracratonique, voire de rift, en bordure des zones de plate-forme stable ou épi-orogénique. Les gisements sont encaissés généralement dans des dolomies, dont l'extension est parfois limitée à celle des corps minéralisés.

Il est observé souvent des filons associés dans le socle et la couverture. Ils sont associés à des points singuliers des séries sédimentaires : karsts, diapirs et récifs. La présence de surfaces d'érosion est souvent observée avec karstification. La minéralisation est souvent à Zn dominant. La paragenèse est simple : sphalérite (ZnS), galène (PbS), pyrite (FeS₂), marcasite (FeS₂), dolomite (CaMg(CO₃)₂), calcite (CaCO₃), accessoirement quartz (SiO₂), fluorine (CaF₂), barytine (BaSO₄), chalcopryrite (CuFeS₂).

Une variante de ces gisements est encaissée dans les grès (Largentière, Saint-Sébastien-d'Aigrefeuille). Les grès peuvent témoigner d'un environnement détritique fluvial ou glaciaire. Les minéralisations sont globalement stratiformes, formant souvent des chenaux où elles suivent des unités sédimentaires. Certaines minéralisations sont surtout filoniennes (Largentière). La minéralisation est identique à celle connue dans les carbonates, avec galène, sphalérite, barytine, parfois un peu de fluorine, pyrite calcédoine (SiO_2), sulfosels.

b) Filons à Pb-Zn-F-Ba

On observe deux types d'association minéralogique :

- la première, d'assez hautes températures, comprend pyrrhotine ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$), arsénopyrite (FeAsS), sphalérite et galène, parfois magnétite (Fe_3O_4) dans une gangue de quartz ;
- la seconde comprend principalement sphalérite, galène, chalcopryrite et accessoirement des minéraux d'argent dans une gangue de sidérite (FeCO_3), barytine, quartz et autres carbonates.

Les gîtes filoniens présentent une importance économique et historique pour le plomb, le zinc et l'argent. Ainsi, les gîtes de Freiberg (Allemagne) ont produit plus de 14 Mt Pb+Zn depuis le Moyen-Âge et Cœur d'Alène dans l'Idaho (USA) est un des plus importants gisements de plomb du monde (8 Mt Pb).

c) Gîtes métasomatiques à Cu-Pb-Zn-W

Les gîtes métasomatiques (ou skarns) correspondent à une importante classe de gisements formés par déplacement d'éléments au sein d'un fluide en imprégnation dans une roche. Il s'agit de phénomènes généralement de haute température, associés aux intrusions granitiques.

Les skarns apparaissent souvent dans les zones orogéniques récentes (Mésozoïque), parfois en limite de faciès, reprises par une ou des intrusions. Dans la ceinture péripacifique, tous les skarns ont environ 90 Ma (Canada, Nevada, Japon, Corée, NE Russie).

Les skarns montrent parfois une répartition régionale : Fe et Mo dans les socles, Sn, Pb-Zn, Fe dans les carbonates de plate-forme, Au dans les arcs insulaires, W-Au dans les roches terrigènes...

d) Les amas sulfurés à Pb-Zn-Cu liés au volcanisme

Les gisements associés au volcanisme acide-basique forment les plus grosses concentrations de sulfures massifs. On en connaît depuis l'Archéen. Ces gisements apparaissent généralement dans tous les contextes de volcanisme sous-marin, en particulier dans les arcs insulaires, les primes d'accrétion ou les bassins d'arrière arc. La partie concordante est de forme lenticulaire, pouvant atteindre un diamètre de quelques centaines de mètres, formant un monticule en relief, parfois en champignon

sur la surface des volcanites. Le minerai massif (> 50 % de sulfures) montre fréquemment une zonalité, avec de la chalcopryrite et de la pyrrhotine à la base et un minerai plus lité, à pyrite, sphalérite et galène au sommet, passant à des sédiments parfois graphiteux.

e) Répartition des gisements

Les gisements de plomb sont en grand nombre et répartis dans le monde entier. Plus de 150 mines sont réparties dans 35 pays.

Les régions d'exploitation les plus importantes se situent en Australie, en Chine, aux États-Unis d'Amérique, en Russie, au Canada, en Afrique du Sud, au Mexique, au Pérou, dans l'ancienne Yougoslavie, en Bulgarie et au Maroc. En Pologne, en Allemagne et en Autriche, le minerai de plomb est exploité à petite échelle. Les réserves dans le monde étaient de 130 millions de tonnes en 1990 (ill. 4).

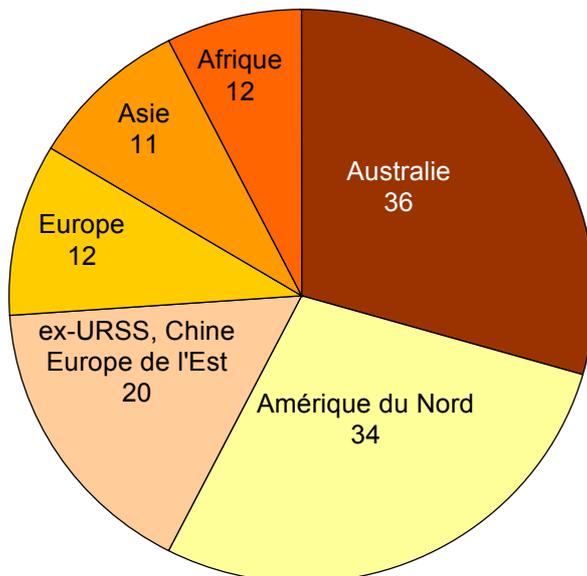


Illustration 4 - Réserves mondiales en plomb en millions de tonnes (1990).

En France, la production a été de 1 800 kt entre 1880 et 1991, date de la fermeture de la dernière exploitation (les Malines, 30). Les principales mines, dont la production a dépassé 100 kt de plomb (et Zn), sont Largentière (07), les Malines (30), Pierrefitte (65), Pontpéan (35), Sainte-Marie-aux-Mines (68) et la Plagne (73). Les noms de toutes les mines de plomb en France métropolitaine exploitées ou non sont rassemblés dans l'illustration 5 (BRGM, 1995). Pour l'essentiel, ce sont les mines correspondant à une production cumulée d'au moins 20 kt de Pb et de Zn qui sont répertoriées.

Nom	Département	Production (P) ou Ressource (R) (kt)
Vallauria	06	P : 4
Largentière	07	P : 356
Maleval	07	P : 35
Bentaillou	09	P : 25, R : 15
Carboire	09	P : 25, R : 15
La Loubatière	11	P : 48, R : 115
La Baume	12	P : 150
Saint Geniez d'Olt	12	?
Les Farges	19	P : 31,4, R : 70
Plélauff	22	R : 20
Porte-aux-Moines	22	R : 31
Menglon	26	P : 2
Bodenec	29	R : 100
Huelgoat	29	P : 46
La Croix-de-Pallières	30	P : 34
Les Malines	30	P : 100
Saint-Sébastien-d'Aigrefeuille	30	P : 30, R : 45
Villemagne	30	P : 24, R : 21
La Rabasse	34	P : 48
Pontpéan	35	P : 155
Chavanniac-Lafayette	43	?
Figeac	46	P : 10, R : 11 + Zn
Le Bleymard	48	P : 20
Fritot	50	?
La Telhaie	56	R : 50
Saint-Fiacre	56	R : 30
Pontgibaud	63	P : 50
Teilary	64	?
Arrens	65	P : 0,5
Pierrefitte	65	P : 100, R : 100 + Zn
Sainte-Marie-aux-Mines	68	P : 100
La Plagne	73	P : 148
Bois-Feuillet	73	P : 7
Peyrebrune	81	P : 64
Les Bormettes	83	P : 21, R : 7
Cogolin	83	P : 4,5 + Zn, R : 30 + Zn
Le Verger	83	P : 27 + Zn
La Croix-aux-Mines	88	P : 80

Illustration 5 - Liste des mines de plomb en France et leur production exprimée en kilotonnes (BRGM, 1995).

2.2.2. Le fond géochimique

Le plomb est par importance le 36^e élément constituant l'écorce terrestre ; cette dernière en contient 14,8 mg kg⁻¹ (Heinrichs *et al*, 1980). Le plomb rentre dans la composition de près de 240 minéraux naturels identifiés (Fleischer, 1966) dont plus d'un tiers rentre dans le groupe des sulfites et des sulfates.

En raison de son rayon ionique, le plomb peut se substituer à de nombreux autres éléments comme le potassium, le sodium, le calcium, le strontium ou le barium. Il se retrouve en trace dans de nombreux silicates (en substitution du K) ou dans les carbonates et les apatites (en substitution du Ca) (ill. 6).

Type de roche		Teneur en Pb en mg kg ⁻¹	
		Moyenne	Gamme de teneurs
Magmatique	Gabbro	1,9	0,4 à 6,4
	Andésite	8,3	0,6 à 36
	Syénite	13,9	4,7 à > 50
	Granites	22,7	2 à > 200
Métamorphique	Eclogite	1,5	0,1 à 5,5
	Marbre	3,9	0,9 à 7
	Gneiss et Schiste	17,6	0,4 à > 100
	Granulite	18,5	0,5 à > 50
Sédimentaire	Evaporite	~0,2	< 0,01 à 4
	Calcaire et dolomie	6,7	< 1 à > 100
	Grès	9,8	< 1 à > 50
	Schiste non bitumineux	23,1	0,2 à > 60
	Schiste bitumineux	27,4	1 à 100

Illustration 6 - Concentrations en Pb des différentes roches (Nriagu, 1978).

On constate que dans tous les cas, les teneurs moyennes en plomb dans les roches, sont relativement faibles de quelques milligrammes à quelques dizaines de mg kg⁻¹. En contexte naturel, quand n'interviennent que les paramètres géologiques et climatiques, ces niveaux de concentrations correspondent au « fond géochimique », il peut être régional ou local en fonction de la superficie prise en compte.

Il est généralement admis que la teneur en plomb dans les sols agricoles varie de 2 à 200 mg kg⁻¹ (Swaine, 1955) mais de nombreux auteurs s'accordent pour affirmer que les sols non contaminés contiendraient de 10 à 30 mg kg⁻¹, la moyenne étant autour de 17 mg kg⁻¹ (Nriagu, 1978). D'après Davies *in* Adriano (1986), des teneurs en plomb supérieures à 110 mg kg⁻¹ ne devraient pas se rencontrer dans des sols naturels et devraient être considérées comme anormales.

2.2.3. Les anomalies géochimiques

On entend par « anomalie géochimique » une concentration naturelle en un élément chimique (ou plusieurs) dans les roches, les sols ou les sédiments, qui est très significativement supérieure aux concentrations naturelles communes pour un environnement lithologique et pédologique proche.

L'anomalie géochimique traduit la présence d'une ou plusieurs espèces minérales très riches en l'élément chimique considéré et peuvent, si les teneurs et conditions

technico-économiques le permettent, constituer des gisements et faire l'objet d'exploitation minière.

La France a bénéficié depuis des siècles d'une prospection minière, aussi il est possible de considérer qu'à l'heure actuelle la plupart des anomalies géochimiques en plomb sont connues.

Les sols du site de l'Argentière situé en bordure sud-est du Massif central dans le département de l'Ardèche sont développés sur une anomalie géochimique naturelle. Les concentrations en Pb sont respectivement de 1 330, 2 055 et 1 874 mg kg⁻¹ dans les horizons A, B et C (Juillot, 1998). Le plomb est majoritairement sous forme de plumbogummite (PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅.H₂O) en inclusion dans des grains de feldspath, le reste du plomb est soit adsorbé sur des (hydr)oxydes de manganèse soit lié à la matière organique.

L'analyse des sols d'une commune de Moselle (57) a mis en évidence une contamination en plomb. Des teneurs en plomb pouvant atteindre près de 1 % ont été observées dans des champs ou des sols forestiers. Une première confrontation entre les analyses de sols et le contexte géologique indique que ce sont plus de 100 km² qui sont susceptibles de présenter le même type d'anomalie. L'étude des formes sous lesquelles le plomb est présent dans ces sols a montré que le plomb se trouve sous des formes très semblables à celles décrites dans la littérature pour des pollutions d'origines anthropiques, telles que par exemple, la pollution des sols à proximité d'usine de traitement des minéraux non ferreux (Pb, Zn). Ce cas est repris dans le chapitre 7 sur « les sites pollués par le plomb ».

2.2.4. Minéralogie, spéciation et stabilité

Le plomb est présent dans de nombreux minéraux et ne se rencontre que rarement à l'état natif. Les principaux minéraux porteurs de plomb, sont des sulfates (anglésite : PbSO₄), des carbonates (cérusite : PbCO₃), des oxydes (oxyde, dioxyde, tétraoxyde), des hydroxydes (Pb(OH)₂), des sulfures (galène) ou encore des phosphates (ill. 7). L'ensemble de ces minéraux présente une solubilité à l'eau très faible.

a) Sulfures, sulfates, carbonates et phosphates

La galène, la cérusite et l'anglésite constituent les trois principaux minerais de plomb présents dans l'environnement, la galène étant de loin le plus abondant. L'extraction du plomb est effectuée par grillage de la galène et réduction de l'oxyde de plomb ainsi obtenu. En conditions réductrices la galène peut parfois contrôler le plomb à des niveaux de teneurs très bas dans la phase aqueuse (de l'ordre de 10⁻¹⁰ M pour des pH compris entre 6 et 9 ; Rickard et Nriagu, 1978).

Hillier *et al.*, (2001) mettent en évidence et quantifient la présence de cérusite dans la fraction silteuse de sédiments prélevés dans une ancienne région minière écossaise productrice de plomb. Cette quantification, effectuée par diffraction des rayons X sur poudre, montre également que la cérusite n'est pas la seule phase minérale porteuse du plomb dans les fractions < 6 µm. Une part significative de plomb adsorbé sur les

argiles, la matière organique et/ou les oxyhydroxydes de fer et manganèse doit aussi être considérée.

Dans certaines conditions de pH et de concentrations en carbonates, sulfates et chlorures on trouve aussi des minéraux plus complexes du type $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$ et $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$ susceptibles de contrôler les concentrations de plomb en solution. Sur des sols contaminés par des déchets miniers, Mattigod *et al.*, (1986) signalent un contrôle probable des teneurs de plomb par $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$.

Minéraux	Formule chimique
Anglésite	$PbSO_4$
Galène	PbS
Boulangérite	$Pb_5Sb_4S_{11}$
Franckéite	$Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$
Cérusite	$PbCO_3$
Crocoïte	$PbCrO_4$
Chlorure de plomb	$PbCl_2$
Bromure de plomb	$PbBr_2$
Hydroxyde de plomb	$Pb(OH)_2$
Litharge	PbO
Minium	$Pb^{2+}_2Pb^{4+}O_4$
Pyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
Hydroxypyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3OH$
Fluoropyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3F$
Arseniate de plomb	$Pb_3(AsO_4)_2$
Plumbogummite	$PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Raspite	$PbWO_4$
Wulfénite	$PbMoO_4$
Vanadinite	$Pb_5(VO_4)_3Cl$

Illustration 7 - Liste des principaux minéraux et composés de plomb.

Dans certaines conditions de pH et de concentrations en carbonates, sulfates et chlorures on trouve aussi des minéraux plus complexes du type $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$ et $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$ susceptibles de contrôler les concentrations de plomb en solution. Sur des sols contaminés par des déchets miniers, Mattigod *et al.*, (1986) signalent un contrôle probable des teneurs de plomb par $Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)_2$.

À noter également les travaux de Roussel *et al.*, (2000) qui identifient la présence d'un sulfate de plomb et d'arsenic : la beudantite ($PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$) au sein de résidus miniers provenant d'une ancienne mine d'or (La Petite Faye, France). Une estimation du produit de solubilité de ce minéral a montré que la beudantite était susceptible de contrôler le plomb à de faibles concentrations dans la phase aqueuse. Lors d'une étude réalisée sur des tailings prélevés dans une région minière américaine (Leadville), Ostergren *et al.*, (1997) et Morin *et al.* (1999) signalent, pour leur part, la

présence d'anglésite et de plumbojarosite ($\text{Pb}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)_2$) dans les horizons de surface (5 cm et 13 cm de profondeur)

D'un point de vue minéralogique, le plomb peut aussi être immobilisé sous la forme de phosphates (famille des pyromorphites : $(\text{Pb,Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH, Cl, F})$). La présence de ces phases minérales a pu être démontrée dans le cadre de plusieurs travaux (Laperche *et al.*, 1996, 1997 ; Cotter-Howells *et al.*, 1999). Lors d'une étude réalisée sur un champ de tir américain, Cao *et al.*, (2003) détectent la présence d'hydroxypyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), d'hydrocérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et de cérusite, minéraux secondaires issus de l'altération des grains de plomb. Morin *et al.*, (1999) identifient, quant à eux, une phase de type $(\text{Pb,Ca})_5(\text{PO}_4, \text{VO}_4)_3(\text{Cl, F, OH})$, lors d'une étude minéralogique effectuée dans une région minière du Colorado.

Toujours dans le domaine minier, Morin *et al.*, (2001) ont montré la présence de plumbogummite sur un ancien site minier à plomb-zinc (Largentière, France). Dans ce contexte, cette phase secondaire apparaît comme la phases porteuse principale du plomb. Elle pourrait être le résultat de l'altération de sulfure de plomb dans les horizons oxydés des gisements de plomb (Nriagu, 1984) ou être liée à l'altération de la pyromorphite (Cooper et Stanley, 1991). Sur ce type de site, la pyromorphite apparaît par contre peu représentée. Dans des conditions de pH proches de la neutralité, la plumbogummite apparaît plus stable que la pyromorphite pour des milieux où le plomb et l'aluminium présentent respectivement une faible et forte activité (Nriagu, 1974). Ceci reflète la forte influence de l'activité de l'aluminium sur la nature des phosphates de plomb précipités dans le sol (Morin *et al.*, 2001).

La faisabilité du piégeage du plomb par précipitation de phosphates a été testée dans le cadre de travaux portant sur l'épuration d'eaux contaminées au plomb (Ma et Rao, 1999).

Le plomb peut également être présent dans les systèmes naturels sous la forme de solutions solides qui, dans certains cas, peuvent contrôler sa concentration dans la phase aqueuse. Parmi ces solutions solides on peut citer les solutions avec l'apatite ($[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$), la calcite ($[\text{Ca}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{CO}_3]$), la barite ($[\text{Ba}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{SO}_4]$) ou encore les sulfures de fer ($[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{S}]$) (Rickard et Nriagu, 1978 ; Nriagu et Moore, 1984 ; Laperche et Traina, 1998).

b) Les oxydes

Parmi les oxydes, on trouve l'oxyde de plomb PbO . Il peut être obtenu lors des étapes de grillage du minerai de plomb. Dans certains cas, son oxydation aboutit à la formation de l'oxyde plombo-plombique Pb_3O_4 (encore appelé minium). Il se dissout sous forme Pb^{2+} dans les solutions acides, neutres et faiblement alcalines. Dans les solutions fortement alcalines, sa dissolution aboutit à l'espèce HpbO_2^- . Son minimum de solubilité se situe à pH 9,34.

On rencontre également le dioxyde de plomb PbO_2 . Il peut provenir de la combustion de déchets (huiles usagées) ou de la métallurgie (production d'aciers). Il est insoluble en solutions neutres et en solutions modérément acides ou alcalines. Il est faiblement

soluble en solution très acide, et se dissout sous la forme Pb^{4+} . Il est très soluble en solution fortement alcaline. Dans ce dernier cas, sa dissolution aboutit à PbO_3^{2-} .

Dans certaines conditions, on peut aussi former du tétraoxyde de plomb (Pb_3O_4) lors d'une oxydation du minerai de plomb à haute température.

c) Stabilité et corrosion du plomb

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsqu'une particule de plomb est mise en contact avec l'atmosphère, cette corrosion est limitée par la formation d'une couche d'oxyde (PbO) qui se forme rapidement à la surface.

D'un point de vue thermodynamique, le plomb métallique est stable par rapport à des solutions neutres ou alcalines exemptes d'oxydants. Il peut par contre être dissous par des solutions acides oxydantes avec libération de l'ion plombeux Pb^{2+} qui dans certaines conditions chimiques, et notamment de pH (pH élevés), vont pouvoir être transformés en carbonates, sulfates oxydes ou hydroxydes.

Un certain nombre de travaux effectués sur des champs de tir ont notamment montré que l'on pouvait retrouver ces minéraux en enrobage sur des grenailles de plomb altérées (Jorgensen et Willems, 1987 ; Emerson, 1993 ; Cao *et al.*, 2003). Ces études ont indiqué que cette grenaille présentait des marques de corrosion et qu'elle était recouverte d'une croûte de matière blanchâtre à brune, constituée de cérusite, d'hydrocérusite et de petites quantités d'anglésite. Jorgensen et Willems (1987) ont pu estimer que dans le cas d'une terre en friche de pH avoisinant 5,5, la transformation complète du grain de plomb pourrait prendre entre 100 et 300 ans. Ces périodes peuvent être divisées par 3 dans le cas d'un sol subissant un fort remaniement. L'érosion mécanique (action des grains de sable lors du transport) de cette gangue minérale déposée à la surface du grain de plomb, va aboutir à la libération de particules fines de composés de plomb au sein de la phase aqueuse. Lorsque les conditions deviennent suffisamment acides, ces particules vont se dissoudre plus ou moins partiellement, ce qui aboutira alors à une libération du plomb dans la phase aqueuse.

d) Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut être présent soit sous forme d'ions libres (Pb^{2+}) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles reste généralement très basse (de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} M). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel rédox (ill. 8) ainsi que par le type et la concentration d'agents complexants présents dans la solution.

• Les complexes inorganiques

Le plomb a tendance à former des espèces aqueuses hydroxylées telles que $PbOH^+$, $Pb(OH)_2(aq)$ et $Pb(OH)_3^-$ (Baes et Mesmer, 1976). La formation de complexes du type $Pb_3(OH)_3^{3+}$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$ et $Pb_6(OH)_8^{4+}$, reste quant à elle peu probable pour les

concentrations en plomb habituellement rencontrées dans les milieux naturels et en contexte pollué (concentration en Pb de l'ordre du %) (Rickard et Nriagu, 1978).

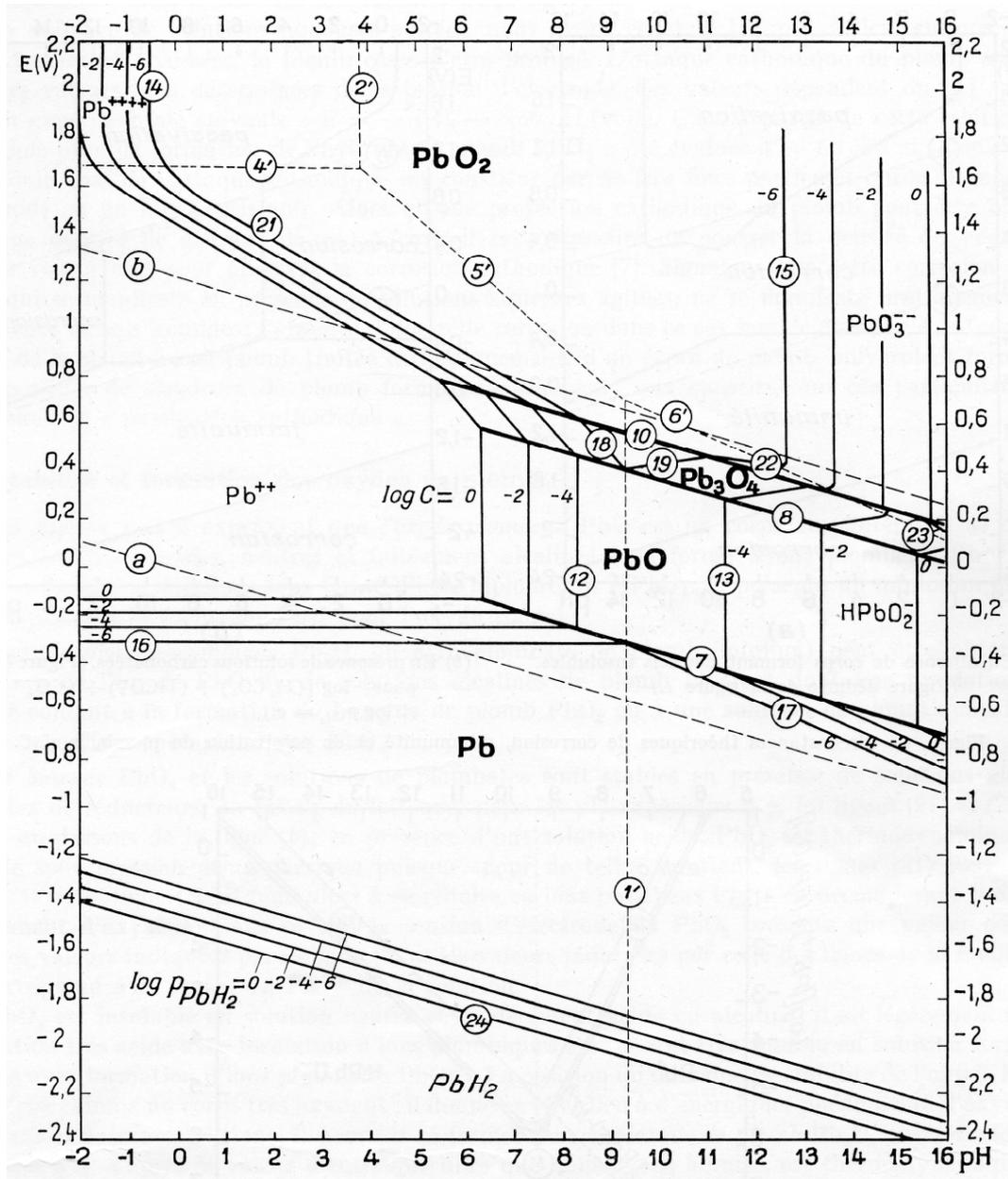


Illustration 8 - Diagramme pH/Eh du système plomb-eau à 25 °C (d'après Pourbaix, 1963).

Outre ces espèces hydroxylées, le plomb peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures. A noter cependant que les espèces $PbNO_3^+$, $PbCl^+$, $PbCl_2$, $PbCl_3^-$ constituent des complexes peu stables en solution.

Dissolved Constituent	Total Concentration	
	mg/l	mol/l
Silica, as H ₄ SiO ₄	20.8	2.16 x 10 ⁻⁴
Ca	15	3.7 x 10 ⁻⁴
Mg	4.1	1.7 x 10 ⁻⁴
Na	6.3	2.7 x 10 ⁻⁴
K	2.3	5.9 x 10 ⁻⁵
Inorganic Carbon, as CO ₃	57	9.5 x 10 ⁻⁴
SO ₄	11	1.1 x 10 ⁻⁴
Cl	7.8	2.2 x 10 ⁻⁴
F	1	5 x 10 ⁻⁵
NO ₃	1	2 x 10 ⁻⁵
PO ₄	0.0767	8.08 x 10 ⁻⁷

¹ Most values from this table were taken from Hem (1985: Table 3, Column 3). Mean concentrations of total dissolved fluoride and phosphate are not listed in Hem (1985, Table 3). The concentration of dissolved fluoride was taken from Hem (1985, p. 120) who states that the concentration of total dissolved fluoride is generally less than 1.0 mg/l for most natural waters. Hem (1985, p. 128) lists 25 µg/l for average concentration of total dissolved phosphorous in river water estimated by Meybeck (1982). This concentration of total phosphorus was converted to total phosphate (PO₄) listed above.

Illustration 9 - Composition moyenne d'une eau de rivière (Hem, 1985 ; extrait de Krupka et al., 1999).

Des calculs de spéciation effectués à partir de la composition chimique moyenne d'une eau de rivière (ill. 9) montrent que les complexes carbonatés de plomb apparaissent prédominants pour des valeurs de pH > 6,5 (Rickard et Nriagu, 1978). Pour des pH < 6, l'espèce Pb²⁺ devient dominante (ill. 10).

- **Les complexes organiques**

Le plomb peut aussi être rencontré sous forme d'espèces organiques. Dans certains sols, il peut par exemple former des espèces méthylées dont l'origine microbiologique est souvent évoquée (Rickard et Nriagu, 1978). Ces espèces peuvent également se rencontrer dans les eaux comme l'ont montré Pontgratz et Heumann (1999) qui ont identifié, dans des eaux océaniques, des triméthyl de plomb très vraisemblablement

d'une origine bactérienne. Bien que ces espèces soient moins importantes que celles du mercure en terme de contamination de la chaîne alimentaire, elles n'en sont pas moins responsables d'une augmentation très significative de la toxicité du plomb par rapport aux espèces inorganiques.

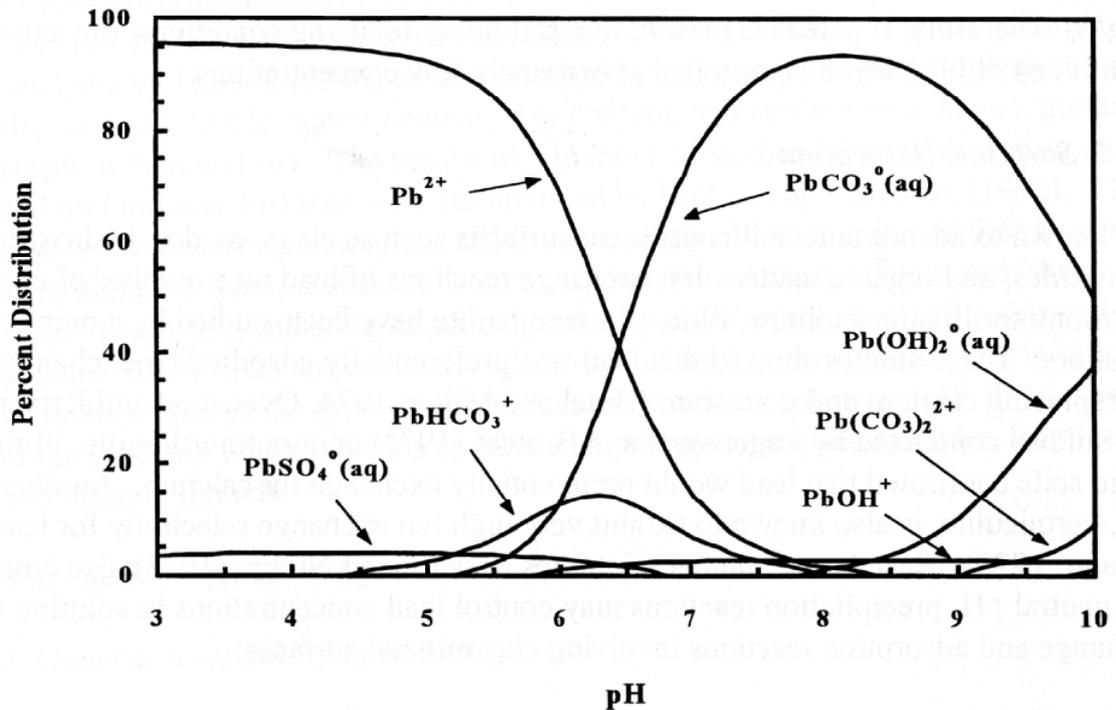


Illustration 10 - Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH ; calculée à partir de la composition d'eau donnée dans l'illustration 9 (ces calculs sont basés sur une concentration totale en plomb dissous de $1 \mu g L^{-1}$; extrait de Krupka et al., 1999).

Parmi les espèces organiques, on distingue également des alkyls de plomb. Des travaux ont montré qu'environ 1 % du plomb contenu dans l'essence est émis sous forme de composés organiques de type alkyls (Hewitt et Rashed, 1988). Ces composés, qui présentent une forte toxicité, sont notamment susceptibles de s'accumuler dans des organismes marins tels que les poissons ou les moules (Mikac et al, 2001).

Ces espèces particulières ne représentent pas les seuls composés organiques du plomb. En effet, ce dernier présente aussi une grande affinité par rapport à la matière organique naturelle et aura tendance à former des complexes organo-minéraux qui peuvent, être assez stables comme par exemple des complexes acétates.

2.3. SOURCES ANTHROPIQUES

2.3.1. Histoire de l'utilisation du plomb

Le plomb était déjà connu dans l'Antiquité. Le livre biblique « Exodus », parle déjà du plomb ; de même dans le livre de Job dans la bible, le plomb est désigné comme matériau d'écriture. En Egypte, des composés de plomb aux alentours de 3000 av. J.-C. étaient déjà utilisés lors de l'émaillage du travail de poterie. Des composés de plomb étaient également employés dans l'élaboration des cosmétiques, comme les minéraux de galène et de cérusite, ainsi que la laurionite ($PbOHCl$) et la phosgénite ($Pb_2Cl_2CO_3$) préparées à partir d'oxyde de plomb rouge, de minéraux de plomb broyés et d'eau de mer riche en acide carbonique ; la laurionite et la phosgénite ont été découvertes dans des poteries en albâtre présentes dans les tombeaux de rois égyptiens.

La métallurgie du plomb a commencé approximativement 3000 av. J.-C. (ill. 11 ; Settle et Patterson, 1980). Les Romains utilisaient le métal pour les conduites d'eau, pour des poids-étalons, pour des tablettes d'écriture et pour des pièces de monnaie. L'oxyde de plomb était fréquemment employé comme pigment. La large utilisation du plomb était due à l'abondance des gisements de plomb mais aussi à sa facilité de raffinage et à la malléabilité des produits finis.

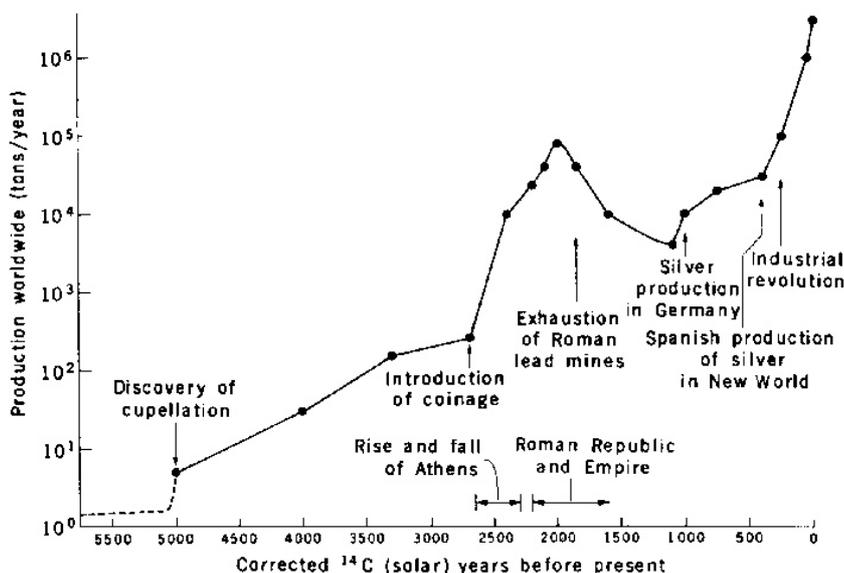


Illustration 11 - Production mondiale du plomb durant les 5 000 ans passés.

Les Grecs exploitaient des minerais de plomb à Rhodes (aux environs de 550 av. J.-C.), tandis que les Romains possédaient des mines de plomb en Italie, en Espagne et en France.

La production de plomb durant l'Empire romain a atteint jusqu'à 80 000 t an⁻¹ puis a décliné pendant l'époque médiévale pour augmenter à nouveau au XIX^e siècle pour

atteindre 1 Mt an⁻¹ à l'ère industrielle. En 1980, environ 3 millions de tonnes ont été produites dans le monde (Settle et Patterson, 1980).

Depuis 1970, le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique, ont conduit à la diminution ou à l'arrêt de l'utilisation du plomb dans certaines applications (canalisations d'eau, soudure, pigments dans les peintures, additifs dans l'essence, gaines des câbles et les pesticides). Par exemple, l'utilisation du plomb dans les peintures d'habitation n'a été progressivement éliminée aux Etats-Unis que vers la fin des années 1960, mais l'usage du plomb dans les autres peintures n'est toujours pas interdit. Toujours aux Etats-Unis, le plomb dans l'essence a été interdit en 1991 et à la même époque la commercialisation de l'essence sans plomb a débuté en France (la substitution totale est appliquée en métropole depuis le 2 janvier 2000 suite à la directive européenne du 13/10/1998 qui proscrit, sauf dérogation, l'usage du plomb dans les carburants à compter du 1/01/2000).

En 2001 en France, le plomb est principalement utilisé dans les batteries et les piles (64 %), les pigments et les stabilisants (10 %), les canalisations (7 %), les gaines (6 %), les plombs de chasse et de pêche (3 %), l'essence (3 %), les alliages (3 %) et la verrerie et autres (4 %). L'Amérique du Nord compte pour 26 % de la consommation mondiale du plomb. La consommation mondiale a augmenté de 25 % lors des deux dernières décades. Cette augmentation est due en grande partie à l'utilisation du plomb dans les batteries fabriquées en Asie.

2.3.2. Activités métallurgiques

Les principaux opérateurs miniers sont Mount Isa Mines (Australie), Cominco et Noranda (Canada) et Asarco et Doe Run (USA). Les principaux pays exportateurs sont l'Australie (120 kt an⁻¹), le Canada, le Pérou et le Mexique. Les principaux pays importateurs sont l'Allemagne, la France (95,2 kt en 1994), la Belgique et le Japon. La production de plomb en 1996 a été de 2 343 milliers de tonnes répartis selon l'illustration 12.

a) Métallurgie de première fusion

Le minerai doit subir plusieurs traitements (grillage, réduction et raffinage) afin d'extraire le plomb et les autres métaux. La description de ces différents traitements provient du site internet de la Société Française de Chimie (<http://www.sfc.fr/>).

- **Grillage**

Le grillage consiste en une désulfurisation du minerai (principalement de la galène souvent associée à la blende et la pyrite) et à une agglomération du concentré afin qu'il résiste à l'écrasement lors de la réduction. La température de grillage doit dépasser 950 °C pour éviter la formation de PbSO₄ mais doit être inférieure à 1 114 °C (température de fusion de PbS). Le dioxyde de soufre (SO₂) est récupéré pour produire de l'acide sulfurique (H₂SO₄), la réaction chimique est la suivante :

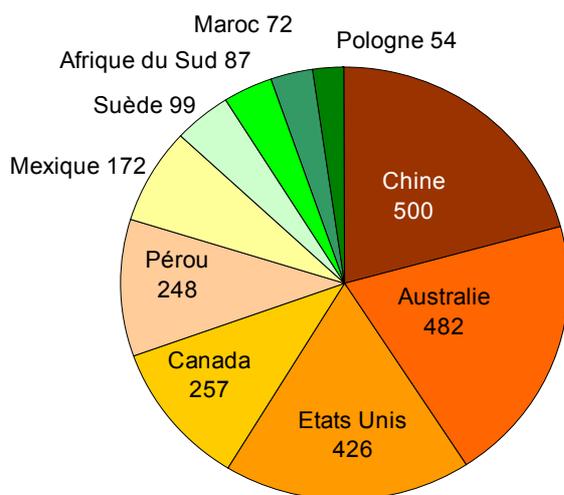
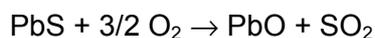
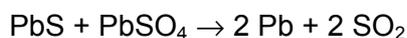
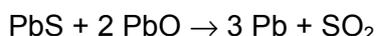


Illustration 12 - Production de plomb en milliers de tonnes par pays (1996).

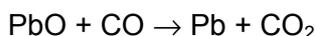


Le procédé le plus utilisé dans le monde consiste à effectuer le grillage sur des machines Dwight-Lloyd qui se présentent comme une bande sans fin de chariots mobiles munis de grilles, glissant sur des caissons étanches. L'air est soufflé à travers les grilles. Lors du grillage, il se forme également une faible quantité de plomb fondu, qui reste dans le concentré, selon les réactions :



• Réduction

Avant réduction, le minerai est aggloméré et additionné de coke et de fondants. La réduction est faite par pyrométallurgie entre 500 et 1 000 °C, selon les réactions :



La réduction a lieu selon deux types de procédés :

- au four à cuve, selon le principe du haut fourneau (représentait, en 1992, 71 % des capacités de production du monde occidental). Le four est rectangulaire, avec souvent un refroidissement extérieur par circulation d'eau (water jacket). Les 3/4 du Pb de MetalEurop à Noyelles-Godault (France) étaient produits selon ce procédé. La production a atteint 138 000 t en 1996 et représentait 100 % de la production française en métallurgie de première fusion ;
- imperial Smelting (représentait, en 1992, 12 % des capacités du monde occidental) qui permet de traiter des minerais mixtes Pb-Zn et de produire simultanément les

deux métaux. Ce procédé était utilisé par Metaleurop à Noyelles-Godault (capacité de production annuelle de 90 000 t de Zn et 35 000 t de Pb).

Après ces deux traitements, un raffinage est nécessaire car le plomb d'œuvre obtenu titre à 98,5 %.

De nouveaux procédés pyrométallurgiques (KIVCET (procédés directs de réduction par fusion ; fusion éclair) (4 % des capacités de production, en 1992) et Q.S.L (procédés directs de réduction par fusion ; fusion au bain) (9 % des capacités)) commencent à être utilisés, avec quelques difficultés. Ils consistent à réaliser, dans le même réacteur, le grillage et la réduction, le grillage apportant la chaleur nécessaire à la réduction.

- **Raffinage**

Le raffinage est fait soit par pyrométallurgique (82 % de la production, en 1992), soit par électrométallurgique (18 % de la production).

- **Pyrométallurgique**

Le raffinage est obtenu par purifications successives du plomb à l'état liquide. Il consiste en un décuivrage en présence de soufre, une élimination de As, Sn et Sb, par oxydation à l'aide de nitrate de sodium (procédé Harris), une désargentation en présence de Zn (procédé Parkes) et un débismuthage en présence de Ca et Mg (procédé Kroll-Betterton). Les divers sous-produits sont récupérés lors de ces opérations. Le plomb doux à 99,99 % ainsi obtenu, est ensuite coulé en lingots de 45 kg appelés saumons.

- **Électrométallurgique**

Le raffinage est obtenu par électrolyse à anode soluble. Il est utilisé pour le plomb d'œuvre contenant plus de 2 % d'impuretés autres que le cuivre et lorsqu'on désire obtenir du Pb à faible teneur en Bi ($< 10 \text{ g t}^{-1}$ de Pb). L'électrolyte est généralement de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6), la cathode est en Pb pur de 12 mm d'épaisseur, l'anode (200 kg) en Pb d'œuvre préalablement décuivré. La durée de l'électrolyse est de 4 à 8 jours, à une température comprise entre 40 et 50 °C, sous une tension de 0,3 à 0,5 V, avec une densité de courant de 150 A m^{-2} , la consommation électrique est de 150 kWh t^{-1} de Pb.

b) Recyclage : métallurgie de deuxième fusion

L'obtention du métal a lieu à partir de la récupération de déchets. En 1996, dans le monde occidental, 3,06 Mt de plomb ont été recyclées dont 0,4 Mt par simple refusion et 2,66 Mt par métallurgie de 2^e fusion. La récupération du Pb est importante (58 % de la consommation) car il est facile de récupérer le Pb des batteries. En France, plus de 90 % du Pb utilisé dans les batteries est récupéré. En 1995 aux États-Unis, 825 000 t de Pb provenant de batteries ont été recyclées.

La composition moyenne (en masse) d'une batterie est de 24,5 % de sulfate de Pb, 16 % d'oxyde de Pb, de 21 % d'alliage de Pb, 24 % de H₂SO₄, 7,7 % de polypropylène et 3,8 % de PVC.

Le principe de la récupération des batteries est le suivant :

- vidange de l'acide (~5 kg) ;
- casse des batteries, puis triage des sels de Pb, alliages de Pb, polypropylène qui est recyclé (12 000 t de capacité annuelle par C2P, filiale de Metaleurop à Villefranche (69)). Le polypropylène recyclé est destiné à ~ 50 % à des pièces automobiles (bacs de batteries), à ~ 30 % à des conteneurs horticoles et à ~ 10 % à des batteries ;
- réduction des oxydes par du monoxyde de carbone à 800-1 200 °C, déchloration par Na₂CO₃, désulfuration par Fe dans des fours réverbère à cuve ou rotatif ;
- obtention de Pb d'œuvre contenant 0,2 à 10 % de Sb, 200 à 400 g Cu t⁻¹, 200 à 800 g Sn t⁻¹ ;
- un raffinage donne du Pb doux à 99,97 % ou des alliages (Pb-Sb, Pb-Sb-As, Pb-Sb-Sn...).

Les produits les plus recyclés autres que les batteries sont les tuyaux, les câbles, les chutes métalliques et les autres sous-produits de l'industrie.

La production française en 1996 était de 163 000 t (aux 2/3 alliages Pb-Sb) (ill. 13).

Société	Ville	Capacité (tonne)
Métaleurop	Escaudoeuvres (59) et Villefranche-sur-Saône (69)	72 000
Société de Traitement Chimique des Métaux	Toulouse (31), Bazoches les Gallerandes (45)	55 000
GAST (GEAC)	Pont-Sainte-Maxence (60)	20 000
Métal Blanc	Bourg-Fidèle (08)	13 000

Illustration 13 - Répartition de la production française en 1996.

2.3.3. Activités industrielles

a) Production d'essence au plomb

La découverte des propriétés du tétraéthyle et du tétraméthyle de plomb dans l'essence remonte aux années vingt mais son application ne se fera en pratique qu'au début de la 2^e guerre mondiale. À l'époque, les indices d'octane étaient relativement bas (69 pour l'ordinaire et 78 pour le super), et leur amélioration constante au fil des années a entraîné une baisse en proportion du tétraéthyle de plomb (0,7 g L⁻¹ en 1939 contre 0,15 g L⁻¹ en 1999).

Le plomb tétraéthyle est produit soit par réaction radicale d'alliages de plomb (Na/Mg) avec du chlorure d'éthyle à une température d'environ 70 °C soit par réaction d'aluminium triéthyle avec des acétates de plomb dans des solvants non polaires.

Le tétraéthyle de plomb (IV) ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) est le principal constituant des agents antidétonants ajoutés à l'essence pour empêcher l'explosion prématurée des mélanges air-essence des moteurs à combustion interne ; outre son rôle d'améliorer le carburant, le tétraéthyle de plomb à l'avantage de protéger le moteur. En effet, en plus d'augmenter l'indice d'octane, il agit également comme un lubrifiant des pièces en mouvement à haute température et permet une protection thermique des soupapes et de leurs sièges et par conséquent, il évite ainsi une surchauffe et une usure prématurée du moteur.

Les carburants sont en général des mélanges d'hydrocarbures. L'essence est composée d'environ 20 à 30 % d'alcane de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 5 % de cycloalcanes, 30 à 45 % d'alcènes et 30 à 45 % d'aromatiques.

L'indice d'octane est obtenu en comparant (dans des conditions normalisées) les propriétés antidétonantes d'un mélange d'iso-octane et d'heptane avec le carburant dont l'indice est à déterminer. L'indice d'octane d'un carburant est exprimé par le pourcentage par volume d'iso-octane contenu dans le mélange iso-octane/heptane qui possède les mêmes caractéristiques antidétonantes que le carburant. De manière générale, l'indice d'octane augmente lorsque :

- la longueur des chaînes carbonées diminue ;
- le nombre de chaînes secondaires augmente (pour un même nombre d'atomes de carbone) ;
- le nombre de structures cycliques (cycloalcanes et aromatiques) augmente.

L'indice d'octane peut également être amélioré par l'utilisation d'additifs ; les composés organométalliques étaient les plus efficaces. L'ajout de 0,5 g de plomb (tétraméthyl ou tétraéthyl) par litre de carburant permettait de gagner environ 5 points d'indice d'octane.

b) Protection contre les radiations

Le plomb est un métal très approprié pour la protection contre le rayonnement γ , étant donné qu'il possède une densité élevée et qu'il est relativement bon marché. Sa perméabilité au rayonnement dépend de la densité de la matière utilisée.

c) Recouvrement de toit

Pour rendre imperméable à l'eau des toitures et des raccords dans des travaux de maçonnerie, le plomb est un matériau tout indiqué. Le plomb est disponible en feuilles, en bandes et en tubes. Le plomb est facilement malléable (utilisation d'un marteau pour obtenir la forme voulue). De plus, il ne se dégrade ni par dilatation, ni par retrait et il possède une résistance très élevée à la corrosion.

Des plaques d'acier recouvertes d'une couche d'un alliage de plomb-étain (de 15 à 20 % d'étain) sont utilisées pour les toitures. Grâce à son bas point de fusion (328 °C) cet alliage peut aisément être soudé avec un simple gaz à flamme ou encore coulé.

d) Matière d'apport de soudure et canalisation

La matière d'apport de soudure est un alliage à bas point de fusion de plomb et d'étain (de 2 à 63 %) avec en fonction de l'application une petite quantité de cadmium, de gallium, d'indium ou de bismuth. Les boîtes de conserve comportent une soudure métallique extérieure au sertissage de la partie cylindrique, qui peut être constituée par du plomb pur.

e) Accumulateur

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par Gaston Planté. Ces accumulateurs servent pour le démarrage des voitures mais aussi pour la traction des engins et véhicules électriques et les alimentations de secours.

Un accumulateur, au même titre qu'une batterie, est une cellule électrochimique dans laquelle l'énergie chimique se transforme en énergie électrique. L'avantage lié à l'accumulateur réside dans le fait qu'il peut être rechargé à de nombreuses reprises et qu'il est en mesure de fournir une puissance nettement supérieure à celle d'une batterie (rechargeable) ordinaire. Le fonctionnement de l'accumulateur au plomb réside dans le couplage de deux électrodes : une positive (PbO₂/PbSO₄) et une négative (Pb/PbSO₄) qui sont immergées dans une solution d'acide sulfurique. Les réactions de charge (de droite à gauche) et de décharge (de gauche à droite) sont les suivantes :



Une description complète des accumulateurs au plomb a été donnée par Pascal Izzo (http://perso.wanadoo.fr/xcotton/electron/Notion_Accumulateur_Pb.pdf).

Une batterie au plomb contient environ 8,6 kg de plomb (cf. 2.3.3.b Recyclage : métallurgie de deuxième fusion).

f) Munitions et lests de pêche

Dans l'ensemble des pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), entre 1970 et 1990 (OCDE, 1993), la quantité de plomb utilisée pour la fabrication des cartouches au plomb et autres munitions a varié de 60 000 à 80 000 t an⁻¹, ce qui représente moins de 1 % de la production mondiale de plomb.

- **La grenaille de plomb**

La grenaille de plomb sert à deux genres de sports différents : la chasse et le tir au pigeon d'argile (ball-trap). Il se tire environ 250 millions de cartouches par an. La chasse représente les $\frac{3}{4}$ (environ 6 000 t an⁻¹) et le ball-trap $\frac{1}{4}$ (2000 t an⁻¹). Des

études ont montré que 18 t de plomb sont dispersées annuellement pour la seule Camargue (MEDD, 2002).

- **Composition des cartouches**

Une cartouche est définie par 3 caractéristiques principales : son poids, sa bourre et son culot. On peut dire qu'il existe différents types de bourres et que la hauteur du culot est proportionnelle au poids de la cartouche.

Le nombre de plombs dans une cartouche varie de 63 à 2 539 en fonction du diamètre des plombs et du poids de la cartouche. Globalement, plus le poids en plombs de la cartouche est important, plus la cartouche est puissante et efficace.

- **Les problèmes posés par l'utilisation de la grenaille de plomb dans les cartouches de chasse**

Les membres du groupe de travail sur la suppression de l'utilisation de la grenaille de plomb (Baron, 2001) ont reconnu que :

« Le saturnisme de la plupart des oiseaux d'eau, et particulièrement les anatidés, est avéré. L'utilisation de la grenaille de plomb à la chasse en est le principal responsable.

Les principales conclusions des études et expérimentations sont les suivantes :

- la mortalité directe due à l'ingestion d'un seul plomb est faible. Elle est importante dès l'ingestion de trois plombs ;
- la plombémie a un effet négatif sur l'acquisition et le stockage des réserves énergétiques, d'où une possible faiblesse des oiseaux devant reprendre la migration ;
- la plombémie ne semble pas affecter la fertilité des mâles, mais réduit celle des femelles (taille des pontes corrélée négativement à la plombémie et diminution de la taille et de la masse des œufs) ;
- remise en circulation ultérieure dans le sang du plomb stocké dans les os. »

Bien après certains autres états, la France semble prendre seulement conscience de ce problème. En Europe, l'interdiction du plomb dans les zones humides concerne aujourd'hui l'Angleterre, le Danemark, la Finlande, la Flandre belge, les Pays-Bas, la Norvège et la Suède. Les munitions au plomb sont totalement interdites aux Pays-Bas et au Danemark (depuis 2000). Les USA ont été le premier pays, en 1991, à interdire l'usage du plomb dans la chasse au gibier d'eau.

- **Les matériaux de substitution**

Les matériaux de substitution doivent avoir des avantages, au point de vue balistique, similaires au plomb avec une toxicité nulle. L'illustration 14 résume sommairement les grandes caractéristiques des matériaux de substitution existants.

Matériau	Densité	Dureté	Spécificité	Toxicité	Prix	Disponibilité
Bismuth	bonne	correcte	moyenne à médiocre	nulle	très cher	limitée
Etain	faible	correcte	moyenne	nulle	cher	bonne
Fer doux	faible	forte	excellent	nulle	peu cher	bonne
Plomb	bonne	correcte	bonne à moyenne	forte	peu cher	bonne
Tungstène + fer	bonne	très forte	bonne	nulle	très cher	bonne
Tungstène + liant	bonne	correcte	médiocre	nulle	très cher	bonne
Zinc	faible	correcte	moyenne	faible	cher	bonne

Illustration 14 - Caractéristiques des matériaux de substitution au plomb (Baron, 2001).

- **Autres munitions**

L'azide de plomb (PbN_6) est utilisé comme explosif dans des détonateurs pour toutes sortes de munitions. Il est appliqué, en mélange avec une petite quantité de trinitrorésorcinate de plomb, dans une mince douille en aluminium.

- **Les lests de pêche**

Les problèmes engendrés par les lests de pêche en plomb sont similaires à la grenaille de plomb. Les oiseaux cherchent des plombs sur les fonds, en guise de graviers nécessaires à leur digestion. Une étude américaine de 1986 indique que, pour chaque plomb utilisé, entre quatre et six sont tombés et ont été perdus (Lichvar, 1994).

Il existe des produits de substitution qui sont depuis longtemps obligatoire en Grande-Bretagne mais très peu sont disponibles en France. Ces produits de substitution sont en étain, antimoine, acier, bronze, tungstène, inox, molybdène, céramique, résine terpénique, polypropylène, tungstène-polymère, bismuth ; néanmoins, mis à part le fer, l'acier et l'inox, certains métaux peuvent poser un problème pour l'environnement.

Les plombs enrobés/plastifiés ne sont que provisoirement protégés. Ils s'érodent et libèrent le plomb toxique (la grenaille étamée, nickelée ou plastifiée s'avère aussi toxique que la grenaille de plomb pur, le revêtement disparaissant sous l'action de meulage dans le gésier).

g) Minium, siccatif pour peinture

Le minium qui est appliqué sous forme d'une couche antirouille sur de l'acier, contient du Pb_3O_4 . La couche est en mesure d'offrir une protection aussi bien par voie cathodique que par voie anodique, étant donné que des ions Pb^{2+} et Pb^{4+} s'y retrouvent. Du Ca_2PbO_4 est également utilisé comme substance antirouille dans de la peinture (couche de fond).

Comme dessiccateur (siccatif), du stéarate de plomb ($\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) et de l'acétate de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO-O})_2$) sont, entre autre, ajoutés à de la peinture ou à du vernis. Des oxydants comme le bioxyde de manganèse ou les oxydes de plomb sont aussi utilisés comme siccatifs. Ce sont eux qui sont incorporés dans la plupart des siccatifs offerts dans le commerce, notamment dans le plus connu d'entre eux, le siccatif de « COURTRAI ».

Les siccatifs sont ajoutés aux peintures alkyles pour en diminuer le temps de séchage (le rôle du siccatif est d'apporter de l'oxygène à la peinture à l'huile pour accélérer la polymérisation qui donne lieu par siccation au durcissement de la couche picturale).

En général, ces différents produits peuvent être employés à hauteur de 1 à 5 % en fonction des nécessités et de la siccativité naturelle des pigments employés.

h) Peintures

La lutte contre l'intoxication par le plomb dans l'habitat ancien est actuellement en France un problème de santé publique. En effet le bâtiment a longtemps été un grand utilisateur de plomb dans les peintures jusqu'à leur interdiction par le décret n° 48-2034 du 30 décembre 1948.

- **La céruse et la cérussite**

Le carbonate basique, de formule $2(\text{PbCO}_3) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, appelé blanc de plomb ou céruse, est utilisé depuis plus de deux mille ans comme pigment blanc. Il sert également d'enduit pour la céramique et pour la fabrication d'autres pigments.

Le procédé Dutch est la méthode la plus ancienne pour fabriquer le blanc de plomb. Dans ce procédé, des morceaux de plomb en présence d'acide éthanóique sont enveloppés dans des écorces riches en tannin et déposés dans des poteries d'argile. La réaction de fermentation des écorces et de l'acide éthanóique transforme le plomb et dure 90 jours. Des procédés plus rapides sont utilisés, comme l'électrolyse ou le passage d'air chaud et de dioxyde de carbone dans de grands cylindres tournants contenant du plomb en poudre et de l'acide éthanóique.

Il existe aussi des gisements de carbonate de plomb (cérussite) dans le monde (Mibladen (Maroc), Tsumeb (Namibie), Allemagne, Italie, USA, Zambie, Australie) et en France (Melle (Deux-Sèvres), Huelgoat (Finistère), Plélauff (Morbihan), Beaujeu (Saône-et-Loire), Sentein (Ariège), Roure (Puy-de-Dôme) et Genolhac (Gard)).

- **Les pigments**

Pour colorer les peintures, il existe de nombreux pigments (Afremow et Vanderberg, 1966) :

- pigments blancs : $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$, $2\text{PbSiO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$;
- pigments jaunes et oranges : PbCrO_4 , PbCrO_4 (63 %) + PbSO_4 (33 %) ;
- pigments oranges : PbCrO_4 (57 %) + PbO (43 %), PbMoO_4 ;
- pigments verts clairs : PbCrO_4 (98 %) + $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$ (2 %) ;

- pigments verts foncés : PbCr_4 (50 %) + $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{CN})_6$ (50 %) ;
- pigments rouges : Pb_3O_4 (97 %) + PbO (3 %), PbO (99 %).

Le monoxyde de plomb, ou litharge (PbO), est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Le monoxyde de plomb est utilisé dans la fabrication du verre au plomb, pour la dessiccation dans les huiles et les vernis et dans la production d'insecticides.

Le chromate de plomb, ou jaune de chrome, de formule PbCrO_4 , est une poudre cristalline utilisée comme pigment jaune. Il s'obtient par réaction de l'acétate de plomb sur le bichromate de potassium. Le rouge de chrome, le jaune orangé de chrome et le jaune citron de chrome sont quelques uns des pigments obtenus à partir du chromate de plomb. L'éthanoate de $\text{Pb}(\text{II})$ [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], composé cristallin blanc appelé sucre de plomb du fait de son goût sucré, est obtenu industriellement par dissolution de la litharge dans l'acide éthanoïque. Il est utilisé comme mordant en teinture, pour la dessiccation des peintures et des vernis, et pour la synthèse d'autres composés du plomb.

i) Verre cristal

En 1674, Ravenscroft recherchant à abaisser le point de fusion du verre découvrit accidentellement la formule du cristal mais ce n'est qu'en 1781 que la cristallerie de Saint Louis (Lorraine) fut la première sur le continent à mettre au point le cristal au plomb dont l'Angleterre avait jusque-là le monopole.

Le plomb est utilisé sous sa forme oxyde dans le verre pour abaisser la température de fusion et pour assurer une meilleure transparence. Depuis 1971, l'appellation « cristal » est protégée en Europe par une norme reposant sur le taux de plomb introduit dans la composition de la matière et l'indice de réfraction. Ce règlement a pour objectif de garantir l'authenticité et la qualité de l'article. Pour s'appeler « cristal », le verre doit répondre à trois critères dans des pourcentages et taux rigoureux. En deçà de ces mesures, il convient de parler de « verre sonore » ou de « cristallin » (ill. 15).

Appellation	Oxydes métalliques	Densité	Indice de réfraction
Cristal supérieur	$\text{PbO} > 30 \%$	$> 3,00$	$> 1,545$
Cristal	$\text{PbO} > 24 \%$	$> 2,90$	$> 1,545$
Cristallin	ZnO, BaO $\text{PbO}, \text{K}_2\text{O}$ Séparément ou ensemble $> 10 \%$	$> 2,45$	$> 1,520$
Verre sonore	$\text{BaO}, \text{PbO}, \text{K}_2\text{O}$ Séparément ou ensemble $> 10 \%$	$> 2,40$	

Illustration 15 - Appellation du cristal ou du verre en fonction de la teneur en plomb.

Selon des critères de l'Union européenne, le verre contient moins de 4 % de plomb, le cristal plus de 10 % et le cristal de très haute gamme au moins 30 % (34 % pour le cristal français de Baccarat).

Les effets néfastes du plomb provenant du cristal ne sont pas encore vraiment prouvés, mais il est déconseillé de stocker longtemps de l'alcool dans des carafes en cristal. Plusieurs études consacrées aux effets possibles du cristal sur la santé ont permis de conclure que « la part d'absorption de plomb à travers l'utilisation de l'ensemble des objets domestiques en cristal représente un pourcentage très faible de la dose totale tolérée » (OCDE, 1994).

Alors que d'autres documents affirmeraient le contraire : « un article du *Concours Médical* (03-07-2000) signale le relargage de plomb du cristal vers le vin ou l'alcool contenu dans le récipient, avec quelques données annexes : une expérience avec flûte à champagne a montré un relargage très rapide (25 % de la quantité relarguée en 24 jours le sont dans la première minute !). Alors que la concentration maximale admise pour les eaux de boisson est de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (bientôt ramenés par directive européenne à 25 puis $10 \mu\text{g L}^{-1}$), on retrouve une moyenne de $69 \mu\text{g L}^{-1}$ de plomb dans les vins français, et selon une étude publiée dans le *Lancet* en 1991 des taux très élevés quand un alcool fort est conservé longtemps en carafe de cristal ($2\ 162 \mu\text{g L}^{-1}$ pour du porto après 4 mois, $21\ 530 \mu\text{g L}^{-1}$ pour un alcool fort après 4 ans). » (<http://www.sdtefplanguedocroussillon.travail.gouv.fr/SDTEFP/priorites/sante/mdt.html>)

Une étude canadienne a montré que : « des concentrations de plomb allant jusqu'à 20mg L^{-1} -100 fois plus élevées que la limite canadienne- ont été observées dans du vin conservé durant des semaines dans une carafe en cristal. » (http://www.hc-sc.gc.ca/francais/vsv/produits/crystal_plomb.html)

2.3.4. Autres applications

Le plomb est utilisé dans de nombreuses applications (ill. 16).

Application	Forme chimique
Impression du coton	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Conservation du bois	tributylacétate de plomb
Cosmétique (teinture pour les cheveux), désinfectant	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Email, glaçure	PbS
Semi conducteur	PbS, PbSe, PbTe
Catalyseur lors de la polymérisation de polyuréthane	$\text{PhPb}(\text{OAc})_3$
Céramique	PbSi_2O_5
Mastic, allumettes	PbO / PbO_2 / Pb_3O_4
Maquillage	PbS
Teinture des textiles	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Feux d'artifices (oxydant)	PbO_2

Illustration 16 - Autres usages du plomb.

2.4. LES ÉMISSIONS DE PLOMB EN FRANCE

Entre 1990 et 2002, les émissions ont diminué de 95 % (passant de 4264 à 217 t an⁻¹) suite à la suppression du plomb tétraéthyle dans l'essence depuis le 01/01/2000 (ill. 17, source CITEPA, février 2004). Les émissions dues au transport routier sont passées de 3 887 t en 1990 à 0 t en 2002.

En 2002, l'industrie manufacturière qui comprend la métallurgie des métaux non ferreux, des minéraux non métalliques, des matériaux de construction et la métallurgie des métaux ferreux est la source principale émettrice de plomb (151 t).

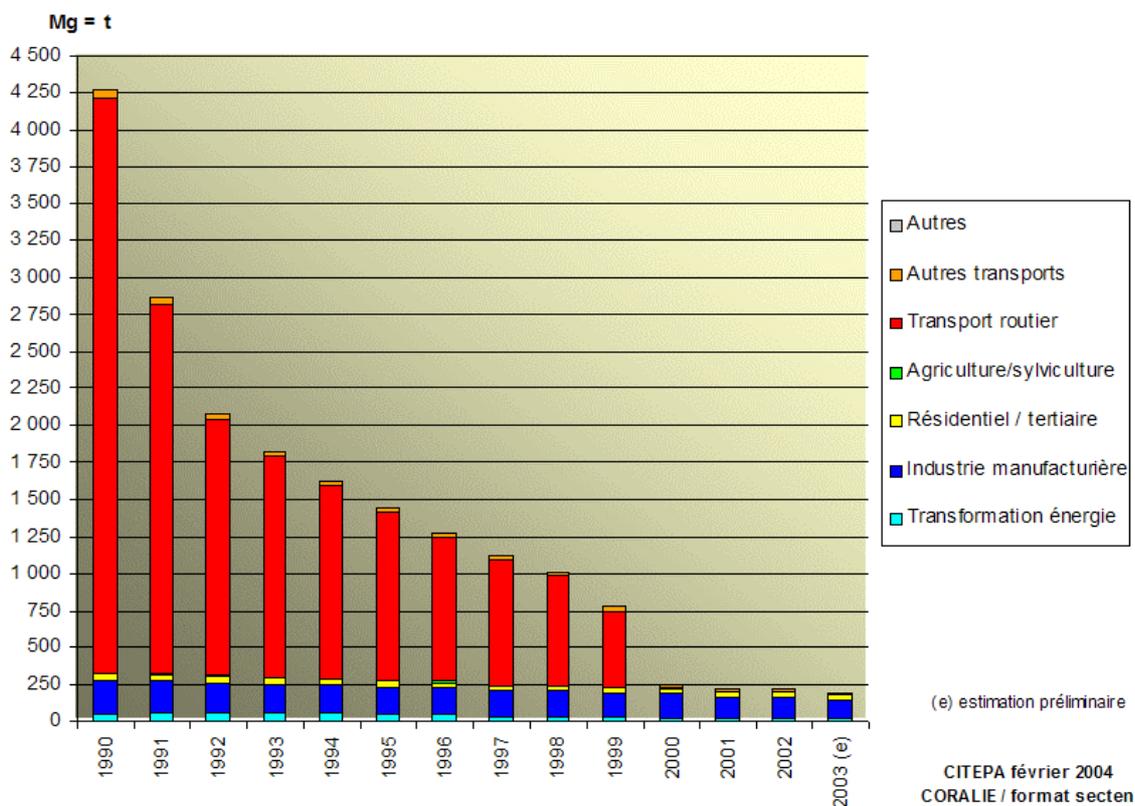


Illustration 17 - Émissions de plomb dans l'air en France métropolitaine (source : CITEPA, février 2004).

3. Toxicité pour la population humaine

Les informations relatives à ce chapitre ont été extraites de la fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques « Plomb et ses dérivés » de l'INERIS (Pichard, 2002) et des rapports « Dépistage du saturnisme infantile autour des sources industrielles de plomb » (tome 1 et tome 2) établis par un groupe de travail sous la direction de l'Institut de Veille Sanitaire (InVS, 2001).

3.1. SOURCES DE POLLUTION

Les principales sources de pollution de l'air, de l'eau et du sol ont été répertoriées dans l'illustration 18.

Le plomb est notamment présent dans les logements anciens et insalubres ainsi que dans certains produits domestiques (vernis, peintures, mastic, revêtements anti-corrosion, canalisations...). Les peintures au plomb, notamment la peinture à la céruse, couvrent encore les murs, fenêtres et radiateurs de certaines habitations et s'effritent sur des périodes allant jusqu'à 80 ans.

Le plomb existe majoritairement sous forme Pb(II) et sous forme organique de tétrabutyl de plomb.

3.2. VOIES D'EXPOSITION AU PLOMB

Suite à l'énumération des sources de pollution, les voies d'exposition au plomb chez l'homme sont détaillées dans l'illustration 19.

L'importance relative des différentes voies d'exposition diffère selon qu'il s'agit d'un enfant ou d'un adulte. Un soudeur découpant au chalumeau des plaques métalliques respirera des fumées plombifères. L'inhalation sera donc une voie d'imprégnation importante pour les travailleurs. En effet, la rétention pulmonaire varie de 40 à 70 % selon la taille et la solubilité des composés.

En revanche, un jeune enfant vivant dans un immeuble ancien, revêtu de peintures au plomb vétustes et dégradées, ingèrera du plomb par l'intermédiaire des poussières et des écailles des vieilles peintures. Ainsi, chez l'adulte, 5 à 10 % du plomb ingéré est absorbé alors que chez les enfants, l'absorption atteint 30 à 55 % et sera d'autant plus importante en cas de carences en calcium et en fer.

Contrairement aux autres principaux métaux lourds (mercure et cadmium), le plomb n'est pas menacé dans ses usages mais sur une longue période, la baisse de consommation en plomb est considérable. Les principaux secteurs utilisateurs y ont

Forme chimique	Milieu environnant	Provenance	Importance
Plomb	Atmosphère	Poussières volcaniques ; Rejets anthropiques.	Mineure
	Eaux	Sidérurgie, pluies acides (contamination des eaux de consommation, réseau de distribution au plomb).	Significative
	Sol	Retombées atmosphériques ; Déchets industriels solides (extraction de minerai de plomb, affinage du plomb, recyclage des batteries, peintures à base de plomb).	Significative
Carbonate de plomb (cérussite)	Eaux	Constituant de la croûte terrestre ; Extraction et traitement du minerai (eau de process).	Significative
	Atmosphère	Transformation de composés du plomb.	Significative
Oxyde de plomb	Atmosphère, Sol	Formation à partir de composés de plomb.	
Dioxyde de plomb	Atmosphère Eaux Sol	Présent naturellement ; Combustion d'huiles usagées ; Déchets solides provenant du charbon et d'huiles ; Production du fer, d'acier et de zinc ; Fusion du plomb, du cuivre ; Concassage du minerai ; Fabrication des batteries électriques ; Fabrication du verre au plomb ; Lessivage des déchets de fonderies ; Pertes au cours du transport des minerais.	
Tétraoxyde de plomb	Atmosphère Eaux Sol	Rejet lors de la production et l'utilisation ; Chauffage du minerai de plomb en présence d'oxygène ; Fusion et affinage du plomb, soudures.	
Sulfure de plomb (galène)	Atmosphère Eaux Sol	Minerai de plomb ; Formation en présence de soufre en conditions réductrices ; Extraction minière ; Traitement du minerai, fusion et raffinage ; Fabrication de semi-conducteurs et détecteurs infra rouges ; Vernissage de céramique.	
Sulfate de plomb (anglésite)	Atmosphère Eaux Sol	Minerai de plomb ; Association avec l'oxyde de plomb ; Démarrage des batteries au plomb.	

Illustration 18 - Sources de pollution au plomb dans l'environnement (d'après Pichard, 2002).

renoncé totalement (plomb dans l'essence) ou presque totalement (plomb dans les peintures). La diminution de l'utilisation du plomb se poursuivra encore, mais seulement à la marge : les professionnels des peintures se sont engagés à supprimer totalement le plomb dans les peintures en 2002. Le plomb devrait aussi être éliminé de quelques petits créneaux (réservoirs d'essence, soudures, petites pièces moulées, alliages, cristal...). Une interrogation demeure sur les plombs de chasse... Mais malgré

cette tendance baissière incontestable, l'utilisation du plomb n'est pas compromise, au moins dans les deux principaux secteurs actuels : les batteries de plomb et les verres techniques (écrans de TV ou d'ordinateurs) pour lesquels il n'y a pas de possibilité de substitution à l'horizon de 10 ans.

Alimentation	Ingestion	Plantes contaminées par des déposition de poussières de plomb et/ou accumulation depuis le sol Gibier Procédés de stockage des aliments
Poussières	Inhalation	Poussières fines Fumées de cigarettes Emissions automobiles des véhicules à essence
Peintures	Ingestion Inhalation	Ecailles de peintures anciennes (5 à 40 % de Pb) ; Poussières de peinture lors des travaux de rénovation.
Activité professionnelle/ Loisirs	Inhalation	Métallurgie du plomb et du zinc Fabrication d'accumulateurs et de batteries Récupération des métaux Oxydécoupage des tôles Soudure Décapage des vieilles peintures Manipulation des pigments aurifères Poussières transportées sur les vêtements au domicile Activités de poterie, brûlage de vieilles peintures, fonte de soldats en plomb, imprimerie artisanale...

Illustration 19 - Voies d'exposition au plomb.

Une source d'exposition non négligeable pour l'homme est celle due à la consommation de gibiers, d'oiseaux tués par des balles au plomb. Des concentrations élevées en plomb dans les oiseaux sont attribuées à la présence de fragments de plomb de 1-2 mm de long et de fines poussières résultant de l'éclatement des balles de plomb entrant en collision avec les os. Au Groenland, l'absorption du plomb par l'homme excède la limite fixée par la norme danoise de 0,3 µg de Pb par gramme de muscle humide (Johansen *et al.*, 2003).

Le plomb dans l'eau de consommation est lié à la présence de canalisations et /ou soudures métalliques au plomb. Comme tous les métaux dans l'eau, le plomb se corrode et les réactions électrochimiques de corrosion conduisent à l'émission du plomb.

La concentration du plomb émis dépend de très nombreux paramètres tels que :

- le temps de contact eau – canalisation ;
- le diamètre des conduites (rapport eau/surface) ;
- la température : dissolution plus importante avec l'augmentation de la température ;
- et les deux autres paramètres physico-chimiques que sont le pH et la somme des concentrations des espèces alcalines (TAC : Titre Alcalimétrique Complet). Le titre alcalimétrique complet (TAC) mesure la somme des concentrations en espèces alcalines : carbonates CO_3^{2-} , hydroxydes OH^- et bicarbonates HCO_3^- . Les valeurs usuelles du TAC vont de 2,5°F jusqu'à 35°F pour les eaux dures. Un titre alcalimétrique

complet faible ne présente pas d'inconvénient particulier. Par contre, si sa valeur est importante, il est généralement synonyme d'agressivité de l'eau considérée.

L'indication d'un TAC élevé signifie que le plomb sera présent plus facilement sous la forme de complexe de type PbCO_3° (aqueux), Pb(OH)_2° (aqueux) ou sous la forme cationique PbHCO_3^+ ; c'est-à-dire sous des formes moins ou non « sorbables » par rapport au plomb cationique Pb^{2+} , donc plus susceptibles de rester en solution.

L'illustration 20 montre la solubilité théorique du plomb en fonction du pH et du TAC à 25 °C. Il est possible d'en déduire que les zones les plus concernées en France par le plomb dans l'eau sont les massifs cristallins aux eaux faiblement minéralisées et acides (Massif central, Bretagne et Massif vosgien). Par ailleurs, la teneur maximale requise par la norme européenne de 25 µg de plomb par litre est théoriquement difficile à atteindre dès lors que du plomb est présent dans les canalisations.

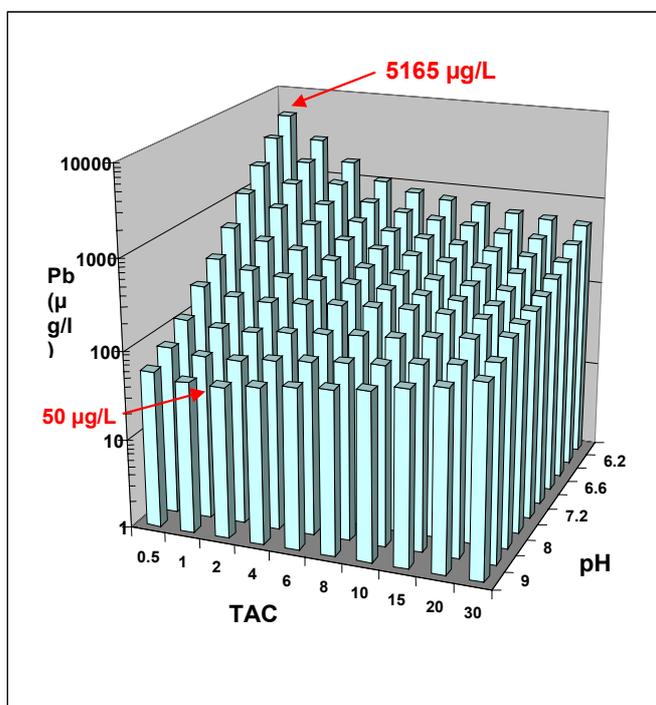


Illustration 20 - Solubilité théorique du plomb en fonction du pH et du TAC à 25 °C (modèle de Schöck).

3.3. VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

L'illustration 21 récapitule les teneurs limites de plomb admissibles dans les eaux de consommation et dans l'air pour la population générale en France et dans l'Union Européenne (UE). À titre indicatif, sont aussi reportées les directives de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

La teneur de plomb admise était à $50 \mu\text{g L}^{-1}$ depuis 1989 (mesurés à la sortie du compteur de la Société de distribution des Eaux). La directive européenne, basée sur des études récentes qui ont fait évoluer notre connaissance des seuils de toxicité, prévoit de rabaisser cette teneur à $25 \mu\text{g L}^{-1}$ fin 2003, et à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2013.

Milieu	Texte de loi	Teneur en plomb
Eaux de consommation		
France	Décret n° 91-257 (7 mars 1991)	$50 \mu\text{g L}^{-1}$
UE	Directive 98/83/CE (3 novembre 1998)	$10 \mu\text{g L}^{-1}$
OMS	Directives de qualité pour l'eau de boisson (1996)	$10 \mu\text{g L}^{-1}$
Air		
France	Décret n° 2002-213 (15 février 2002)	$0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (moyenne annuelle)
UE	Directive 1999/30/CE (22 avril 1999)	$0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (moyenne annuelle)
OMS	Directives de qualité de l'air (2000)	$0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (moyenne annuelle) Plombémie $< 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (adulte et enfant)

Illustration 21 - Valeurs de teneur limite en plomb dans les eaux de consommation et dans l'air pour la population générale (d'après Pichard, 2002).

3.4. EFFETS TOXIQUES - MESURE DE LA PLOMBÉMIE

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies :

- par **inhalation de vapeur de plomb ou de poussières** (oxyde de plomb) ;
- par **ingestion**, qu'il s'agisse du plomb d'abord inhalé et ingéré à la suite des processus d'épuration pulmonaire, ou du plomb ingéré directement avec les aliments ou avec les poussières se trouvant sur les mains ou les objets portés à la bouche notamment chez le jeune enfant ;
- par **voie cutanée**, plus rarement. Il s'agit surtout de l'absorption du plomb organique liposoluble qui peut être présent dans les crèmes.

Le plomb **se diffuse rapidement via la circulation sanguine dans les différents organes** comme le cerveau, les tissus fortement calcifiés (dents et os). Si la demi-vie du plomb dans les tissus mous et dans le sang est d'environ 30 jours, sa demi-vie dans l'os est très longue, de l'ordre de 1 an dans l'os trabéculaire et de 10 à 20 ans dans l'os compact.

Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité totale de plomb présent dans l'organisme ; les tissus mous (reins, foie, rate...) en contiennent 5 à 10 % et plus de 90 % est fixée sur les os.

Le plomb est principalement éliminé dans les urines (75 %). 15 à 20 % du plomb sont éliminés dans les fèces. Le plomb est également excrété dans la salive, dans la sueur, dans les ongles, dans les cheveux...

La plombémie, ou dosage du plomb dans le sang, est un bon indicateur du plomb biologiquement actif et est le reflet de l'exposition du mois précédent.

En France, les valeurs de référence dans la population générale (données de l'INRS, 1998) sont chez les :

- hommes : < 12 µg de plomb pour 100 mL de sang ;
- femmes : < 10 µg de plomb pour 100 mL de sang.

L'OMS retient également comme concentration critique dans le sang 100 µg de Pb L⁻¹. Cette concentration est supposée protéger 98 % de la population.

3.5. TOXICITÉ CHRONIQUE - LE SATURNISME

3.5.1. Définition

Le saturnisme est une intoxication aiguë ou chronique, professionnelle ou domestique, par le plomb, ses vapeurs ou ses sels, qui pénètrent dans l'organisme par voie digestive ou respiratoire.

D'abord identifiée comme une maladie professionnelle (première maladie professionnelle indemnisée en France), le saturnisme a connu une résurgence en France -notamment à Paris- vers 1985, et est devenue la maladie des enfants pauvres et des logements insalubres. En 1990, 500 cas de saturnisme étaient officiellement dénombrés à Paris. La population infantile est la plus exposée du fait du coefficient d'absorption du plomb plus élevé chez l'enfant que chez l'adulte.

L'individu a couramment 50 µg de plomb par gramme de créatinine dans l'urine et dans le sang. Les premiers effets de la toxicité du plomb commenceraient à 100 µg de plomb par litre de sang chez l'enfant et 150 µg de plomb par litre de sang chez l'adulte.

La dose hebdomadaire tolérable a été fixée à 25 µg de plomb par kilo de poids corporel. Cette dose correspond à un apport alimentaire de 250 mg j⁻¹ et une plombémie de 10 µg L⁻¹.

3.5.2. Les effets

a) Chez l'adulte

Le plomb a un effet cumulatif et n'est pas sans conséquence, même à faible dose. Le sujet atteint peut être sujet à de nombreux troubles : grande fatigue, manque de concentration, de mémorisation, troubles du comportement et du sommeil, diminution du QI (estimé à un déficit de l'ordre de 1 à 3 points), lésions cérébrales et séquelles sans doute en partie irréversibles. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang.

Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neuro-comportementaux et une détérioration intellectuelle.

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez de petits rongeurs. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb.

L'intoxication aiguë est rare. L'intoxication habituelle est liée à une exposition chronique.

b) Chez l'enfant

Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans :

- L'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte : A exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 %. L'absorption des dérivés inorganiques du plomb est d'autant plus élevée que le composé considéré est plus hydrosoluble et que les particules ingérées sont de plus petites tailles. L'absorption digestive du plomb est augmentée par la vitamine D, les régimes riches en graisses ou carencés en calcium et en fer.
- Les effets toxiques, à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement, sont plus importants et plus sévères (plombémie comprise entre 500 et 700 $\mu\text{g L}^{-1}$). Le système nerveux est très sensible à la toxicité au plomb, les conséquences en sont alors l'apathie ou au contraire une hyperexcitabilité.

Outre l'atteinte du développement psychomoteur et intellectuel de l'enfant, le saturnisme chronique est associé à des troubles du métabolisme : coliques, lésions rétinienne, inhibition de plusieurs enzymes, manifestations rénales ou digestives, etc.

c) Chez la femme enceinte

Le plomb passe facilement la barrière placentaire par simple diffusion et l'exposition prénatale constitue un risque important d'imprégnation du plomb par le très jeune enfant. Le plomb passe également après la naissance à l'enfant au travers du lait maternel, dû à une mobilisation du plomb stocké dans les os liée aux besoins accrus en calcium. Il existe une relation entre l'imprégnation au plomb pendant la grossesse et l'apparition de malformations fœtales mineures ou suggérant un lien entre la teneur en plomb de l'eau (supérieure à 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) et la survenue d'anomalies de fermeture du tube neural. Il est en effet responsable de retards de croissance intra-utérine, voire de

naissances prématurées, avec des conséquences neurologiques à long terme sur les processus d'apprentissage et la survenue de troubles du comportement.

3.5.3. Les traitements

La principale voie d'excrétion du plomb est urinaire avec de l'ordre de 75 à 80 % du plomb absorbé éliminé. Quand au plomb non absorbé, il est éliminé par les fèces. Il est aussi éliminé par la salive, la sueur, les cheveux, les ongles.

Le traitement se fait par fixation du plomb sous forme non toxique et élimination contrôlée de celui-ci. Le traitement chélateur procède à une élimination par voie rénale, du plomb circulant dans le sang. Il s'agit principalement de traitements lourds nécessitant une hospitalisation fréquente ou pouvant créer des effets secondaires gênants. Notons que vingt années seront nécessaires pour évacuer 50 % du plomb présent dans les os, et ce, si le sujet n'est plus soumis à un environnement toxique.

3.6. TOXICITÉ AIGÛE

Elle s'observe lors d'ingestion accidentelle ou volontaire. Elle se manifeste de la façon suivante : œsophagite, gastrite, vomissements puis encéphalopathie convulsive et coma conduisant à la mort en 2-3 jours avec anémie hémolytique, atteinte rénale et hépatique.

3.7. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'INERIS propose des valeurs moyennes de concentration sans effet prévisible pour l'environnement (en anglais PNEC = Predictive Non-Effect Concentration) pour les différents niveaux trophiques (Pichard, 2002). Ces valeurs sont rassemblées dans l'illustration 22. Les valeurs de PNEC proposées sont à ajouter à la concentration naturelle du plomb dans l'eau, les sédiments et les sols.

Compartiment	Valeurs de PNEC	Organismes cibles
Aquatique	Eau douce : 5 $\mu\text{g L}^{-1}$	28 espèces différentes (algues, poissons, mollusques, protozoaires, crustacés), insectes non représentés.
	Eau marine : 5,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	Une seule valeur de poisson. Algues, mollusques, crustacés, Protozoaires, coelenterés, annélides.
Sédiments	6,8 mg kg^{-1} de sédiment sec	1 seul résultat d'essai (organismes benthiques).
Terrestre	12 mg kg^{-1} de poids sec	Micro-organismes, invertébrés et plantes.
Prédateurs	1 mg kg^{-1} de nourriture	

Illustration 22 - Valeurs moyennes de concentrations en plomb sans effet prévisible (PNEC) dans les différents compartiments (d'après Pichard, 2002).

4. Les méthodes d'analyse du plomb

4.1. ANALYSES DE LABORATOIRE

La description des principales techniques d'analyses du plomb dans différentes matrices ont été rassemblées dans un ouvrage collectif : « Aspects analytiques du plomb dans l'environnement (AGHTM, 1996) ». Les techniques sont les suivantes :

- l'absorption atomique ;
- la spectrométrie d'émission atomique ;
- la spectrométrie de masse ;
- la spectrométrie de fluorescence X ;
- la spectrométrie de masse à ionisation thermique ;
- la spectrométrie de fluorescence atomique laser ;
- l'ionométrie ;
- l'électrochimie.

Il existe plusieurs normes sur les méthodes d'attaque des échantillons avant l'analyse (ill. 23).

Éléments	Références des méthodes ISO/AFNOR	Principe des méthodes	Limites de quantification
Métaux par attaque acide	NF X 31-151	Attaque du sol à l'eau régale ou avec un mélange d'acide fluorhydrique / perchlorique et analyse des métaux dans la solution d'attaque par spectrométrie d'absorption atomique	1-10 mg kg ⁻¹
Métaux traces solubles dans l'eau régale	ISO 11466 (NF X 31 -415)	Attaque du sol à l'eau régale et analyse des métaux dans la solution d'attaque par spectrométrie d'absorption atomique	1-10 mg kg ⁻¹
Métaux : mise en solution totale	NF X 31-147	Attaque du sol à l'eau régale ou avec un mélange d'acide fluorhydrique / perchlorique et analyse des métaux dans la solution d'attaque par spectrométrie d'absorption atomique	1-10 mg kg ⁻¹
Qualité des eaux	NF EN ISO 11885	Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction	0,2 mg kg ⁻¹ (λ = 220,35 nm) 0,07 mg kg ⁻¹ (λ = 283,3 nm)

Illustration 23 - Synthèse des méthodes de référence utilisées pour les analyses de sol.

4.2. ANALYSES SUR SITE

4.2.1. Analyse des eaux

a) La voltammétrie

La voltammétrie est une technique électrochimique qui utilise des électrodes stationnaires à l'inverse de la polarographie. Dans le cas de la voltammétrie et lorsque la solution n'est pas agitée (sauf pendant l'étape d'accumulation des espèces sur l'électrode de travail), l'épaisseur de la couche de diffusion augmente au cours du temps entraînant une diminution du flux d'espèce vers l'électrode (et donc du courant). Il existe plusieurs techniques voltamétriques :

- Linear Sweep Voltammetry (LSV) ;
- Normal Pulse Voltammetry (NPV) ;
- Differential Pulse Voltammetry (DPV) ;
- Square Wave Voltammetry (SQW).

Il existe d'autres méthodes comme l'Anodic Stripping Voltametry (qui peut être combinée à la SQW ou la DPV) qui est très souvent utilisée car elle permet de préconcentrer les échantillons par déposition des espèces à mesurer sur l'électrode de travail et donc de diminuer les limites de détection des méthodes.

D'une manière générale, pour l'ensemble de ces méthodes électrochimiques, une variation de potentiel est imposée et le courant résultant est mesuré.

Les cellules de mesure/capteurs sont constituées de deux ou trois électrodes (électrode de travail et référence, avec éventuellement une contre-électrode). Généralement, l'électrode de mesure est en or, platine, argent ou graphite et l'électrode de référence est une électrode d'Ag/AgCl. Pour la mesure du plomb avec les capteurs développés par l'université de Florence, la méthode électrochimique utilisée est la SWASV (Square Wave Anodic Stripping Voltammetry). La limite de détection est de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ et le domaine de linéarité va jusqu'à $1\ 000 \mu\text{g L}^{-1}$. Au niveau analytique, on procède par ajouts dosés sauf dans le cas des très faibles teneurs où on utilise une courbe d'étalonnage.

b) Les méthodes colorimétriques

Les méthodes de terrain sont très faciles à utiliser et donnent rapidement un ordre de grandeur des teneurs en plomb dans les eaux. Le principe est simple, après ajout dans la solution d'un réactif spécifique, il se développe une couleur dont l'intensité est fonction de la concentration de l'élément. Pour déterminer cette concentration, il suffit de comparer la couleur obtenue dans la solution avec la plaquette colorimétrique standard. Pour le plomb, il y a quatre gammes : 0 à 10, 10 à 25, 25 à 50 et 50 à $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

c) Les électrodes à couches multiples

Les appareils actuellement sur le marché permettent de doser le plomb et le cuivre. Ils utilisent des électrodes jetables pré-calibrées et sont d'un emploi simple. Après l'ajout d'un réactif dans l'eau, l'électrode est plongée dans la solution. Un potentiel négatif est passé au travers de la solution. Les ions métalliques dissous se concentrent alors à la surface de l'électrode. L'électrode est ensuite soumise à un potentiel inverse croissant afin de remettre les métaux en solution ; le plomb et le cuivre y compris sont remis en solution dans un ordre précis et pour un potentiel connu. Chaque métal est isolé et identifié, sa concentration est ainsi déterminée. La gamme de mesure pour l'analyse du plomb est comprise entre 0 et 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ avec une limite de détection de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ et une résolution de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.2.2. Analyse des solides

a) Analyses de terrain par fluorescence X portable

Les progrès techniques et technologiques réalisés ces dernières années ont permis une miniaturisation des analyseurs portables par fluorescence X, tout en permettant une amélioration de leurs performances. Ces appareils permettent d'analyser les éléments inorganiques, et en particulier le plomb.

Les analyseurs portables (poids de 0,6 à 1,5 kg) et totalement autonomes (2 batteries de 8 h) sont aujourd'hui capables de performances proches des analyseurs par fluorescence X de laboratoire. Les logiciels de calculs intégrés permettent d'atteindre d'excellentes précisions, tout en se préservant d'étalonnages fastidieux.

Ils se déclinent en deux gammes : les classiques utilisent des radionucléides artificiels (Cd^{109} , $t_{1/2} = 1,27$ ans ; Am^{241} , $t_{1/2} = 432,2$ ans et Fe^{55} , $t_{1/2} = 2,73$ ans) et offrent des capacités d'analyses étendues (large gamme d'éléments) alors que les plus récents utilisent des générateurs de rayons X (tube X miniature) leur conférant un avantage décisif en matière de temps de mesure et de confort pour l'opérateur, même si leur gamme d'analyse est (aujourd'hui) plus limitée.

La portabilité de ces analyseurs permet de réaliser rapidement des cartographies exhaustives et donc de réduire le volume des déchets, de contrôler la pollution résiduelle en temps réel, de minimiser les durées de chantier et de diminuer le coût global d'une prestation de manière très significative.

La limite de détection du plomb dans des matrices de type sol est de 20 mg kg^{-1} en condition laboratoire (échantillon séché et broyé), de 30 mg kg^{-1} en condition terrain *on situ* (échantillon tamisé à 2 mm) et comprise entre 30 et 50 mg kg^{-1} en condition terrain *in situ* (mesure directe sans préparation du sol). La gamme de mesure est comprise entre 20 mg kg^{-1} et ~1 % de Pb. Dans cette gamme, les teneurs mesurées par fluorescence X sont linéairement corrélées aux teneurs déterminées par des techniques classiques (ICP-MS...) mais sont entre 20 et 30 % inférieures (ce pourcentage varie en fonction de l'humidité des sols et de leur granulométrie). Au-delà,

les teneurs en Pb mesurées par fluorescence X sont sous-estimées par rapport à la teneur réelle.

En France, plusieurs études de diagnostics ont déjà été menées en utilisant les spectromètres portables de fluorescence X (Laperche et Hammade, 2002 ; Eisenlohr, 2003 ; Clozel *et al.*, 2003 ; Baubron, 2003), ainsi qu'à l'étranger (Kalnicky et Singhvi, 2001 ; Ridings *et al.*, 2000 ; Fingas, 1995 ; Fingas et Singhvi, 1995 ; Fingas et Sprenger, 1995).

4.2.3. Analyse de la concentration en plomb biodisponible

Les méthodes d'évaluation de la qualité d'un sol qui prennent uniquement en compte la concentration totale en plomb ne permettent pas de prédire la toxicité pour les organismes du sol à cause des fluctuations des paramètres physico-chimiques tels que le pH, la teneur en matière organique, le pourcentage d'argile... En fonction de ces modifications, le métal dans le sol ne sera jamais à 100 % biodisponible pour l'organisme. Seulement les organismes vivants sont susceptibles de déterminer la biodisponibilité d'un métal (Conder et Lanno, 2000).

a) Définition

Il existe plusieurs définitions de la biodisponibilité d'un composé chimique (Madsen, 2003). En résumé, la définition peut être la suivante : la biodisponibilité est une mesure de la proportion et de l'importance du polluant qui est assimilé par les récepteurs humains et écologiques (micro-organismes, animaux....) suite à un contact dermal, une ingestion ou une inhalation.

b) Méthode IVG (In Vitro Gastric)

La concentration en plomb biodisponible est définie comme la quantité de Pb absorbé au travers du transit intestinal. La quantité de Pb biodisponible absolue se réfère à la fraction absorbée par voie orale (ABA) et est égale au rapport entre la dose absorbée et la dose ingérée :

$$ABA = \frac{\text{Dose absorbée}}{\text{Dose ingérée}}$$

La quantité de plomb biodisponible relative (RBA) est le rapport entre la ABA du Pb présent dans le matériel d'étude (sol) et la ABA du Cd d'un matériau de référence :

$$RBA = \frac{ABA \text{ (sol d'étude)}}{ABA \text{ (matériau de référence)}}$$

Des méthodes d'extraction chimique « in vitro » ont été mises au point afin d'estimer la quantité relative de Pb biodisponible (Schroder *et al.*, 2004). Le Pb bioaccessible est estimé par la méthode IVG (In Vitro Gastrointestinal).

Elle est composée de deux étapes d'extraction distinctes :

- une extraction en condition gastrique qui va simuler l'environnement biochimique acide de l'estomac ;
- une seconde extraction en condition intestinale qui va simuler l'environnement biochimique du petit intestin.

Ainsi, la fraction du polluant dissoute par cette procédure (Pb bioaccessible) représente la quantité relative de Pb biodisponible.

Les analyses de Pb effectuées à partir des solutions d'extraction de la méthode IVG permettent de prédire la quantité de Pb biodisponible dans les sols contaminés tel qu'elle est habituellement mesurée via des essais « in vivo » sur des porcs. D'après les auteurs, il leur paraît peu envisageable de remplacer les modèles animaux par des méthodes « in vitro ». Mais ces méthodes « in vitro » pourraient devenir un outil de screening rapide d'estimation de la biodisponibilité du Pb dans les sols contaminés (Schroder *et al.*, 2004).

c) Biocapteurs

La biodisponibilité des métaux et métalloïdes peut être mesurée spécifiquement en utilisant des cellules microbiennes génétiquement modifiées. Les cellules microbiennes vivantes sont utilisées en tant que détecteur sensible de modifications de facteurs environnementaux.

- **Émission de lumière**

Les luciférases sont des enzymes qui possèdent la capacité de produire de la lumière comme sous-produit de leur réaction catalytique. Le principe est le suivant : une unité de régulation de réponse à un métal va induire un gène reporter sensible (ill. 24). Le gène reporter généralement utilisé est celui de la luciférase (Luc) (Tauriainen *et al.*, 1998). En absence du métal inducteur, l'expression du gène reporter est réprimée. En présence du métal, l'expression du gène reporter va être induite. Après l'addition du substrat (luciférine), les bactéries vont devenir luminescentes. Cette luminescence va être mesurée via un lecteur de luminescence. Le temps de réponse est d'environ 30 mn.

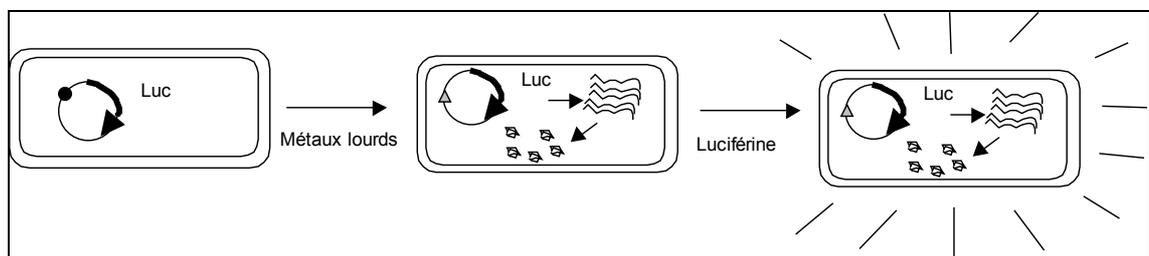


Illustration 24 - Principe du biocapteur bactérien luminescent (d'après Tauriainen *et al.*, 2000).

Des échantillons d'eaux polluées artificiellement avec des concentrations croissantes en Pb ont été mises en contact avec la bactérie luminescente (Tauriainen *et al.*, 2000).

L'illustration montre une décroissance de la courbe dose-réponse à partir d'une concentration en Pb de 10 μM (2 mg L^{-1}).

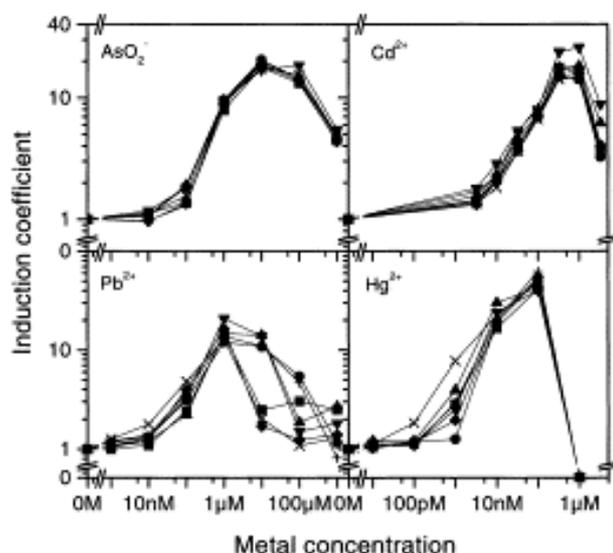


Illustration 25 - Échantillons d'eaux polluées par des concentrations croissantes en arsenic, en plomb, en cadmium et en mercure (d'après Tauriainen et al., 2000).

Il existe aussi un autre type de biocapteur bactérien où la réduction de la bioluminescence est le reflet de la présence du métal dans le milieu (Ritchie *et al.*, 2001). La EC_{50} correspond à une concentration en métal induisant 50 % de réduction d'émission lumineuse par comparaison avec un témoin exempt de métal.

Ivask *et al.*, (2004) ont utilisé un capteur bactérien (*Staphylococcus aureus* RN4220 (pTOO214) dont la luminescence est induite par la présence de Pb ou de Cd pour évaluer la concentration en Pb biodisponible de deux sites contaminés que sont Metaleurop et Umicore. La biodisponibilité du Pb dans les sols étudiés (dont les concentrations totales respectives en Pb, Cd et Zn sont 1 050, 20,1 et 1 390 mg kg^{-1} sol), est comprise entre 0,2 et 8,6 %.

- **Enzymatique**

La delta-aminolevulinate déshydrogénase (ALAD) est une enzyme qui est exclusivement utilisée comme biomarqueur d'une exposition au plomb chez les humains et les eucaryotes (ill. 26). Cette enzyme est sensible à la présence de plomb et sa courbe dose-réponse est fonction de la biodisponibilité du plomb dans l'environnement contaminé (Ogunseitan *et al.*, 2000). L'enzyme ALAD catalyse la réaction de condensation de l'acide 5-aminolevulinique (ALA) en porphobilinogène (PBG) qui donne une coloration rose.

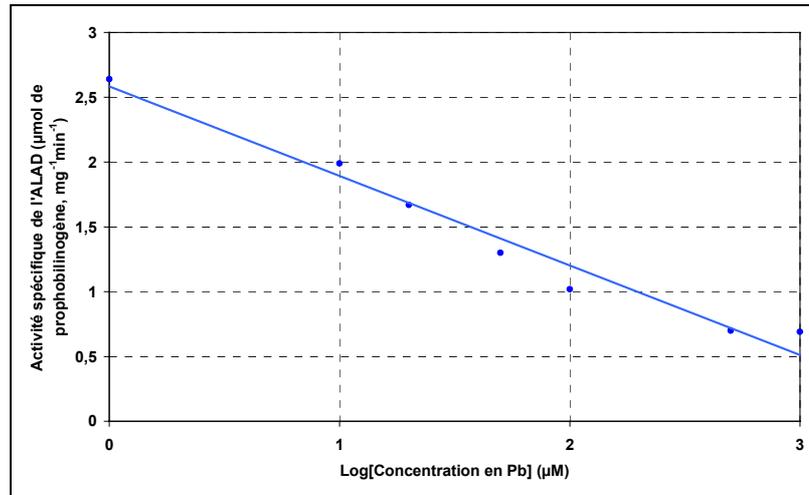


Illustration 26 - Effet du plomb sur l'activité de l'enzyme ALAD (cellules intactes de *Pseudomonas putida*) (d'après Ogunseitan et al., 2000).

La concentration en Pb peut être prédite par une mesure de l'activité ALAD avec des cellules intactes exposées par l'équation suivante :

$$\log[Pb] = 3,68 - 1,41[\text{activité ALAD}], R^2=0,971$$

Cette équation n'est valable que pour des concentrations en Pb inférieures à 500 µM.

- **Chimique**

Une extraction du sol avec un électrolyte faible comme le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,1 M permet une mesure de la biodisponibilité des métaux tels que le cadmium, le plomb ou le zinc après comparaison faite avec l'estimation de la disponibilité du métal avec le test de toxicité aiguë létale du ver de terre *Eisenia fetida* (Conder et Lanno, 2000).

5. Les mécanismes de transfert du plomb

Le plomb fait partie de la catégorie des métaux lourds fréquemment rencontrés dans les systèmes naturels. Son comportement dans les milieux environnementaux a été largement décrit et étudié (Boggess et Wixson, 1977 ; Jaworski, 1978 ; Nriagu, 1978 ; Adriano, 1986 ; Bodek et al, 1988 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1992; Alloway, 1995 ; McBride, 1994 ; Davies, 1995 ; Baize, 1997 ; Bourrelier et Berthelin, 1998) .

L'origine naturelle du plomb dans les eaux souterraines semble être à écarter. Une richesse de l'environnement en plomb ne paraît pas mettre en cause la qualité des eaux souterraines grâce, sans doute, au rôle « tampon » joué par le carbonate de plomb (cérusite) ou certains phosphates de plomb (comme la pyromorphite) dont la solubilité est très faible (Barbier et Chery, 1997).

5.1. PRÉCIPITATION/DISSOLUTION

Le transfert du plomb est fréquemment contrôlé par des processus de dissolution/précipitation des phases minérales. La nature de ces phases est décrites au § 2.2.4., il s'agit principalement des oxydes, oxyhydroxydes, sulfates et phosphates.

5.2. ADSORPTION/DÉSORPTION

L'adsorption du plomb dans les sols et/ou les constituants des sols a été largement décrite et étudiée (Soldatini *et al.*, 1976 ; Singh et Sekhon, 1977 ; Abd-Elfattah et Wada, 1981 ; Gerritse *et al.*, 1982 ; Sheppards *et al.*, 1989 ; McLean et Bledsoe, 1992 ; Rhoads *et al.*, 1992 ; Krupka *et al.*, 1999 ; Marcos, 2001 ; Veeresh *et al.*, 2003).

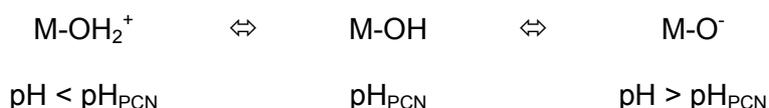
Le plomb est connu pour s'adsorber sur les constituants du sol tels que les argiles, les oxyhydroxydes, les hydroxydes, les oxydes, et la matière organique. En l'absence de phases minérales plombifères, ces réactions d'adsorption/désorption peuvent contrôler les concentrations en plomb dans la phase aqueuse. À signaler toutefois, que compte tenu de la faible solubilité de la plupart des composés de plomb, l'adsorption mesurée peut parfois intégrer une fraction de plomb précipitée.

Quoi qu'il en soit, l'adsorption du plomb dans les sols apparaît fortement corrélée à leur Capacité d'Echange Cationique (CEC) (Zimdahl et Hassett, 1977). Outre ce paramètre clé, cette adsorption va aussi dépendre d'un certain nombre de facteurs tels que le pH, la teneur en plomb dissous, la teneur en complexants, le contenu minéralogique ou encore le pourcentage en matière organique.

5.2.1. Effet du pH et du PCN

L'adsorption du plomb est étroitement dépendante du pH. Ainsi, pour chaque solide, il existe une valeur de pH pour laquelle la charge globale de surface de solide est nulle ; c'est le point de charge nulle – PCN – (ou zéro point charge – ZPC- en anglais).

Pour un pH inférieur au pH de PCN, la charge de surface du solide sera positive et les espèces anioniques en solution pourront se sorber ; pour un pH supérieur au pH de PCN, la charge de surface du solide sera négative et les espèces cationiques pourront se sorber à sa surface.



L'illustration 27 récapitule les principaux pH de points de charge nulle connus pour les principaux minéraux des sols et oxyhydroxydes de Fe, Al, Mn.

Minéraux	pH PCN	Minéraux	pH PCN
Calcite CaCO_3	9,5 à 10,8	βMnO_2	7,2
Gibbsite $\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$	9,5	Bayerite $\alpha\text{Al}(\text{OH})_3$	5,0
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	9,5	Kaolinite	2 à 4,6
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	9,1	Birnessite δMnO_2	2,8 à 4
Ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3$	8,5	Feldspath	2 à 2,4
Hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,5	Montmorillonite	2,5
Boehmite $\gamma\text{AlO}(\text{OH})$	8,2	Quartz SiO_2	2 à 3
Goethite $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$	7,6 à 8,3		

Illustration 27 - Le pH de point de charge nulle (PCN) pour les minéraux communs des sols.

Ainsi, dans des conditions normales de pH pour un sol ou pour une eau superficielle ou souterraine (entre 6 et 8), les phases minérales et organiques les plus communes (quartz, feldspaths, argiles, oxydes de manganèse et matières organiques) ont une charge négative. Ces phases auront un rôle déterminant sur la sorption du plomb en solution, présent majoritairement sous la forme cationique Pb^{2+} , à ces valeurs de pH.

Ce mécanisme est à la base des procédés de traitement par sorption : le plomb présent dans la solution se piège sur un matériau sorbant, après un certain temps de mise en contact. Ce matériau et le plomb sorbé sont ensuite séparés de la solution. Le

rendement de ce type de procédé est contraint par l'équilibre de sorption entre le plomb et le produit sorbant.

Pour les conditions physico-chimiques généralement rencontrées dans les sols, de nombreux travaux montrent que l'adsorption du plomb augmente avec le pH (Overstreet et Krishnamurthy, 1950 ; Braids *et al.*, 1972 ; Bittl et Miller, 1974 ; Hildebrand et Blum, 1974 ; Scudato et Estes, 1975 ; Griffin et Shimp, 1976 ; Zimdahl et Hassett, 1977 ; Rickard et Nriagu, 1978 ; Gerritse *et al.*, 1982 ; Harter, 1983). Dans le cas d'une adsorption par complexation de surface, ce type d'évolution, classique pour un cation, reflète à la fois l'effet des changements de spéciation du plomb dans la phase aqueuse et de la variation de la charge de surface de la phase adsorbante. Au-delà d'un certain seuil de pH (pH 6), la spéciation va se traduire par l'apparition de complexes hydroxylés du plomb susceptibles de s'adsorber (Farrah et Pickering, 1979). Toutefois, lorsque les valeurs de pH deviennent supérieures à 6, des phénomènes de précipitation (notamment de carbonates de plomb) ne sont pas à exclure.

5.2.2. Effet de la concentration en plomb

La quantité de plomb disponible dans la solution va constituer un paramètre important pour l'adsorption. Ainsi, certains travaux (Rhoads *et al.*, 1992) ont mis en évidence, pour un pH fixé, une augmentation des valeurs du coefficient de partage solide/liquide (Kd) du plomb liée à la décroissance des teneurs de plomb en solution.

5.2.3. Effet de complexants

La présence de certains composés anioniques tels les phosphates, chlorures ou encore les carbonates peuvent influencer l'adsorption du plomb soit, en induisant des phénomènes de précipitation minérale soit, en formant des complexes aqueux qui vont limiter l'adsorption de cet élément sur les phases adsorbantes du sol (Rickard et Nriagu, 1978). Le rôle des complexants organiques dissous est également très important car (comme nous le verrons plus loin paragraphe 5.2.4) la présence de ces composés a pour conséquence de diminuer l'adsorption du plomb sur les constituants du sol. Un cas particulièrement démonstratif concerne l'introduction dans le milieu d'un complexant organique fort tel que l'EDTA qui se traduit par une forte diminution de l'adsorption du plomb et donc de l'augmentation de sa mobilité (Peters et Shem, 1992 ; Delmas-Gadra, 2000).

5.2.4. Rôle de la calcite

La calcite est très répandue dans les milieux naturels et peut constituer la phase adsorbante principale pour un certain nombre de cations métalliques dans des aquifères carbonatés. Des études menées sur les réactions de surfaces entre cations divalents et calcite (Zachara *et al.*, 1991), ont montré que des éléments tels que Mn, Co, Ni, Zn, et Cd, étaient capables de s'adsorber fortement sur ce minéral et de pénétrer progressivement dans son réseau cristallin pour former des solutions solides. Pour des éléments tels que Sr et Ba, cette adsorption va être beaucoup moins

prononcée du fait de leurs rayons ioniques supérieurs à celui du calcium (Zachara *et al.*, 1991). Pour le plomb, qui présente un rayon ionique important par rapport au calcium, on pourrait donc s'attendre, à l'image de Sr et Ba, à une faible adsorption au niveau de la calcite. Des études ont pourtant montré que le plomb était capable de s'adsorber à la surface de la calcite et d'occuper les sites du calcium malgré les différences de rayon ionique entre Pb et Ca (Qian *et al.*, 1994 ; Sturchio *et al.*, 1997). A noter que des essais expérimentaux avaient déjà mis en évidence un piégeage du plomb par la calcite, mais ne permettaient pas de faire la différence entre adsorption et coprécipitation (Pickering, 1983 ; Wouters *et al.*, 1988).

5.2.5. Rôle de la matière organique (hors matériel bactérien)

De nombreux travaux ont permis d'étudier et, dans certains cas, de modéliser la forte affinité du plomb pour la matière organique (Schnitzer et Skinner, 1967 ; Soldatini *et al.*, 1976 ; Singh et Sekhon, 1977 ; Zimdahl et Hassett, 1977 ; Gerritse *et al.*, 1982 ; Benedetti *et al.*, 1995 ; Xia *et al.*, 1997 ; Morin *et al.*, 1999 ; Lamy, 2002). Cette affinité se traduit par des réactions d'adsorption qui, dans le cas des substances humiques, apparaît contrôlée par des complexes de sphère interne (Kinniburgh *et al.*, 1996).

Des corrélations entre le taux de matière organique des sols et leur effet sur l'adsorption du plomb ont été établies dans le cadre de plusieurs travaux (Soldatini *et al.*, 1976 ; Zimdahl et Hassett, 1977 ; Gerritse *et al.*, 1982). Il a ainsi été montré que les concentrations de plomb trouvées dans des sols étaient étroitement corrélées à la teneur en matière organique de ces sols, l'adsorption du plomb augmentant avec l'accroissement du taux de matière organique.

Les exemples de travaux mentionnant l'influence de la matière organique sur l'adsorption du plomb sont nombreux. À titre d'illustration, on peut citer les travaux de Singh et Sekhon (1977) qui concluent au rôle essentiel de la matière organique sur l'adsorption du plomb dans des sols alcalins indiens. Ils soulignent aussi l'importance de la fraction argileuse et des carbonates de calcium dans ces processus d'adsorption.

On peut aussi mentionner les travaux de Morin *et al.*, (1999) où une association forte entre le plomb et la matière organique est signalée dans la fraction fine (fraction < 2 µm) de sols pollués situés au nord de la France (sites de Noyelles-Godault et d'Auby).

5.2.6. Rôle des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes

Parmi ces phases minérales, on trouve surtout les oxyhydroxydes et oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Comme pour la matière organique, la forte affinité du plomb pour ces minéraux a été étudiée et modélisée dans de nombreux travaux (Gadde et Laitinen, 1974 ; Forbes *et al.*, 1976 ; Kinniburgh *et al.*, 1976 ; Benjamin, 1978 ; Leckie *et al.*, 1980 ; McKenzie, 1980 ; Swallow *et al.*, 1980 ; Benjamin et Leckie, 1981 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Roe *et al.*, 1991 ; Manceau *et al.*, 1992 ; Tessier *et al.*, 1996 ; Bargar *et al.*, 1997 ; Bargar *et al.*, 1998 ; Morin *et al.*, 1999 ; Matocha *et al.*, 2001 ; O'Reilly, 2002 ; Ponthieu *et al.*, 2002).

Le cas des oxydes et oxyhydroxydes de fer a été particulièrement bien étudié (Gadde et Laitinen, 1974 ; Forbes *et al.*, 1976 ; Kinniburgh *et al.*, 1976 ; Benjamin, 1978 ; Leckie *et al.*, 1980 ; Swallow *et al.*, 1980 ; Dzomback et Morel, 1990 ; O'Reilly, 2002).

Là aussi les exemples sont nombreux et compte tenu de la multitude de travaux qui mentionnent des associations plomb-oxydes/oxyhydroxydes de fer, nous nous bornerons simplement à quelques exemples extraits de la littérature pour illustrer ce chapitre.

On peut ainsi mentionner les travaux expérimentaux de Forbes *et al.*, (1976) qui montrent que la goethite (FeOOH) présente une plus forte affinité pour le plomb que pour le zinc, le cobalt et le cadmium.

Citons également les travaux de Lee et Touray (1998) qui, à partir d'une étude effectuée sur des sols pollués prélevés à proximité d'une autoroute, montrent qu'une partie du plomb est adsorbée sur des oxyhydroxydes de fer, l'autre partie étant essentiellement fixée sur des particules organiques.

L'adsorption du plomb au niveau d'oxyhydroxydes de fer a aussi été mise en évidence dans des sols japonais par Abd-Elfattah et Wada (1981). Pour certains constituants de ces sols, ces auteurs établissent un ordre de réactivité vis-à-vis de l'adsorption du plomb :

Oxydes de fer > halloysite > imogolite, allophane > humus, kaolinite > montmorillonite

À signaler cependant, que compte tenu de la gamme de concentration en plomb considérée dans ces travaux, des phénomènes de précipitation ne sont pas à exclure.

Un dernier exemple concerne le domaine des déchets ménagers où Kersten *et al.*, (1997) ont mis en évidence le rôle des oxyhydroxydes de fer sur le piégeage du plomb à partir de lixiviats de Mâchefer d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM).

D'un point de vue réactionnel, l'adsorption du plomb sur ces différents substrats est bien sûr dépendante de la surface spécifique et du degré de cristallinité (Rickard et Nriagu, 1978). Dans la plupart des cas, elle est régie par des phénomènes de complexation de surface avec formation de complexes de sphère interne (Manceau *et al.*, 1992). Par ailleurs, certains auteurs évoquent le caractère faiblement réversible de cette adsorption et concluent à la formation de solutions solides de surface (Grasselly et Hetenyi, 1971 ; Forbes *et al.*, 1976 ; Rickard et Nriagu, 1978).

5.2.7. Rôle de la fraction argileuse

De nombreux travaux mettent clairement en évidence le rôle important de la fraction argileuse sur l'adsorption du plomb (Overstreet et Krishnamurthy, 1950 ; Lagerwerff et Brower, 1973 ; Bittel et Miller, 1974 ; Zimdahl et Hassett, 1977 ; Rickard et Nriagu, 1978 ; Das *et al.*, 1993 ; Helios Rybicka et Jedrzejczyk, 1995 ; Li et Li, 2000). Les processus mis en jeu sont des réactions d'échange ionique par remplacement du calcium et potassium par le plomb (Overstreet et Krishnamurthy, 1950 ; Lagerwerff et

Brower, 1973 ; Bittel et Miller, 1974). Les différentes données expérimentales obtenues en présence de minéraux argileux montrent que seuls les protons et les ions aluminium sont susceptibles de déplacer le plomb adsorbé au niveau des sites d'échange cationique (Lagerwerff et Brower, 1973 ; Zimdahl et Hassett, 1977).

Bittler et Miller (1974) ont établi un ordre de réactivité pour l'adsorption du plomb sur trois types de minéraux argileux :

kaolinite > illite > montmorillonite

Hildebrand et Blum (1974) montrent que la sélectivité de l'illite pour le plomb est d'environ 30 fois celle de la montmorillonite. Li et Li (2000) montrent, quant à eux, que dans des conditions chimiques équivalentes, un sol riche en illite adsorbe plus de plomb qu'une kaolinite. Ils attribuent ce résultat aux différences de charges de surface entre la kaolinite et l'illite.

Parmi les minéraux argileux, on compte aussi la vermiculite qui présente une forte affinité pour les réactions d'échange avec le plomb (Rickard et Nriagu, 1978). Ce fort pouvoir adsorbant a aussi été montré par Das *et al.*, (1993) qui ont étudié l'adsorption du plomb sur des colonnes de vermiculite.

5.2.8. Rôle des bactéries

a) Influence de la concentration en plomb

- **Densité et diversité microbienne**

La littérature dans les domaines de la chimie environnementale et de la microbiologie générale montre qu'il existe des interactions significatives entre le milieu chimique et les métaux lourds qui vont affecter la biodisponibilité des ions et la croissance des micro-organismes.

La présence de concentrations élevées en certains métaux dans le sols va entraîner une réduction de la croissance des végétaux et va aussi affecter l'activité des micro-organismes du sol. Plus précisément, de nombreuses études mettent en évidence une diminution de la biomasse microbienne, une inhibition de certaines activités enzymatiques et un changement dans la structure de la communauté microbienne (Khan et Scullion, 2002).

Les métaux lourds en concentrations élevées vont avoir un effet négatif sur l'activité et la densité microbienne c'est-à-dire que les activités microbiennes vont décroître en présence de concentrations croissantes en Pb^{2+} (Shi *et al.*, 2002a et b ; Ellis *et al.*, 2003). Ceci va avoir pour conséquence de réduire la biodégradation des composés organiques et ainsi entraîner leur accumulation dans le sol. La taille de la population microbienne cultivable, isolée à partir d'un sol industriel contenant 4,8 mmole de plomb kg^{-1} de sol sur milieu de culture, est deux fois plus faible que celle d'un sol agricole non contaminé (Konopka *et al.*, 1999 ; Shi *et al.*, 2002a et b).

Certaines familles bactériennes comme les γ -protéobactéries (*Pseudomonas* spp., *Xanthomonas* sp.) sont plus sensibles au Pb que d'autres familles comme les Firmicutes (*Bacillus* spp.) (Ellis *et al.*, 2003).

La présence de plomb va retarder la décomposition des composés organiques comme la cellulose présente dans un sol pollué, en inhibant les réactions métaboliques bactériennes telles que les réactions enzymatiques catalysées par des amylases, cellulases et uréases (Doelman et Haanstra, 1979a). Un nombre plus élevé de bactéries tolérante au plomb a été trouvé dans des sols pollués par du plomb (concentrations comprises entre 184 et 1 177 mg kg⁻¹ sol) que dans des sols non pollués (concentration en plomb de l'ordre de 12 à 20 mg kg⁻¹ de sol) du fait que l'adaptation des bactéries au métal toxique (Doelman et Haanstra, 1979b).

Une courbe dose-réponse de l'addition de concentrations croissantes en Pb dans des cultures de bactéries aérobies met en évidence une diminution de l'activité respiratoire de ces dernières (ill. 28) (Konopka et Zakharova, 1999).

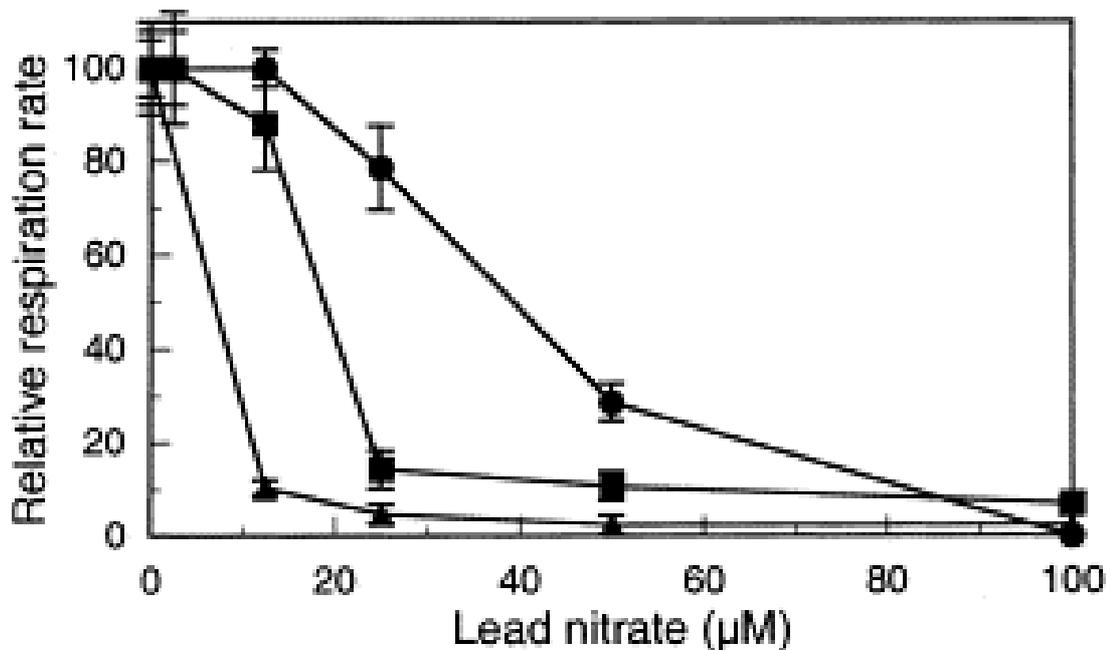


Illustration 28 - Effets d'un gradient de concentration en nitrate de plomb sur l'activité respiratoire de cellules bactériennes. La respiration est stimulée par addition de glucose avec *Escherichia coli* (▲), *Arthrobacter* non adapté à la présence de plomb (■), *Arthrobacter* adapté à la présence de $Pb(NO_3)_3$ (●) (d'après Konopka et Zakharova, 1999).

b) Mécanisme de résistance chez les bactéries

Les métaux tels que le Zn(II), le Cd(II) et le Pb (II) sont présents naturellement dans les sols. Ainsi, les micro-organismes ont développé des mécanismes de résistance au cours de l'évolution. Il y a différentes voies possibles par lesquelles les cellules peuvent devenir résistantes comme celles qui impliquent le transport, soit par la perte

du système de capture, soit par le développement d'un système d'expulsion du métal toxique (Rosen, 2002).

La résistance au Pb chez une souche bactérienne symbiotique *Franckia*, résulterait d'un mécanisme de fixation ou de séquestration. Le Pb(II) semble être fixé sur la surface cellulaire par l'intermédiaire des polysaccharides et des protéines. Chez d'autres bactéries comme *Staphylococcus aureus* et *Citrobacter freundii*, le Pb est immobilisé comme forme de phosphate de Pb (Richards *et al.*, 2002). Par contre, le mécanisme de détoxification chez *Klebsiella* sp. est le résultat qu'une excrétion sous forme de sulfure de plomb (PbS) (Harithsa *et al.*, 2002).

5.3. MOBILITÉ

Compte tenu de la faible solubilité de la plupart de ses composés, le plomb est considéré comme un élément peu mobile dans les milieux naturels. Ceci a pour conséquence son accumulation dans les horizons superficiels du sol.

Les exemples de telles accumulations sont nombreux. À titre d'illustration, on peut citer les résultats d'une étude réalisée sur des profils de sols au voisinage de deux fonderies de la région Nord-Pas-de-Calais (Sterckeman *et al.*, 2000) qui montrent que le plomb est essentiellement concentré dans les 30 premiers centimètres de ces profils. Toujours sur des sol français soumis à une pollution Pb-Zn liée à la présence d'une fonderie, Ostergren *et al.*, (1997) et Morin *et al.*, (1999) mentionnent une rétention importante du plomb dans les horizons de surface avec des teneurs comprises entre 2 000 et 4 300 mg kg⁻¹. Il apparaît que cette rétention est essentiellement associée à la fraction argileuse du sol.

À l'image de la majorité des éléments chimiques, la mobilité du plomb est principalement contrôlée par sa spéciation en phase aqueuse et par des processus d'adsorption/désorption et/ou de dissolution/précipitation. Le rôle de certains paramètres tels que le pH, le potentiel redox, la composition minéralogique du sédiment et la présence de ligands ou de colloïdes dans la phase va être déterminant.

L'illustration 29 résume les différents facteurs de risque susceptibles d'influencer la mobilité du plomb. Ce tableau a été construit pour le cas particulier des milieux contaminés par la grenaille de plomb, mais peut globalement être étendu à l'ensemble des systèmes naturels contaminés au plomb.

5.3.1. Influence du pH

Le pH du sol est un des facteurs qui influe le plus sur la mobilité et la biodisponibilité du plomb (Swaine, 1986). Les risques de mobilité sont plus grands dans les milieux acides. Cet effet pH a largement été mis en évidence. À titre d'illustration, nous citerons simplement quelques exemples de travaux qui mentionnent le rôle crucial du pH sur la mobilité du plomb.

Facteur de risque	Sans danger	Risque modéré	Risque élevé
Précipitations annuelles (cm)	< 51	80-115	150 +
Pente (m/100 m)	Sol plat	10	20
Type de sol	Sable grossier ou gravier pour les particules de Pb en suspension, Argile pour le Pb dissous dans les eaux souterraines ou l'écoulement de surface	Roche fracturée et sable fin, limon	Argile et limon pour les particules de Pb en suspension, Sable grossier et gravier pour le Pb dissous dans les eaux souterraines et l'écoulement de surface
Facteurs chimiques	Roche basique (dolomie)	Sol neutre, sable calcaire	Sol acide et roche (granite)
Acidité des eaux de surface ou souterraines (pH)	> ou = 8	6,5-7,5	< 6
Durée du contact du plomb avec l'eau	Aucun contact	Courte durée	Contact continu (grenaille dépose directement dans l'eau)
Couverture du sol	Tourbe organique	Herbe	Aucune
Couvert végétal	Barrages ou digues bloquant l'écoulement	Zone herbeuse ou boisée	Aucun couvert végétal
Profondeur de la nappe phréatique (m)	61 +	9-15 +	< 3
Éloignement du cours d'eau de surface (km)	1,5 +	0,4-0,8	Grenaille déposée directement dans l'eau

Illustration 29 - Différents facteurs de risque susceptibles d'influencer la mobilité du plomb : cas particulier de milieux contaminés par la grenaille de plomb (d'après Sever (1993) ; tiré de Scheuhammer et Norris (1995)).

Ainsi Stansley *et al.*, (1992) concluent que le transport du plomb par les eaux de surface est assez limité en milieu neutre ou alcalin, mais que le plomb peut être mobilisé à des pH plus acides.

Une deuxième illustration concerne une étude finlandaise qui a montré que le plomb de la grenaille dispersée dans un champ de tir était mobilisé par l'eau des pluies acides (pH de 4,4 à 4,7) dans la couche d'humus du sol (Manninen et Tanskanen, 1993).

Martinez et Motto (2000) ont, quant à eux, étudié expérimentalement le comportement du plomb, du zinc et du cuivre mis en contact avec plusieurs types de sols. Les résultats font clairement apparaître une augmentation de la concentration de ces métaux dans la phase aqueuse lorsque le pH décroît. Ces auteurs montrent que cette augmentation devient très significative en dessous d'un pH de $5,2 \pm 0,2$ pour le plomb dans le cas des sols non calcaires et en dessous d'un pH de $6,0 \pm 0,2$ pour le sol calcaire.

Cette influence du pH est également illustrée dans les travaux de Shu *et al.*, (2001) qui mettent en évidence un appauvrissement en Pb, Zn, Cu et Cd dans les horizons

superficiels acides de tailings miniers. Ce résultat est imputé à une augmentation de la mobilité de ces métaux due à l'acidification des résidus miniers.

Pour clore la présentation de ces quelques exemples, on peut aussi mentionner le chaulage des boues utilisées en agriculture. Cet ajout de chaux induit une augmentation de pH qui va permettre de réduire considérablement la mobilité et la biodisponibilité des métaux lourds (et donc du plomb) contenus dans ces boues (Doucet *et al.*, 1999).

5.3.2. Influence du potentiel redox

Bien que le plomb garde globalement le même état d'oxydation dans les milieux naturels, sa mobilité va néanmoins pouvoir être affectée de manière indirecte par des changements de potentiels rédox du milieu. Ces variations sont en effet susceptibles de modifier la chimie de la phase aqueuse (formation d'anions, changement de pH...), pouvant entraîner des phénomènes de précipitation de minéraux contenant du plomb. L'illustration la plus classique concerne la précipitation de sulfure de plomb (galène) lorsque le milieu est suffisamment réducteur. A l'inverse, ces variations de potentiel rédox peuvent aussi entraîner la dissolution de phases porteuses de plomb telles que par exemple la dissolution réductive d'oxyhydroxydes métalliques ayant piégé initialement du plomb.

5.3.3. Influence de la composition minéralogique du sol ou du sédiment

Dans la mesure où la mobilité du plomb est majoritairement contrôlée par des phénomènes d'adsorption ou de précipitation/dissolution, elle va être très dépendante de la composition minéralogique du sol ou du sédiment. Elle va notamment dépendre du pourcentage des phases adsorbantes (matière organique, argiles, oxydes et oxyhydroxydes métalliques) contenues dans ce dernier.

La présence de carbonates va également affecter de manière très significative la mobilité du plomb. C'est le cas des sols riches en carbonates où le plomb va pouvoir être piégé par simple adsorption à la surface de la calcite ou par précipitation et/ou coprécipitation minérale due aux pH relativement élevés rencontrés dans ce type de sols.

Pour illustrer ce rôle essentiel joué par la capacité de rétention d'un sol sur la mobilité du plomb, on peut mentionner, à titre d'exemple, les travaux de Veeresh *et al.*, (2003) qui ont étudié l'adsorption de métaux lourds, dont le plomb, sur trois types de sol : acide, neutre et alcalin. Au vu des résultats obtenus par ces auteurs, il apparaît que les caractéristiques minéralogiques et chimiques des deux derniers sols sont plutôt favorables à un piégeage du plomb par précipitation ou coprécipitation minérale (carbonate, oxydes, hydroxydes). Ce piégeage se traduit par de fortes valeurs du coefficient de partage solide/liquide (K_d), ce qui reflète une faible mobilité du plomb. A l'inverse, pour le sol acide, les faibles valeurs mesurées de K_d et de plomb adsorbé qui apparaît essentiellement lié à la fraction échangeable du sol plaident en faveur d'une plus grande mobilité.

5.3.4. Influence des ligands présents dans la phase aqueuse

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la teneur et le type de ligands présents dans la phase aqueuse sont susceptibles de complexer le plomb, augmentant ainsi sa mobilité. Pour les milieux naturels, c'est par exemple la présence de matière organique dissoute qui va avoir tendance à favoriser la migration du plomb vers les horizons inférieurs du sol, du fait de la formation de complexes organo-minéraux. Ces derniers vont en effet limiter l'adsorption du plomb sur les autres constituants du sol. Ainsi, de nombreux travaux ont mentionné l'impact du carbone organique dissout et de ces complexes organiques sur la mobilité du plomb (Rickard et Nriagu, 1978 ; Cambier *et al.*, 1993, Camobreco *et al.*, 1996 ; Sauve *et al.*, 1998 ; Sterckeman *et al.*, 2000).

Ce rôle des complexes Pb-matière organique sur la migration du plomb a par exemple été observé par Cao *et al.*, (2003) lors d'une étude effectuée sur un sol de champ de tir américain. Ces auteurs ont ainsi mis en évidence une migration du plomb dans les horizons de sub-surface due à la solubilisation de complexes organiques de plomb dans des conditions de pH alcalins.

On peut aussi citer les travaux de Jordan *et al.*, (1997) qui ont testé l'influence de matière organique naturelle dissoute sur l'adsorption du plomb dans des colonnes de sol sableux. Ils montrent ainsi que la présence de cette matière organique diminue le retard du plomb en sortie de colonne d'un facteur de 4 à 8.

Toujours dans le domaine de la matière organique dissoute, Baize (1997) signale pour sa part une migration en profondeur du cuivre et du plomb associés aux fractions mobiles de la matière organique dans des sols podzoliques.

5.3.5. Influence de la fraction colloïdale (hors colloïdes bactériens)

Dans les milieux naturels, le plomb est fréquemment associé à la fraction colloïdale. Qu'elle soit de nature organique (composés humiques) ou inorganique (oxyhydroxydes métalliques), cette fraction va avoir tendance à favoriser la mobilité du plomb et à modifier sa bio-disponibilité. Lorsqu'elle va être soumise à des changements de conditions chimiques (variations de pH, de force ionique...), elle va subir un certain nombre de modifications physico-chimiques. Au niveau des estuaires, à la rencontre des eaux douces et des eaux de mer, elle va par exemple être affectée par des phénomènes d'agrégation et de coagulation. Ces processus vont aboutir à une accumulation des métaux au sein du sédiment.

Au niveau des sols, la présence de particules colloïdales organiques va favoriser la migration du plomb depuis la surface vers les horizons plus profonds. McBride *et al.*, (1997) estiment que cette forme de transport est largement responsable des pertes cumulées de plomb à partir des horizons de surface du sol. Citeau *et al.*, (2002) mentionnent l'importance de cette fraction colloïdale pour le transfert du plomb dans trois types de sols (un sol cultivé, un sol sous pelouse métallicole et un sol acide sous forêt). À l'exception du sol sous forêt, ces auteurs estiment que 70 à 90 % du plomb est présent sous forme colloïdale, alors que le zinc et le cadmium sont majoritairement représentés par des formes dissoutes.

Cette fraction colloïdale va aussi être particulièrement bien représentée dans le domaine minier, avec la présence de colloïdes inorganiques du type oxyhydroxydes de fer et susceptibles d'adsorber le plomb. Dans ce domaine, les exemples d'association entre le plomb et la fraction colloïdale sont nombreux. À titre d'illustration on peut par exemple citer les travaux de Zänker *et al.*, (2002) qui mentionnent l'existence de colloïdes de type Fe-As-Pb dans des eaux de drainage prélevées sur une ancienne mine de plomb-zinc-argent, située en Allemagne.

5.3.6. Influence des bactéries

La mobilité des métaux tels que le plomb va être limitée du fait de leur adsorption à l'interface solide/liquide. Les exopolymères bactériens présents naturellement dans les eaux souterraines vont jouer un rôle de transport des métaux dans la phase liquide. (ill. 30).

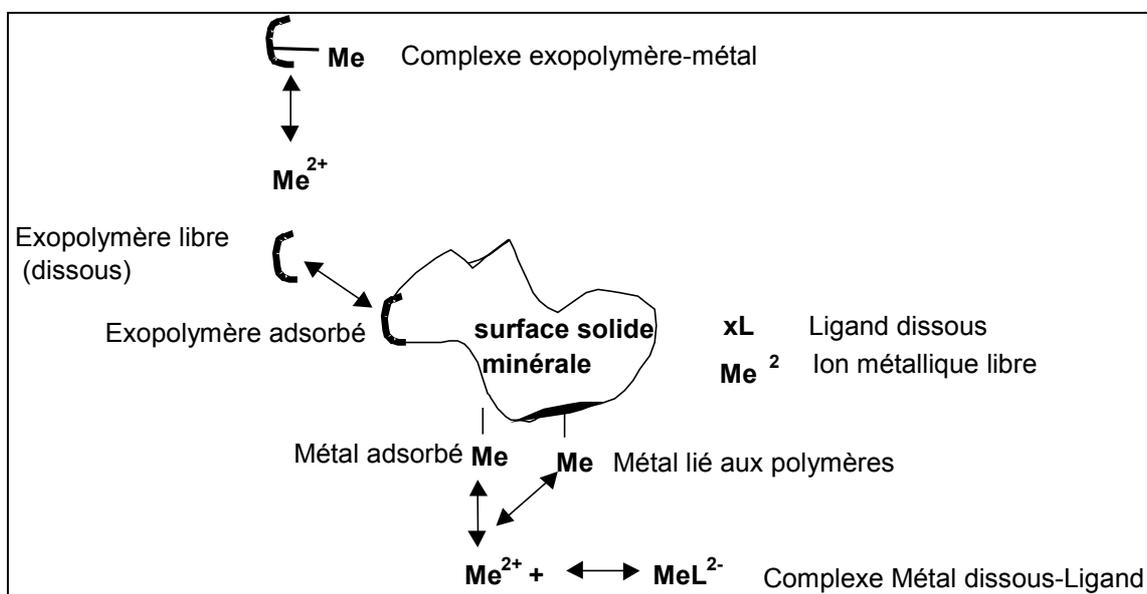


Illustration 30 - Schéma des réactions entre le métal et une surface minérale et la présence d'exopolymères bactériens (d'après Chen *et al.*, 1995).

Les bactéries vont augmenter le lessivage des métaux et la dissolution des minéraux en sécrétant des molécules organiques qui vont chélater les cations métalliques en solution (Fein *et al.*, 1999). Ainsi, une étude visant à évaluer la capacité de polymères extracellulaires bactériens à libérer les métaux d'un sol anciennement contaminé a permis de montrer que la présence de 200 mg L^{-1} de polymères bactériens extracellulaires augmentait le relargage à court terme du cuivre et du plomb d'un facteur de 2 à 4 (Jensen-Spaulling *et al.*, 2004).

La pyromorphite [$Pb_5(PO_4)_3Cl$] est solubilisée par un champignon microscopique, *Aspergillus niger* (Sayer *et al.*, 1999). Cette souche fongique productrice d'acides organiques va transformer la pyromorphite en oxalate de Pb hydraté.

Dans des sédiments, de nombreuses bactéries appartenant aux genres *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium* et *Aeromonas* peuvent former du tétraméthyle de plomb à partir de nitrate de plomb ou bien d'acétate de plomb triméthylé (Hugues et Poole, 1989).

5.3.7. Autres facteurs susceptibles d'influencer la mobilité du plomb

Hormis les principaux paramètres chimiques exposés ci-dessus, il existe d'autres variables de nature non chimique et qui sont aussi susceptibles d'accentuer les risques de mobilité du plomb. C'est notamment le cas pour :

- la distance entre les eaux de surface et les eaux souterraines par rapport à la source de pollution ;
- la pluviométrie, l'étendue du couvert végétal, la pente et la perméabilité du sol ;
- l'intensité et la direction des vents.

a) Éloignement des eaux de surface et profondeur de la nappe

La position des eaux de surface et des eaux souterraines par rapport à la zone contaminée en plomb est considérée comme un facteur important pour le transfert de la pollution. Ainsi, une nappe peu profonde et des eaux de surface situées à proximité immédiate de la source de contamination vont augmenter significativement les risques de mobilité et de transport du plomb.

b) La pluviométrie, le couvert végétal, la pente et la perméabilité du sol

Une forte pluviométrie augmente le temps de contact du plomb avec l'eau. Elle accroît ainsi les risques de contamination lors d'un transport par ruissellement des particules minérales ou organiques porteuses de plomb. Ce ruissellement sera, par ailleurs, d'autant plus important que le sol est peu perméable et présente une pente importante.

Un couvert végétal dense va, quant à lui, limiter le ruissellement et va libérer de fortes quantités de matière organique au niveau du sol, favorisant les processus d'adsorption. Ce type de contexte va donc plutôt être favorable à une faible mobilité du plomb.

Des sols peu perméables vont induire de faibles vitesses de circulation d'eau et donc des temps de résidence dans le sol importants. Ce dernier point va favoriser l'adsorption du plomb au niveau de la fraction argileuse qui est généralement abondante dans ce type de sol. Ceci va aboutir à une très faible mobilité du plomb. À l'inverse, un sol perméable et pauvre en argile et/ou en matière organique (ex : sol sableux) va être plutôt favorable à la mobilité du plomb et au transport sur de grandes distances (Sever, 1993).

c) Le transport aérien : l'intensité et la direction des vents

De grandes quantités de plomb sont susceptibles de parvenir dans l'atmosphère, notamment à la suite de processus de combustion. Les particules de plomb en

suspension dans l'air ont tendance à se déposer principalement à proximité des zones d'émission. Ces dépôts sont la plupart du temps contrôlés par les directions principales des vents (Burkitt *et al.*, 1972 ; Little et Martin, 1972 ; Bornstein et Bolter, 1991). Toutefois, en fonction de la vitesse et de la direction des vents, des précipitations et de l'humidité ambiante, les dérivés du plomb peuvent parfois être transportés sur de longues distances.

6. Les techniques de dépollution des sols et des eaux

6.1. GÉNÉRALITÉS

Les traitements pour éliminer les métaux dans les sols et les eaux sont essentiellement physico-chimiques (EPA, 1990). Selon les procédés, la mise en œuvre sera différente. Elle pourra être :

- *in situ* : sans excavation du sol, la pollution est traitée en place ;
- *ex situ* : le sol est excavé pour être ensuite traité soit sur le site, soit hors du site.

Il existe de nombreux procédés de traitement des sols pollués par les métaux (voir la base A.S.T.R.E.S. (2004) pour un descriptif général de ces méthodes www.polessp.org), mais leurs faisabilités techniques et économiques sont très variables et peu d'entre eux sont réellement appliqués.

Sont présentés dans ce chapitre, les traitements ayant fait leur preuve en France ou à l'étranger, ainsi que les procédés fréquemment cités dans la littérature, même si leur degré d'application demeure restreint. Pour chaque procédé, les avantages et limites sont présentés. Des éléments de coûts sont donnés quand ils sont disponibles dans la littérature et/ou crédibles.

6.2. LES TRAITEMENTS ASSOCIÉS À L'ÉLIMINATION DU PLOMB DANS LES EAUX

Les sociétés distributrices d'eau rivalisent d'idées pour assurer une eau aux normes à leur clientèle. Le premier pas consiste au remplacement systématique des canalisations et des soudures au plomb pour la partie du réseau dont elles ont la charge mais, il faut savoir que c'est dans la partie privative du réseau de distribution que sont présentes le plus souvent les canalisations et des soudures au plomb. Aussi, certaines sociétés proposent des cartouches filtrantes à mettre en place sur le robinet du particulier.

Le traitement peut également viser à traiter l'eau en amont des canalisations afin d'en diminuer l'agressivité vis-à-vis du plomb. Parmi les traitements envisageables, l'on peut citer :

- la neutralisation ou la reminéralisation sur les eaux « douces » ;
- la décarbonatation ou la nanofiltration sur les eaux « dures ».

Certaines techniques consistent à favoriser la formation d'une couche protectrice à l'intérieur des canalisations à partir de la formation d'un sel de plomb stable par l'ajout d'un produit filmogène à base de phosphate.

Si ces différentes techniques permettent d'assurer une eau à moins de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de plomb, les experts doutent néanmoins actuellement de la capacité à descendre à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Leroy, 2003).

Des revues de presse sur le plomb dans l'eau de consommation peuvent être consultées à l'adresse internet suivante :

<http://www.waternunc.com/fr/DossiersWsomr.htm#plo>

Lire également le dossier « comment respecter les nouvelles valeurs paramétriques du plomb » dans le numéro 1, année 2001 de la revue Techniques Sciences Méthodes (TSM).

6.3. LE TRAITEMENT DU PLOMB DANS LES EFFLUENTS ET LES EAUX SOUTERRAINES

6.3.1. Stabilisation à la chaux

Les effluents miniers sont généralement riches en fer, sulfates et présentent un pH neutre à acide (généralement inférieur à 7, voire très bas en cas de drainage minier acide). Les éléments polluants associés sont, selon la nature de la mine, et parmi les plus courants, le zinc, le cadmium, l'arsenic, le mercure et le plomb ne constitue qu'un élément parmi d'autres, même pour les mines à dominante plombifère.

Un des moyens, très fréquemment adopté pour le traitement de ces effluents, consiste à relever le pH de l'effluent par un ajout de chaux (ou parfois simplement par un ajout de carbonate de calcium, si le pH de l'effluent est plus élevé et/ou le pH à atteindre plus bas (pH de la chaux à l'équilibre en solution : 12,6 ; du carbonate de calcium : 8,2). Un précipité dit de « boues d'hydroxydes » est obtenu. Il piège par coprécipitation et/ou sorption une forte partie des métaux et métalloïdes indésirables initialement présents en solution. Ces boues constituent des déchets à gérer également.

Le coût de cette filière dépendra du volume d'effluent à traiter (le m^3 traité d'un effluent de petit débit sera plus cher que celui d'un effluent de gros débit) ainsi que du soin apporté à la mise en contact entre l'effluent et la chaux, à la séparation du précipité d'hydroxydes et de l'effluent clarifié (bassin de décantation vs filtre presse) ainsi qu'à la gestion des boues d'hydroxydes ainsi générées (stockage sur site, plus ou moins contrôlé versus mise en décharge de stockage de classe I + transport ...). L'ordre de grandeur d'un coût de fonctionnement est de $0,5 \text{ € m}^{-3}$ d'effluent traité.

6.3.2. La rhizofiltration

Cette technique est une application de la phytoremédiation (cf. chapitre sur les sols § 6.6) elle se base sur la caractéristique de certaines racines de plantes à adsorber, absorber et/ou précipiter des **éléments toxiques présents en solution** (Dushenkov *et al.*, 1995 ; éléments testés Pb, Cu, Zn, Ni, Sr, Cd, U (VI), Mn, Cr (VI)). L'eau contaminée ou l'effluent est mis en contact avec les racines comme le montre l'illustration 31 : l'eau polluée circule par gravité dans un bassin étanche au sein d'un milieu poreux où sont implantées les racines. Au bout d'une certaine période, les plantes sont récoltées et évacuées.

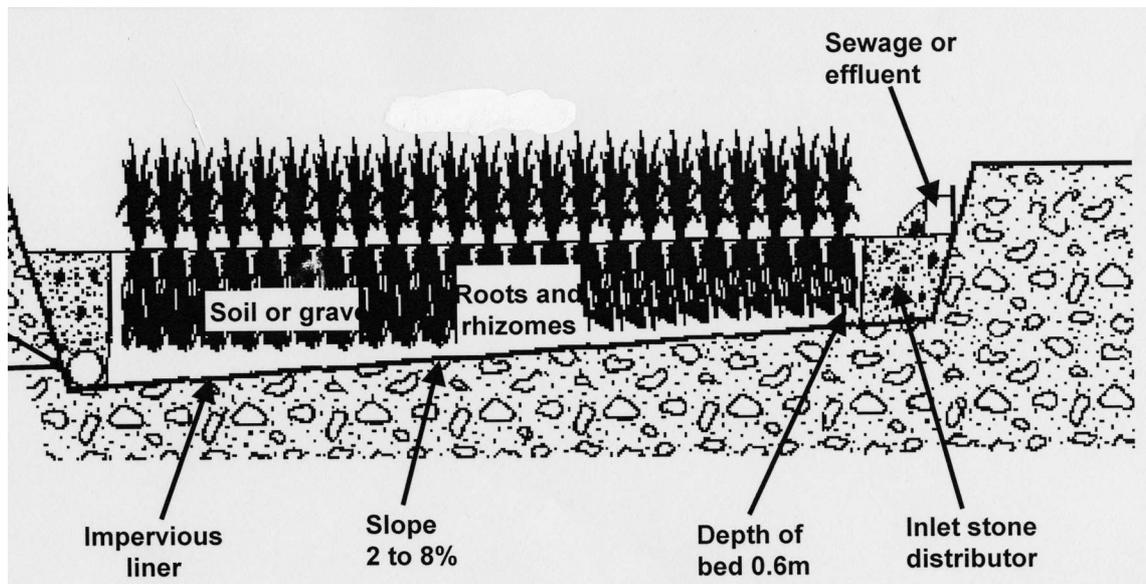


Illustration 31 - Exemple d'un bassin de traitement par rhizofiltration (extrait de Bewley, 2003).

Cette technique, encore au **stade du développement**, serait adaptée particulièrement à la problématique de grandes quantités d'eau nécessitant un léger abaissement des teneurs.

Qu *et al.*, (2003) montrent lors d'essai de laboratoire, que certaines espèces végétales peuvent tolérer des teneurs en Pb en solution jusqu'à 200 mg L^{-1} (Pb apporté sous forme nitraté, PbNO_3) sans impact sur leurs croissances. Piedchalak *et al.*, (2002) ont étudié des espèces qui accumulent préférentiellement le plomb dans les racines pour limiter les risques d'intoxication par la consommation des parties aériennes.

Un ordre de grandeur de coût de $0,5$ à $1,5 \text{ € m}^{-3}$ a été établi (Cooney, 1996) à partir d'un exemple de rhizofiltration (par des tournesols) d'eau contaminée par des radioéléments (^{137}Cs , ^{90}Sr).

6.3.3. Les barrières perméables réactives

Les Barrières Perméables Réactives (BPR) font partie des techniques « passives » de décontamination des eaux souterraines. Elles consistent en une sorte de mur poreux placé perpendiculairement au flux de polluants et rempli de matériaux réactifs qui piègent ou transforment les polluants au passage. C'est un moyen de traitement *in-situ* des eaux souterraines contaminées (ill. 32).

Pour le plomb, cette technique n'est pas appliquée à proprement parler à des « eaux souterraines » mais plutôt à des panaches de solutions concentrées dues à la présence de fuite de déchets (exemple, solution acide issue de l'oxydation de résidus miniers).

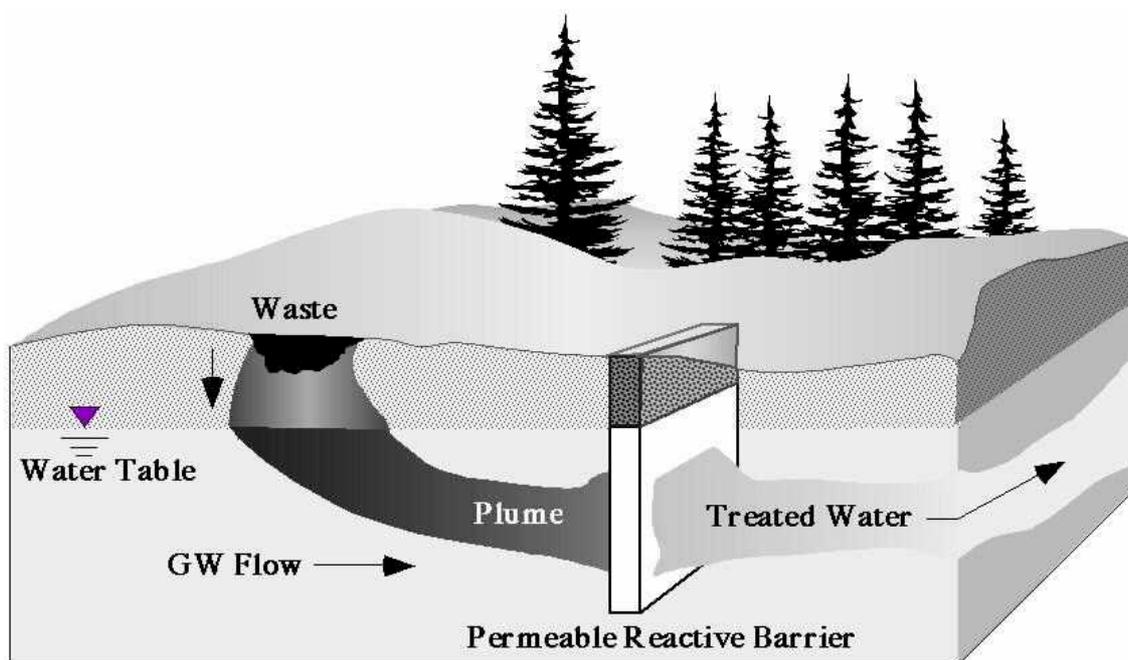


Illustration 32 - Principe des barrières perméables réactives (extrait de EPA 1998).

Les travaux de Wright *et al.*, (2004) ont ainsi démontré la possibilité de réduire très significativement des teneurs en Pb, Cd et Zn après le passage au travers d'une barrière perméable contenant de l'apatite (le plomb présent à plus de $1\ 000\ \mu\text{g L}^{-1}$, avant la barrière perméable réactive, est à quelques $\mu\text{g L}^{-1}$, juste après).

6.4. TRAITEMENT DU PLOMB DANS LES SOLS PAR DES TECHNIQUES DE TRIS PHYSIQUES OU PHYSICO-CHIMIQUES

Ce paragraphe sur les tris physiques et physico-chimiques est largement inspiré du rapport BRGM/RP-52065-FR de Clozel *et al.*, (2002) – Traitabilité par des méthodes physiques, chimiques et biologiques des sols contaminés.

L'objectif des traitements par tri est de réduire la masse de matériaux contaminés en séparant les particules contaminantes des particules « propres ». Cela permet, à partir du sol initial, d'obtenir deux matériaux distincts (ill. 33) :

- d'un côté, un produit correspondant à une part importante des solides du sol, ne contenant plus qu'une infime proportion des contaminants présents au départ, avec une teneur permettant de banaliser/valoriser ces matériaux ;
- d'un autre côté, un résidu, de volume réduit, renfermant la quasi-totalité des polluants. Le confinement ou l'inertage ne porte alors que sur cette fraction résiduelle, d'où une réduction importante des coûts.

Les procédés par tri physique ou physico-chimique ont pour cible les contaminations liées aux constituants solides du sol.

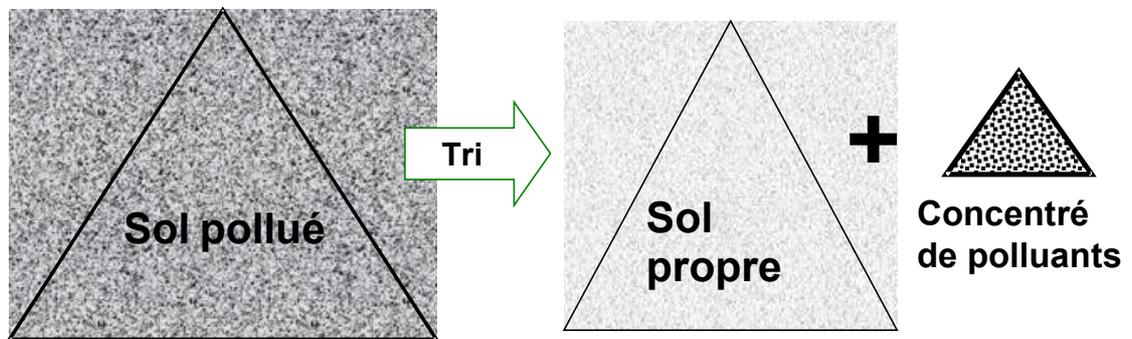


Illustration 33 - Représentation schématique du principe de traitement par tri.

Les procédés de traitement par tri physique ou physico-chimique combinent plusieurs des techniques suivantes :

- les séparations granulométriques (par trommel, crible, hydrocyclone, etc.) ;
- les séparations gravimétriques (par spirale, table à secousse, etc.) ;
- les séparations magnétiques (basse intensité, haute intensité, etc.) ;
- la flottation (séparation utilisant les différences de propriétés de surface - hydrophobie- entre constituants du sol).

En raison de l'utilisation d'un fluide porteur (l'eau, le plus souvent), cette technique de tris physiques est souvent appelé « lavage de sol » d'après le terme anglais « soil washing ». Il convient pourtant de le distinguer du lavage chimique qui consiste à extraire le ou les polluants par dissolution ou désorption de la phase qui le ou les porte(nt) au moyen d'un réactif ou agent d'extraction approprié qui mobilise le contaminant sans le détruire ou dans certains cas en le transformant par réaction chimique. Ce procédé de lavage chimique est présenté plus loin (voir § 6.5).

6.4.1. Avantages et limites de cette technique

Une des **principales limites** de cette technique est qu'elle **ne peut être appliquée avec succès sur des sols trop fins**.

Il est en effet difficile techniquement de réaliser des opérations de tri granulométriques sur des particules de sols de taille inférieure à 40 µm. Les opérations de tri utilisant d'autres caractéristiques (densité, susceptibilité magnétique, hydrophobie, etc.) sont également beaucoup moins performantes sur des particules de cette finesse.

Toutefois, le plus souvent, les fines ont des teneurs en contaminants plus élevées que les autres fractions granulométriques. Il est alors important pour les procédés de séparer les fines des autres fractions plus grenues. Si la proportion de fines dans le sol s'avère trop importante, il y aura donc une proportion de matériau décontaminé insuffisante pour que le procédé présente un intérêt économique. Economiquement parlant, les Néerlandais, les Canadiens et les Américains qui pratiquent fréquemment ces techniques estiment qu'**un sol sera difficilement traitable à un coût acceptable s'il contient plus de 30 à 40 % pondéral de particules de diamètre inférieur à 63 µm**.

Cet exemple est, bien sûr, à pondérer en fonction des contraintes économiques liées au site et au contexte de la dépollution envisagée.

L'**avantage** majeur de cette technique est qu'elle permet **d'éliminer concrètement les phases porteuses de la pollution** et n'entraîne pas une gestion démesurée d'effluents. De plus, elle présente l'avantage d'être généralement **efficace sur les pollutions plurielles (exemple pluri-métallique) ou mixtes (métal-organique)**.

Issue de la minéralurgie, c'est une **technique bien rôdée** dont les rendements espérés peuvent être évalués avec pertinence lors de phases préliminaires de caractérisation et des tests paramétriques en laboratoire et à l'échelle pilote.

6.4.2. Exemple de site traité en France

Il n'existe pas à notre connaissance de sociétés françaises qui réalisent ce type de traitement mais des sociétés étrangères (essentiellement belges ou néerlandaises) peuvent intervenir sur le territoire français. Cela a été le cas sur le site d'une **ancienne fonderie de plomb** localisée à Belin-Beliet (Gironde) où la société ECOTECHNIEK a réalisé, début 2000, un traitement par tri physico-chimique, au moyen d'une unité mobile.

L'unité mobile effectuait des séparations physiques par trommel (pour démotter le sol), crible (sorte de grand tamis), hydrocyclones (pour une séparation granulométrique hydrodynamique des particules du sol) et spirales (séparation densimétrique hydrodynamique).

L'exploitation de cette unité a été mise à l'arrêt puis repliée en mars 2000 pour « incapacité technologique d'atteindre les objectifs de dépollution prescrits ».

Actuellement la société et le donneur d'ordre sont engagés dans une démarche judiciaire. La société met en cause la représentativité des échantillons à partir desquels elle a évalué la faisabilité du traitement de dépollution. Le donneur d'ordre, de son côté, considère que la société l'a trompé sur sa capacité technique à effectuer les travaux.

Au final, les terres polluées ont été excavées et éliminées en décharge.

6.4.3. Études de cas à l'étranger

Elle est largement appliquée aux Pays-Bas pour le traitement des sédiments car elle présente l'avantage d'être bien adaptée aux pollutions polymétalliques (ce qui est souvent le cas des sédiments).

Aux Etats-Unis, cette technique a été employée avec succès pour des sites de recyclage de batteries, d'anciennes zones de tirs, ainsi que des décharges sauvages (Pb, PCB, HAP). Le principe du traitement repose essentiellement sur une séparation des particules denses (plus d'autres séparations basées sur d'autres propriétés physiques comme la taille des particules, les propriétés magnétiques). Dans certains cas, certaines fractions du sol peuvent faire l'objet d'un lavage acide complémentaire (cf. § 6.5).

Quelques exemples de teneurs en plomb avant/après traitement sont présentés dans l'illustration 34 (NB : il n'y a pas d'indication concernant le volume de sol traité par rapport au volume de sol initial).

Gamme de teneurs initiales (mg kg ⁻¹)	Gamme de teneurs après traitement (mg kg ⁻¹)
25 à 45 000	25 à 4 500
1 200 à 2 500	250 à 1 000
500 à 2 000	50
1 000 à 127 000	1 000 à 5 400
1 900	220
200 à 500	25 à 75

Illustration 34 - Exemple de réduction de teneur en plomb obtenu après tri physico-chimique (une étape de lavage acide est parfois incluse) - EPA Annual Status Report Remediation Database.

Selon l'ampleur de l'activité à mener en terme de volume à traiter et de complexité des étapes de traitements, la station de traitement sera fixe ou mobile (ill. 34). Le coût du traitement (traitement des effluents inclus) est estimé entre 50 et 200 € t⁻¹. Ce coût n'inclut pas l'excavation (compter 20 € t⁻¹) ni le stockage des résidus tels que les particules polluées ou les déchets métalliques (ce poste peut se révéler très coûteux selon la nature du site de stockage).



Illustration 35 - Exemple de deux unités de traitement de sol, l'une fixe, l'autre mobile (photos extraites du site ART Engineering, LLC).

6.5. LAVAGE CHIMIQUE DE SOL CONTAMINÉ AU PLOMB

Le lavage chimique consiste à extraire le plomb par dissolution ou désorption de la phase qui le porte au moyen d'un réactif ou agent d'extraction approprié qui mobilise le contaminant. Les agents d'extraction utilisés dans des opérations de dépollution du plomb (ou en cours d'évaluation) sont assez variés (acides, agents complexants, effluents organiques...) (état de l'art pour les métaux dans Peters, 1999) et sont sélectionnés selon la nature du sol et de la pollution (ill. 35).

Le sol et l'agent d'extraction sont mis en contact soit par percolation (lessivage en tas, en stalle, en colonne, pour du traitement de sol excavé ; lessivage *in situ* -soil flushing- pour du traitement de sol en place – pas de cas connu pour le plomb), soit par agitation (réacteur agité).

À l'issue du lavage chimique, deux phases, l'une solide constituée de la grande majorité du sol, l'autre liquide constituée de l'agent d'extraction et des éléments (le polluant et souvent d'autres éléments) qu'il a mobilisés, sont ensuite séparées par drainage du sol (cas du lessivage en tas, etc.) ou par des méthodes usuelles de séparation solide-liquide : décantation, filtration, centrifugation,... La phase liquide, qui contient les contaminants extraits, fait généralement l'objet d'un traitement d'épuration.

6.5.1. Avantages et limites de cette technique

Peters (1999) dans sa synthèse bibliographique, montre qu'il n'existe pas un extractant universel, l'extraction étant dépendante des propriétés de l'extractant et également des **formes sous lesquelles le métal est présent dans le sol.**

Cette technique ne peut être appliquée sur un sol trop fin ; en effet, les particules fines (sauf si elles ont été séparées préalablement par un tri physique) en raison de leur importante surface spécifique, sont grandes consommatrices de produit extractant et surtout limitent les capacités de séparation solide-liquide ultérieures.

6.5.2. Cas d'étude expérimentale en France

En France, seuls des essais en laboratoire ont été réalisés sur des sols pollués au plomb (entre autres éléments). Il semblerait que les agents chélatants comme EDTA soient les plus performants à extraire le plomb, malgré la diversité des phases porteuses dans les sols étudiés (Clozel *et al.*, 2002 ; Kedziorek *et al.*, 1998 ; Kedziorek et Bourg, 2000).

6.5.3. Exemple de sites traités à l'étranger

Les sites pollués au plomb, traités par lavage chimique (exemples américains), ont tous été l'objet de lavage acide (acide acétique, acide faible aux propriétés chélatantes ; acide chlorhydrique).

Quelques exemples de teneurs en plomb avant/après traitement sont présentés dans l'illustration 36 (NB : il n'y a pas d'indication concernant le volume de sol traité par rapport au volume de sol initial).

Gamme de teneurs initiales (mg kg ⁻¹)	Gamme de teneurs après traitement (mg kg ⁻¹)
3 000 à 6 000	50 à 300
1 000 à 10 000	50 à 5 000
1 000 à 6 000	50 à 300

Illustration 36 - Exemple de réduction de teneur en plomb obtenu après lavage acide - EPA Annual Status Report Remediation Database.

Le coût du traitement (traitement et recyclage des effluents inclus) est estimé entre 120 et 250 € par tonne. Ce coût n'inclus pas l'excavation (compter 20 € t⁻¹), ni surtout le stockage des résidus de traitement des effluents (ce poste peut se révéler très onéreux selon la nature du site de stockage).

6.6. TRAITEMENT DU PLOMB DANS LES SOLS PAR PHYTOREMÉDIATION

Parmi les techniques susceptibles d'être appliquées au traitement des sols pollués par le plomb, il convient de citer les très nombreux travaux en cours dans le domaine de la phytoremédiation.

Sous le terme général de phytoremédiation se distinguent différents mécanismes entraînant **une amélioration du milieu par l'usage de plantes**, les principaux sont représentés sur l'illustration 37.

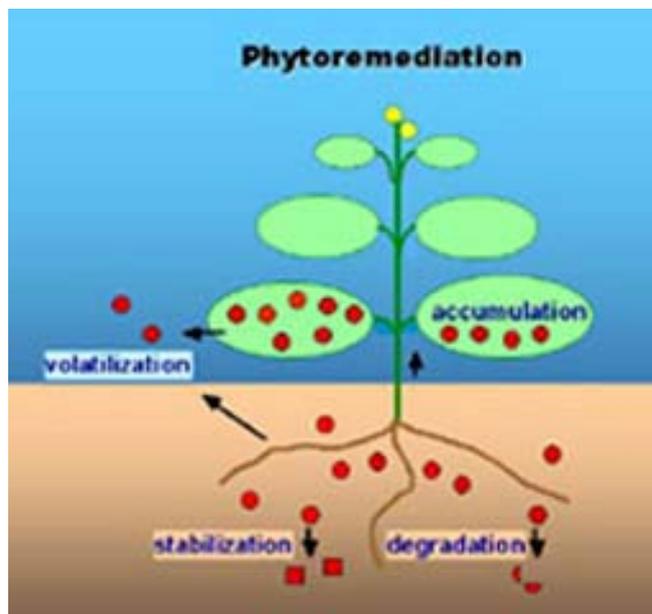


Illustration 37 - Représentation schématique des principaux mécanismes de la phytoremédiation.

La phytoextraction : utilisation de plantes pour éliminer les contaminants d'un sol du fait de leurs absorption dans les racines ou les parties supérieures de la plante (plantes qui sont ensuite éliminées du sol). Cette technique se base sur la capacité de certaines plantes vasculaires à intégrer dans leur métabolisme des polluants présents dans le sol (plantes accumulatrices). Il existe des plantes accumulatrices voire hyperaccumulatrices de Cd, Zn, Co, Cu, Pb, Ni, Se, Mn, U (voire Hg, As et Cr).

Est considérée comme hyperaccumulatrice, une plante dans laquelle une teneur d'au moins X mg kg⁻¹ (par rapport à la matière sèche) d'un métal a été mesurée dans les

parties aériennes, pour au moins un spécimen poussant dans son habitat naturel. Par exemple, pour le cuivre, la concentration seuil (X) est de 1 000 mg kg⁻¹, alors qu'elle est plutôt aux alentours de 10 000 mg kg⁻¹ pour le zinc et le manganèse du fait de la présence plus forte de ces éléments dans les sols. A l'inverse, une plante est considérée comme hyperaccumulatrice en cadmium à partir de seulement 100 mg kg⁻¹ de Cd. Il n'existe pas de plante hyperaccumulatrice du plomb.

La phytostabilisation : utilisation des plantes pour éviter la mobilisation (et le lessivage) des polluants présents dans le sol pollué. Cette technique est basée sur les conditions physico-chimiques que génèrent les racines des plantes dans le sol pour contribuer à stabiliser des polluants. Il peut être également mis sous ce terme, la capacité de certaines plantes plus résistantes aux polluants que d'autres à se développer sur des sols usuellement stériles, favorisant par le développement de leurs racines et leur couvert végétal une stabilisation physique du sol qui limite l'entraînement superficiel de sol pollué.

Enfin pour mémoire, la phytostimulation (ou phytodégradation) est l'utilisation de certaines plantes pour stimuler la dégradation microbienne naturelle et s'applique uniquement aux polluants organiques.

Un document de Dubourguier *et al.*, (2001) fait une synthèse sur le phytomanagement.

6.6.1. Avantages et limites de la phytostabilisation

Cette technique n'est pas à proprement parler une technique de remédiation, mais plutôt une technique de maintien en place du polluant, par l'action des plantes. Elle peut être considérée comme une solution d'attente. Contrairement à la phytoextraction, les plantes doivent stabiliser le polluant dans le sol et celui-ci ne doit pas s'accumuler dans sa biomasse. Elle se limite à la profondeur d'accès des racines.

a) Étude de cas en France

Les rares essais de phytostabilisation en France sont également accompagnés d'ajout d'amendement et les effets liés à la plante sont donc combinés à ceux de l'amendement. Ces essais sont présentés dans le chapitre 6.8.

b) Étude de cas à l'étranger

Des essais sur des sols ont été réalisés en Angleterre (Salt *et al.*, 1995) et deux variétés d'herbes sont commercialisées pour la phytostabilisation du plomb, selon le type de sol, plutôt acide ou basique (sol calcaire) :

- Agrosis tenuis, cv Coginan pour les sites acides ;
- Festuca rubra, cv Merlin pour les sites calcaires.

6.6.2. Avantages et limites de la phytoextraction

Longtemps considéré comme un élément non susceptible d'être accumulé dans les plantes, les travaux récents tendent à montrer que le plomb peut, en fait, entrer dans le système vasculaire des plantes sous réserve qu'il soit sous une forme biodisponible. Or dans le sol, le plomb est généralement sorbé ou précipité sous des formes peu solubles et est donc peu biodisponible.

Des travaux sont actuellement en cours qui visent à augmenter la solubilité du plomb dans le sol pour qu'il pénètre plus aisément dans le système vasculaire par l'application d'un agent chélatant comme l'EDTA (EDGA, DTPA, acide citrique...). Sous l'effet de l'ajout de ce composé organique, le plomb « se détache » de certaines particules du sol et forme alors un complexe soluble et stable qui peut être intégré par la plante. Dans cette hypothèse d'ajout de chélatant, il convient de prévoir un système pour contenir le lessivage du plomb et éviter en particulier son transfert vers la nappe. Par ailleurs, il semblerait que l'intégration facilitée du plomb dans la plante tende à réduire la production de biomasse (Römken *et al.*, 2003).

En termes de mise en œuvre, c'est une technique présentée comme peu coûteuse, qui nécessite :

- de garantir l'inaccessibilité du site aux animaux pour éviter des empoisonnements et risques de contamination de la chaîne alimentaire ;
- de semer et récolter les plantes accumulatrices (pour éviter un retour à la terre).

Mais c'est une technique longue, car :

- les plantes hyperaccumulatrices sont souvent des plantes de faible biomasse, dont leur rendement d'extraction est faible (Blaylock *et al.*, 1997) : estimation de 5 à 20 ans pour dépolluer un sol (selon la plante sélectionnée, la teneur initiale, le nombre de fauche par an...) ;
- en raison de la profondeur de pénétration des racines, c'est une faible épaisseur de sol pollué qui peut être traitée.

Cette technique ne semble **pas applicable aux pollutions complexes** : les plantes sont hyperaccumulatrices à un seul élément à la fois, quand elles ne sont pas gênées par la présence des autres contaminants.

À terme, se pose également la question **du devenir des racines et des feuilles contenant les métaux**. Des solutions techniques sont envisagées et commencent à peine à être évaluées économiquement (Sas-Nowosielska *et al.*, 2004). Le coût de la phytoextraction risque en conséquence d'être revu à la hausse.

Enfin, tous les travaux s'accordent pour dire que la phytoextraction agit en **limitant la fraction biodisponible des métaux**, mais il existe relativement peu de recul pour évaluer si cette fraction biodisponible ne risque pas de se régénérer par un simple jeu des équilibres thermodynamiques au sein du sol.

La phytoextraction peut constituer une bonne méthode d'appoint pour finir d'abaisser les teneurs à l'issue de procédés visant à éliminer concrètement la source de pollution (comme les méthodes physico-chimiques décrites préalablement) ou pour être appliquée à des pollutions métalliques diffuses, de faible teneur. C'est d'ailleurs dans ces contextes que les uniques cas d'applications commerciales ont été réalisés jusqu'à présent aux États-Unis.

6.6.3. Cas d'études en France

Une étude pilote menée en partenariat par le bureau d'étude Tauw Environnement, l'Institut Supérieur d'Agriculture de Lille, l'Association Environnement et Développement Alternatif et MetalEurop (Deram *et al.*, 2002) a testé à l'échelle pilote (en plein champs) cette technique. La tolérance et la capacité phytoextractrices de 9 espèces végétales ont été testées sur un site moyennement pollué (200 mg Pb kg⁻¹; d'autres parcelles plus polluées ont été sélectionnées pour la suite de l'étude). La thermolyse a été retenue pour transformer la biomasse récoltée en un résidu carboné conservant les polluants métalliques et pouvant être recyclé en usine.

6.6.4. Cas d'étude à l'étranger

La société Edenspace (anciennement PhytoTech) a réalisé la décontamination, pour partie par phytoextraction, d'un site (Fort Dix, New Jersey, ancien site de fabrication de munition). Le sol est préalablement excavé et les fragments de plomb éliminés. Les 3 500 t de sol ont ensuite été placées dans une « phytocellule ». Les eaux de drainage sont récupérées et recyclées car la phytoextraction est réalisée grâce à l'ajout d'un agent chélatant (EDTA). La société annonce une diminution de 45 % de la teneur en plomb dans le sol (passage d'une teneur moyenne de 520 à 290 mg kg⁻¹ de plomb) avec environ 15 % du plomb récupéré (15 % des 45 %) dans les eaux de drainage. Le coût de cette opération *ex situ*, avec trois récoltes, a été estimé à 200 € t⁻¹ traitée.

D'autres essais ont été réalisés directement sur sol, toujours avec de l'EDTA. Ces essais souffrent d'un manque de suivi concernant le possible transfert de l'EDTA vers la nappe et/ou n'ont pas fait l'objet d'évaluation économique.

Pour élaborer ce paragraphe, les informations de différentes sources ont été recoupées (de la société Edenspace, des données du site <http://costperformance.org>, article de Henry (2000) et données du site <http://cfpub.epa.gov/asr/>).

6.7. TRAITEMENT DES SOLS PAR IMMOBILISATION/STABILISATION DU PLOMB, *IN SITU*

Le principe de cette technique, au contraire des techniques de tri ou de phytoextraction ne vise pas à éliminer le contaminant mais à en limiter les possibilités de transferts vers les végétaux au moyen d'apport de matériaux essentiellement minéraux qui immobilisent le contaminant, le rendant ainsi moins mobile et disponible dans le sol, et limitant ainsi le transfert vers les plantes et les eaux souterraines.

De nombreux amendements stabilisateurs du plomb ont été testés tels que le carbonate de calcium, les oxyhydroxydes de fer et/ou de manganèse (la birnessite, oxyde de manganèse, en particulier) voire même des sous-produits industriels (cas de la beringite, aluminosilicate modifié, issu de cendres volantes du brûlage de charbon). Le plus prometteur semble être l'ajout de phosphate au sol pollué en plomb. L'ajout de phosphate peut être réalisé à partir de phosphate soluble ou de phosphate de calcium.

Il en résulte la formation de pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) ou d'apatite ($Ca_5(PO_4)_3Cl,OH$) à plomb (où le plomb se substitue au calcium), ces phases minérales de faibles solubilités, limitent ainsi la biodisponibilité du plomb (Laperche *et al.*, 1996, 1997).

Le nombre de travaux sur cette possibilité de stabilisation est croissant et des expériences concrètes ont déjà été menées.

Deux limites sont à noter à cette application prometteuse :

Cette technique n'est pas une technique d'élimination définitive, **le plomb reste présent dans le sol mais son potentiel de transfert vers la plante est diminué**. Bien que sa biodisponibilité soit réduite sous cette forme, la consommation de poussières de sol par des animaux (lors du broutage par exemple) ou des enfants (dans les jardins) demeure une voie de transfert à considérer dans l'évaluation du risque (avec des nuances également selon la nature de la phase stabilisatrice du plomb, la pyromorphite est plus stable aux pH acides que l'hydroxylapatite à plomb). Cette technique pourrait être appliquée avec profit pour des cultures céréalières dont les parties utiles se développent à une distance significative du sol.

La deuxième limitation à cette technique est due à la possible **présence d'arsenic comme élément accompagnateur du plomb** (cas fréquent). Des travaux récents menés sur des échantillons de sites miniers ou d'anomalie géochimique ont montré l'importance du mécanisme de sorption de l'arsenic (sous forme arséniate, anionique) sur les oxyhydroxydes de fer (Juillot 1998, Savage *et al.*, 2000, Laperche *et al.*, 2003). Le phosphate [PO_4^{3-}] a une forte affinité pour les mêmes sites que les anions arséniate (essentiellement les oxyhydroxydes de fer de par leur charge positive à pH neutre et leur importante surface spécifique). Lors de cette réaction de compétition, l'arséniate peut être remis en solution, sans que des modifications de pH ou de conditions d'oxydoréduction significatives n'interviennent (Clozel *et al.*, 2002 ; Matera, 2001).

6.7.1. Cas d'étude expérimentale en France

Les études expérimentales (en pot) en France sont celles menées par l'INRA (Mench *et al.*, 1993, 1994), sur le site de Painboeuf contaminé au plomb (pollution monométallique), lié à la fabrication de plomb tétraéthyle ainsi que sur un site pollué par une fonderie (pollution polymétallique). Parmi les différents additifs étudiés, les oxydes de manganèse hydratés (hydrous manganese oxide - HMO) semblent présenter le meilleur potentiel de réduction du transfert du plomb vers les plantes. Des essais *in situ* sont actuellement en cours sur des sols de Mortagne du Nord avec ces mêmes amendements (Mench *et al.*, 2003) mais les résultats semblent décevants

vis-à-vis du plomb. Boisson *et al.*, (1999) confirment l'efficacité de l'hydroxyapatite à stabiliser les métaux (plomb, zinc, cuivre, cadmium) lors d'essais (en pot) réalisés sur du sol d'une ancienne fonderie de zinc, mais signalent l'augmentation du transfert de l'arsenic vers les plantes et les risques associés.

Des essais de long terme (jusqu'à 7 ans), *in situ*, sur des sols (1 site en France : Louis Fargue, pollué par des dépôts de boues de STEP) présentant des pollutions polymétalliques (Pb, As, Zn, Cd) confirment la difficulté d'obtenir une stabilisation satisfaisante pour tous ces éléments à la fois et les variations d'efficacité de stabilisation observées au cours du temps (Mench *et al.*, 2002).

Des essais (en pot et case lysimétrique) ont également été réalisés sur des sédiments épandus en masse sur du sol. Ces sédiments contaminés proviennent d'un canal à proximité d'une usine sidérurgique de minerais non ferreux et sont pollués en plomb, zinc, cadmium (Pb : 680 mg kg⁻¹ ; Cd : 123 mg kg⁻¹). Ces essais combinent à la fois le rôle phytostabilisateur de plantes résistantes aux teneurs élevées en métaux ainsi que l'ajout d'amendements pour limiter le transfert vers les plantes. Malgré la teneur relativement élevée en plomb, cet élément ne constitue pas un problème pour ce sédiment (pas de transfert vers la solution, ni vers les plantes). De plus, l'effet des amendements vis-à-vis de Cd et Zn est très différent entre les sédiments et les sols. Ceci souligne les différences pouvant exister entre ces matériaux -sols versus sédiments- pour ce qui concerne la disponibilité des polluants (Bert *et al.*, 2003).

6.7.2. Cas d'étude expérimentale à l'étranger

Les travaux de Basta et McGowen (2004) sur un site contaminé par des retombées atmosphériques autour d'un haut-fourneau (pollution polymétallique ; Pb 5150 mg kg⁻¹, Cd 1090 mg kg⁻¹, As 152 mg kg⁻¹ et près de 7 % de zinc !) ont démontré la capacité des apports phosphatés à stabiliser le plomb et dans une moindre mesure le cadmium et le zinc mais constatent une augmentation significative du relargage de l'arsenic.

Il n'existe pas d'évaluation technico-économique à l'heure actuelle pour ce procédé.

Par contre, l'étude pilote menée sur un ancien site de recyclage de batterie (teneur moyenne en plomb de 1,6 %) avec ajout d'acide phosphorique (dissolution de certaines phases et libération du plomb qui re-précipiterait d'autant mieux ensuite sous forme de phosphate de Pb) ou d'amendements phosphatés, confirme les potentialités pour le cas de pollution monométallique (Melamed *et al.*, 2003 ; Chen *et al.*, 2003).

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'évaluation technico-économique pour ce procédé, mais, en première approximation, le coût ne devrait pas être trop élevé. Il reste néanmoins à évaluer le comportement des phases stabilisées sur le long terme, en particulier à l'issue de plusieurs cycles de culture. En effet, dans le cas des stabilisations par phosphates, les acides organiques générés par la décomposition des végétaux pourraient, à terme, contrebalancer la stabilisation. En effet, Ma *et al.*, (1997) montrent bien que l'ajout de phosphate dans un sol pollué entraîne l'augmentation du plomb présent dans la fraction résiduelle lors d'extractions chimiques séquentielles (donc résistantes à une succession d'attaques chimiques, de force croissante) mais ils

montrent également que l'ajout de phosphate ne modifie aucunement les proportions de plomb extraites par EDTA en raison de la capacité de ce dernier à complexer le plomb (l'EDTA acide organique de synthèse simule de façon exacerbée le comportement d'acides organiques naturels).

6.8. LES PROCÉDÉS DE STABILISATION/SOLIDIFICATION

Cette technique consiste à ajouter aux terres polluées, un réactif ou un liant (du type chaux ou bitume, par exemple) de façon à fixer les polluants sur une matrice minérale et donc à éviter leur relargage dans le milieu naturel. Le mécanisme de fixation des polluants est soit mécanique, le liant enrobant les particules et limite mécaniquement les migrations de contaminants, et/ou soit physico-chimique (adsorption irréversible, précipitation,...).

Les terres ainsi stabilisées peuvent potentiellement faire l'objet d'une réutilisation mais généralement, elles sont stockées en Centre d'Enfouissement Technique (CET) où ce sont les sociétés gérant des centres d'enfouissement technique qui proposent leurs services pour stabiliser/solidifier elles-mêmes les matériaux préalablement au stockage.

6.8.1. Stabilisation *ex situ*

a) Cas d'étude en France (sur des sédiments)

Des essais de stabilisation à la chaux et/ou au ciment ont été réalisés sur des sédiments portuaires. Les éprouvettes intactes et après broyage ont été soumises à la lixiviation. Les résultats montrent un abaissement des teneurs en plomb lixiviés par rapport au sédiment initial et la formation d'aluminate de calcium, où le plomb se substitue au calcium, est suspecté. Ces matériaux pourraient faire l'objet d'une utilisation qui préserverait leur intégrité physique et/ou limiterait les contacts avec l'eau (Rey, 1999).

b) Sites à l'étranger

À l'étranger, c'est essentiellement aux USA qu'il est possible d'obtenir des informations sur ce procédé de remédiation. En particulier, il existe de nombreuses publications sur les essais de traitement réalisés dans les Superfund sites, c'est-à-dire les sites orphelins placés sous l'autorité de l'agence américaine pour la protection de l'environnement (USEPA) en raison d'un risque potentiel ou avéré pour la santé humaine où le plomb représente le contaminant le plus fréquemment rencontré dans ces sites (EPA, 1997).

Les sites ayant fait l'objet de ce type de traitement sont pour l'essentiel des sites de recyclage de batterie (jusqu'à des teneurs en plomb dans le sol de 42,4 % !), mais aussi des sites de fabrication d'acide sulfurique (bassin de lagunage acide avec plomb), d'anciens sites de fonderie (teneur en Pb > 18 000 mg kg⁻¹) ou des sols à

pollution complexe (décharge, site d'incinération de déchets industriels, à Pb, As, cyanures, toluène...).

Les sols ou boues pollués sont mélangés le plus souvent avec du ciment en proportion variable (10 à 30 % pondéral), parfois avec du phosphate ou des silicates liquides. Dans certains cas, cette stabilisation/solidification peut être réalisée *in situ* par injection dans les premiers centimètres de sol (cas des silicates liquides). Il y a plus ou moins solidification du matériau mais c'est la stabilisation chimique qui est recherchée. En effet, l'évaluation de l'efficacité du traitement est basée sur les résultats d'un test de lixiviation (TCLP) sur les matériaux stabilisés. TCLP : Toxicity Characteristics Leachate Procedure ; la teneur en plomb dans le lixiviat obtenu ne doit pas dépasser 5 mg L⁻¹. Méthodologie accessible sur <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>

Ces matériaux sont le plus souvent confinés sur le site selon des modalités très variables : simple apport de terre végétale, couverture de ciment ou d'asphalte, jusqu'au « RCRA capping ». RCRA-C Capping : site multicouche pour le stockage des déchets avec géopolymères à perméabilité déterminée, couche géologique à perméabilité déterminée, système de drainage, etc. un peu l'équivalent de nos sites de stockage de classe I. Le coût de ce genre de site de confinement est estimé entre 500 000 et 2,5 millions USD par hectare.

Pour des terres déjà excavées, le coût de la phase de stabilisation/solidification est de l'ordre de 100 € t⁻¹ hors mise en œuvre. Le coût de l'ensemble de l'opération dépendra du devenir des matériaux ainsi obtenus (mise en site de stockage).

6.9. AUTRES PROCÉDÉS, POUR MÉMOIRE

Ci-après sont présentés quelques procédés qui reviennent fréquemment dans la littérature, ils souffrent généralement d'un développement technique encore balbutiant et surtout d'absence de données économiques.

6.9.1. La biotransformation

L'utilisation de bactéries est proposée pour accélérer la transformation des formes organiques du plomb en formes inorganiques par oxydation bactérienne (Gallert C. et Winter J., 2002 et références incluses).

6.9.2. L'électrocinétique

Cette méthode peut être utilisée *in situ* ou *ex situ*, pour traiter des sols pollués. Elle est basée sur l'application d'un champ électrique de basse intensité, entre une anode et une cathode, qui passe à travers le milieu à décontaminer. Dans le principe, sous l'effet du champ électrique, le plomb sous forme ionique va, par électromigration, se déplacer vers l'électrode correspondante et cela même dans les milieux peu perméables et/ou très fins. Dans les faits, cette méthode est très sensible à l'hétérogénéité du sol (circulation préférentielle des lignes de courant) et pour cette

raison semble incompatible avec une application réelle *in situ*. De plus, la plupart des essais sont réalisés à partir de sols pollués artificiellement à partir de formes chlorurées ou nitrées, non représentatives des phases porteuses rencontrées dans les sols. Les rares essais réalisés sur de véritables sols, voire déchets (Fernandez *et al.*, 2002), montrent le **comportement réfractaire du plomb à cette technique**, sans doute en raison de la formation de $PbSO_4$, peu soluble en cours de procédé (Darmawan et Wada, 2002).

6.9.3. La vitrification *in situ*

Cette technique est une méthode de stabilisation *in situ* de sol contaminé. Elle consiste en l'application d'un très fort courant entre deux électrodes introduites dans le sol créant une chaleur telle que le sol fonde (les composés volatils sont récupérés par un système d'aspiration) et forme après refroidissement une masse vitreuse plus ou moins cristallisée qui est très peu lixiviable. Ce procédé entraîne une réduction de volume et, après refroidissement, de la terre est apportée pour remplir le trou généré par le traitement (EPA, 1991). Cette technique coûte chère (estimée entre 275 et 600 USD par tonne de sol traité en raison de l'énergie nécessaire à la fusion à T° élevée $> 1\ 600\ ^\circ C$, en raison également de la récupération et du traitement des gaz...) et il n'existe pas de cas concret sur des sols pollués au plomb.

6.10. LE CONFINEMENT

Un confinement sur place du sol pollué au plomb pourrait être envisagé sous réserve d'une évaluation détaillée des risques et après référence auprès des services compétents de l'Etat (DRIRE). D'une façon générale, ce confinement impliquera la création d'un fond imperméable (argiles ou géosynthétique bentonitique), d'un système de drainage et d'une couverture anti-intrusion. Il comprendra nécessairement une surveillance et la mise en œuvre d'une servitude.

Le guide ADEME (1999) « Procédés de confinement appliqués aux sites pollués » pourra être consulté avec profit.

C'est actuellement le cas le plus fréquemment appliqué aux États-Unis.

6.11. CONCLUSION ET ÉVALUATION DE LA FAISABILITÉ TECHNIQUE D'UNE DÉPOLLUTION DU PLOMB DANS LES SOLS

Un constat : en France, à notre connaissance, pour les sols, il n'y a jamais eu, jusqu'à présent, d'autres solutions appliquées que l'excavation et la mise en décharges des terres polluées ou le confinement des terres (à l'exception de la tentative infructueuse du site de Belin-Beliet, § 6.4.3). À l'étranger, les approches sont un peu plus imaginatives, même si l'enlèvement et/ou le confinement demeurent les solutions de dépollution les plus fréquemment rencontrées, en particulier pour les zones sensibles, telles que les zones résidentielles (cas aux États-Unis, EPA, 2003).

Pour toutes les techniques de dépollution, un certain nombre de paramètres conditionne fortement leur faisabilité technique et économique. La version « test » du guide ADEME (2003) « Traitabilité des sols pollués - Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » récapitule ces paramètres pour chaque technique et type de pollution. Nous ne citerons ci après que les plus généraux d'entre eux.

L'ADEME souhaite engager une phase de validation de la méthode présentée dans ce guide, par sa mise en œuvre dans le cadre d'opérations de dépollution les plus variées possibles. A l'issue de cette phase de validation, une nouvelle version de ce guide sera publiée. La diffusion de la version « test » est actuellement conditionnée par la participation du demandeur à cette phase de validation technique.

Le premier facteur d'évaluation sur la faisabilité technique et économique d'une technique de dépollution porte sur **la nature de la pollution incluant le plomb**. La faisabilité ne sera pas la même si le plomb constitue le polluant unique ou qu'il constitue un polluant parmi d'autres, à éliminer. Même si le plomb est le seul polluant à éliminer, la présence d'autres éléments peut limiter l'application d'une technique .

Le deuxième facteur d'évaluation porte sur **la teneur totale du/des polluant(s) motivant la dépollution du sol**. Ce facteur n'est pas en soit un paramètre de mise en œuvre technique mais il oriente sur les objectifs de dépollution que l'on peut raisonnablement attendre de la dépollution.

La notion même de rendement doit être prise avec précaution, en effet il est commun de voir l'évaluation de la performance d'une méthode de traitement, son rendement, par comparaison entre la teneur initiale et la teneur du sol après traitement. Cette donnée est bonne mais insuffisante, il convient également de connaître le volume final de sol « dépollué » après traitement.

Ainsi, un procédé de traitement X qui fait passer la teneur d'un polluant d'un sol de 100 à 20 mg kg⁻¹ (rendement d'extraction de 80 %) sur seulement 30 % du sol pourra être moins performant qu'un procédé de traitement Y qui fait passer la teneur du polluant du sol de 100 à 40 mg kg⁻¹ (rendement d'extraction de 60 %) sur 70 % du sol. La comparaison sera à effectuer en fonction des objectifs de la dépollution envisagée ainsi qu'en fonction des contraintes économiques.

Enfin, il convient d'insister sur le fait que toute prise de décision concernant le choix du traitement d'un sol pollué doit aussi se baser également sur une **connaissance précise de sa répartition spatiale (horizontale et verticale) sur le site** qui nécessite une importante phase d'échantillonnage.

Les principales techniques de dépollution des sols sont rassemblés dans l'illustration 38.

Technique	Principe	In ou ex-situ	Volume ou profondeur traité	Degré d'opérationnalité	Coûts € t ⁻¹ (hors excavation et stockage)
Tris physique ou physico-chimique	Réduire la masse de matériaux contaminés en séparant les particules contaminées des propres	Ex-situ	Pas de limite technique	Stade industriel	50 – 200
Lavage chimique	Extraction du Pb par dissolution ou désorption de la phase porteuse soit par lessivage en tas soit par agitation en réacteur	Ex-situ	Pas de limite technique	R&D (France) Démonstration (USA)	120 – 250
Phytoextraction	Utilisation des plantes pour extraire le Pb du sol (avec ou sans chélatant)	Ex ou In-situ	Limitée par la profondeur des racines	Démonstration	200 (ex-situ) faible ? (in-situ) mais 5 à 20 ans pour traiter un site
Phytostabilisation	Utilisation des plantes pour éviter la mobilisation du Pb dans le sol avec ou sans amendement stabilisateur	In-situ	Limitée par la profondeur des racines et/ou profondeur de l'apport d'amendement	Démonstration	pas d'élément de coût, mais <i>a priori</i> plutôt faible
Stabilisation / solidification	Ajout d'un réactif de façon à fixer le Pb sur une matrice minérale par enrobage, adsorption ou précipitation	Ex-situ	Pas de limite technique	R&D (France) Démonstration (USA)	~100

Illustration 38 – Résumé des principales techniques de dépollution des sols.

7. Sites pollués par du plomb

7.1. EXEMPLES DE SITES INDUSTRIELS POLLUÉS PAR DU PLOMB

Les sites et sols susceptibles d'être pollués par le plomb sont nombreux :

- D'une part, les sites ayant trait à la production des métaux non ferreux, de la phase d'activité minière, au traitement des minerais, jusqu'à la fusion pour extraire les métaux. Le plomb sera présent dans ces sites en tant qu'élément majeur ou accompagnateur, selon la nature des minerais et des procédés de traitements. Le plomb est alors fréquemment accompagné par d'autres éléments polluants comme l'arsenic, le mercure, le cadmium, le cuivre....
- D'autre part, les activités industrielles qui ont fait ou font appel au plomb dans leurs procédés, comme les cristalleries, le secteur de la céramique, la fabrication des accumulateurs. Le plomb peut alors constituer le polluant unique, mais là encore, il peut être associé à d'autres éléments indésirables (arsenic, antimoine...).

Enfin, le plomb sera encore présent, en bout de cycle de vie des produits et susceptible de générer une pollution comme dans les usines de recyclage des batteries, dans les décharges de déchets non contrôlées, ou dans les zones d'épandages des eaux usées.

La base de données, Basol (<http://Basol.environnement.gouv.fr>), qui récapitule les sites et sols pollués appelant une action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif, recense 578 sites pollués au plomb (sur un total de 3 751). Le plomb est présent dans ces sites selon des proportions très variées en termes de teneur et d'impact.

Les sites présentés ci-après se veulent parmi les plus représentatifs d'une pollution significative en plomb, mais il ne s'agit pas d'une liste exhaustive.

7.1.1. L'activité minière

L'activité minière va être à l'origine d'un ensemble de sources potentiellement à l'origine d'une pollution.

D'une part, les résidus solides de l'extraction :

- des stériles rocheux d'extraction généralement stockés en halde ;
- les résidus de traitement (terme minier de lavage) qui sont les rejets des opérations réalisés sur les matériaux extraits pour obtenir le minerai. Ces résidus contiennent encore généralement quelques pour cent des phases que l'on souhaitait concentrer, ainsi que d'autres phases indésirables dans le minerai et possiblement polluantes et parfois des produits qui ont été ajoutés pour réaliser le traitement (cyanures, réactifs

de flottation comme les xanthates...). Ces résidus sont stockés en haldes ou sous eau, dans des digues.

D'autre part, les modifications (conditions d'oxydoréduction, circulation d'air et d'eau) induites dans le sous-sol du fait de l'extraction (et de son arrêt) vont être également à l'origine de la production d'exhaure (effluents miniers) plus ou moins chargé en métaux selon la nature du gisement.

Ensuite, c'est sur le site de l'extraction ou hors site que les minerais sont employés. Cette étape est traitée dans les deux paragraphes qui suivent.

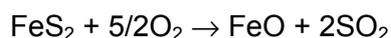
Pour ce qui concerne les zones d'extraction minière, l'exemple de l'audit environnemental de quatre mines à Pb, Zn (Ag) fermées ou abandonnées dans la région Midi-Pyrénées (Cottard *et al.*, 2002) montre que les aires de stockages des anciens rejets de laverie présentent un risque pour l'environnement à plusieurs titres ; ces dépôts en tas à pente raide, souvent encore nus, présentent des signes d'instabilité physique (glissement, érosion, envolement de particules et entraînement vers les sols et sédiments voisins avec risque de transport sur de longues distances) et chimiques (dissolution, acidification).

Les solutions de remédiation préconisées font appel le plus souvent à des technique de rétention des stocks (enrochement, grillage) et à la revégétalisation pour limiter les phénomènes d'érosion.

Pour les eaux qui sortent des mines ou des talus, un traitement physico-chimique visant à relever le pH est préconisé.

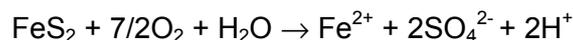
7.1.2. Site de grillage de sulfures

Le grillage de pyrite (sulfure de fer) a été utilisé pour obtenir de l'acide sulfurique selon la réaction suivante :

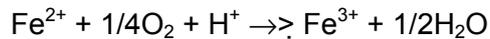


Ces pyrites contiennent fréquemment des impuretés comme le plomb (et autres métaux) sous la forme de sulfure de plomb (galène). Lors du grillage, le plomb s'oxyde en PbSO_4 . Cette forme est relativement peu soluble à pH neutre. Mais les cendres de pyrites (résidus du grillage) sont instables, susceptibles encore de s'oxyder lors de leur stockage (en particulier sous l'effet de bactéries comme *Thiobacillus ferrooxidans*) et vont être à l'origine d'une acidification du milieu ($\text{pH} < 3$).

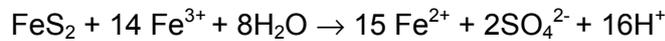
L'oxydation de la pyrite à l'acidification du milieu résulte d'un mécanisme mutiphase : Dans un premier temps, il y a oxydation de la pyrite :



Le fer ferreux ainsi généré va lui aussi s'oxyder :



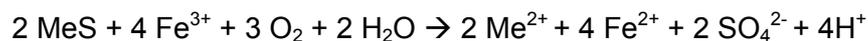
Le fer ferrique continu et accélère le mécanisme (ce mécanisme est fortement favorisé par l'activité bactérienne (par exemple par *Thiobacillus ferrooxidans*) :



Beaucoup d'ions H^+ sont libérés lors de ces réactions : le pH baisse. Dans ces conditions acides, les sulfates de plomb sont dissous et les eaux qui s'évacuent des stocks sont très riches en plomb (et autres métaux). A ce pH, le plomb est soluble et il peut migrer dans le sol, potentiellement jusqu'à la nappe. Des particules fines de cendres peuvent être emportées par le vent et contribuer à une pollution de surface des sols environnants.

Si ce sont d'autres sulfures qui ont été utilisés pour l'obtention d'acide sulfurique, comme les sulfures de plomb (PbS) ou de zinc (ZnS), le risque d'acidification et de lixiviation est plus faible, mais il demeure en raison de la présence systématique de fer soit en impureté dans les sulfures (Fe dans ZnS) ou en minéraux associés.

Ainsi dès que les sulfures de fer sont oxydés et libèrent du Fe^{3+} , l'oxydation des sulfures divalents (MeS , Me cation divalent) se produit selon la réaction suivante :



Les solutions de remédiation pour ce genre de sites sont quasi inexistantes une fois que l'acidification s'est enclenchée : ces cendres sont trop fines pour faire l'objet de traitements tri physico-chimiques ou de lavage et les conditions acides empêchent d'envisager la stabilisation ou autres techniques à des coûts raisonnables. L'excavation des terres et leur confinement est à envisager si le volume le permet.

Le site de Mortagne du Nord (59) est un site complexe qui a été occupé par une unité de métallurgie du zinc, ainsi qu'une unité de grillage de sulfures (production d'acide sulfurique) et sur une courte période, une unité de production de plomb. Dans notre présentation, le site a été retenu pour l'unité de grillage de pyrite, les aspects liés à l'activité métallurgique sont développés sur la base de l'exemple de Noyelles-Godault.

Les bâtiments ont été rasés et le site réaménagé lors d'une opération de réhabilitation paysagère, en 1989. La friche a été recouverte avec les débris de démolition. Une couche de 20 cm de terres calcaires a également été répartie sur l'ancienne usine de métallurgie du zinc et du plomb pour fixer les métaux. Des dépôts de boues de curage du canal de la Scarpe ont été déposés sur le site de production de l'ancienne usine de production d'acide sulfurique (Basol).

Les caractérisations chimiques et minéralogiques portant sur la nature des remblais ainsi qu'un suivi hydrochimique et hydrogéologique de la nappe superficielle qui les baignent, a permis d'identifier des zones plus sensibles d'un point de vue environnemental. Ainsi, Thiry *et al.*, (2002) identifient des remblais dits « actifs » qui se caractérisent par des teneurs plus élevées en métaux et en soufre (dont une partie

sous forme de sulfures), localisés principalement sur l'ancien site de production d'acide sulfurique.

Les eaux de la nappe superficielle qui baignent les remblais sont localement très acides et fortement chargées en métaux et c'est la distribution des sulfures qui explique les variations constatées dans la chimie des eaux. Les auteurs montrent que ces eaux très polluées se déversent directement dans les drains fluviaux qui bordent la friche.

L'aquifère profond (Sables d'Ostrincourt) est également atteint par la pollution mais dans une moindre mesure en raison d'un niveau d'alluvions argileuses qui agissent comme une barrière physique (peu perméable) et géochimique qui en raison de son caractère réduit, fixe les métaux.

Compte tenu des volumes de remblais concernés, Schmitt. *et al.*, (2002) concluent à l'impossibilité d'un traitement *ex-situ* et proposent, outre un traitement classique des eaux polluées qui se déversent vers les drains, la mise en place de barrières perméables réactives basées sur la neutralisation de l'acidité (cf. § 6.3.3).

Le site **Métaleurop de Noyelles-Godault** constituait, jusqu'à sa fermeture en 2002, le dernier site de production français de plomb de première fusion. Ce site assurait également une métallurgie de deuxième fusion (ou affinage) liée au recyclage des batteries.

L'usine a été depuis un siècle à l'origine de rejets considérables en plomb, cadmium et zinc qui ont entraîné une pollution des sols d'une ampleur singulière essentiellement par les retombées atmosphériques des cheminées, mais aussi suite à l'enlèvement de particules des stocks de minerais ou des terrils. Les sédiments du canal de la Deûle longeant l'usine sont également fortement pollués par ces retombées atmosphériques ainsi que par les rejets d'effluents.

Ce site, avec Umicore (Auby) (métallurgie du Zn essentiellement, à l'origine également d'une pollution plus localisée de plomb) a fait l'objet d'un nombre d'études sans précédent en France, pour une bonne part dans le cadre d'un Plan de Recherches Concertées (PRC) avec la région et les industriels concernés.

Les campagnes d'analyses de sols indiquent que les métaux lourds et, en particulier, **le plomb, restent localisés essentiellement dans les couches superficielles du sol (0-40 premiers centimètres)** (Sterckeman *et al.*, 1996, 2000 ; Ildefonse *et al.*, 1999). Ces auteurs montrent néanmoins que des différences de profondeur de pénétrations peuvent être observées en fonction de la nature du sol ou des cultures réalisées sur le sol. Ainsi certains sols loessiques peuvent présenter un signe de contamination en plomb à une profondeur supérieure à 80 cm (ill. 39). Cette contamination peut être encore plus profonde pour des éléments comme le cadmium. Denaix *et al.*, (2001) évoquent, pour le plomb, l'importance du transport colloïdale dans ces mouvements verticaux.

Des cartes d'isoconcentration en plomb (et en cadmium) ont été réalisées dès 1979 (Luttringer et De Cormis, 1979). De nombreux prélèvements ont été réalisés au cours des années, donnant lieu à de légères modifications de contour. Plus récemment,

Douay *et al.*, (2001) ont établi des cartes à partir de prélèvements réalisés uniquement dans des parcelles agricoles, entre 1994 et 2001, et ont traité les données par des méthodes d'interpolation spatiale.

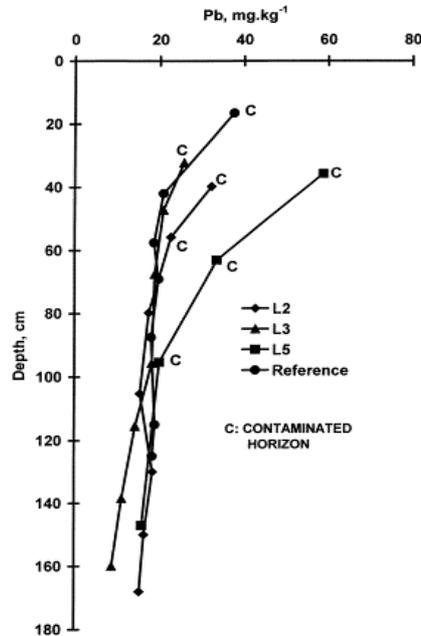


Illustration 39 - Teneur en plomb en fonction de la profondeur pour certains sols loessiques (extrait de Sterckeman *et al.*, 2000) (NB : Les concentrations en plomb dans les niveaux les plus superficiels ne sont pas représentées sur ce graphique (teneurs dans les premiers centimètres : L2 : 263 mg kg⁻¹ ; L3 : 985 mg kg⁻¹ ; L5 : 3550 mg kg⁻¹)).

Le plomb dans les sols autour du site est présent sous des formes très variées. Cette diversité est due, d'une part, aux **phases originellement issues de l'activité métallurgique**. Ces phases décrites par Sobanska (1999) sont de trois types :

- **Des minerais ou sous-produits d'alimentation** : la fonderie de plomb a été alimentée au cours des années par des apports en minerais et sous-produits d'origine diverse. Néanmoins, les principaux minerais du plomb sont la galène (PbS) et plus rarement la cérusite (PbCO₃) et la pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl). Le recyclage des batteries également réalisé sur le site a produit du plomb métallique (Pb⁰) et du sulfate (PbSO₄).
- **Des poussières et fumées issues des différentes étapes du procédé** (grillage, fusion) sont constituées des phases PbS, PbSO₄, PbSO₄.PbO (oxysulfate) et Pb⁰.
- **Des résidus grossiers (scories) de la fonderie** : les scories ont une composition chimique contrôlée par la gangue du minerai (après grillage) et les fondants ajoutés lors du procédé de fusion. Le plomb y a été identifié sous forme de plomb métal et est également envisagé sous forme de silicate (Pb₂SiO₄) et de PbO. Enfin, les observations par spectrométrie Raman (Sobanska, 1999) suggèrent de possibles associations entre le plomb et l'hématite et le plomb et la wuestite (FeO). D'après les observations réalisées sur des vitrifiats (Clozel et Legendre, 1995) ou sur

d'anciennes scories métallurgiques (Mahé-Le Carlier, 1997), il est très probable que le plomb, en raison de son rayon ionique élevé, soit également présent dans la matrice vitreuse Fe, Si et Ca des scories.

À cette diversité originelle, se superposent des mécanismes de mobilisation et piégeage du plomb, différents selon les conditions physico-chimiques du sol et au cours du temps (pour des raisons d'équilibres thermodynamiques mais également par modification de l'usage du sol, l'apport d'amendement, etc.).

Les conditions physico-chimiques du sol qui jouent sur la mobilité du plomb pour les sols de Noyelles-Godault, sont le pH, la teneur en matière organique, en carbonate et la proportion de fraction argileuse (Sterckeman *et al.*, 2000 ; François *et al.*, 2002). Ainsi, selon les travaux de Morin *et al.*, (1999) et de Dumat *et al.*, (2001), ces conditions seraient à l'origine des différences de phases porteuses de plomb observées pour deux sols de sous-bois et de prairie : le Pb présent dans le sol de sous-bois est essentiellement présent sous forme organométallique alors qu'il est davantage dans la structure des minéraux ou adsorbé fortement comme sur de la goethite ou de la birnessite (oxyde de Mn) pour le sol de prairie.

Buatier *et al.*, (2001) identifient également le plomb sous la forme d'un phosphate du groupe des apatites où le plomb est présent en substitution du Ca (et du Na).

Des recherches ont été menées sur le risque de contamination lié à la consommation de productions végétales développées sur les terrains avoisinant Noyelles-Godault et Auby. Ces productions végétales sont destinées à la consommation humaine (légumes et céréales) et à l'alimentation animale (fourrage, céréales et grains). Douay *et al.*, 2002a,b montrent que les teneurs en métaux dans ces cultures excèdent parfois très fortement celles mesurées dans les végétaux obtenus sur des sols non contaminés. Les auteurs établissent des relations entre les teneurs en plomb dans les grains de blé et les teneurs en plomb dans les sols sur lesquels sont cultivées ces céréales. Ces relations sont décrites par des modèles non linéaires comme par exemple l'équation suivante pour la concentration en plomb dans les grains de blé :

$$[\text{Pb grain}] = 0,01x [\text{Pb sol}]^{0,78} \quad (r^2 = 0,73)$$

Ce type de modèle indique que les concentrations dans les grains de blé tendent vers une asymptote avec l'accroissement des teneurs en plomb dans le sol.

Pour les productions agricoles à destination humaine, les auteurs concluent à la forte probabilité d'un dépassement des limites réglementaires dès que les concentrations en plomb dans le sol excèdent 100 mg kg^{-1} .

Leurs études montrent également que pour la plupart des légumes produits dans les potagers du secteur, les teneurs définies par la Directive Européenne (CE n° 466/2001, commission du 8 mars 2001) ne sont pas respectées. Outre le transfert par le système racinaire, les retombées de poussières (émission de l'usine encore en activité à l'époque de l'étude et/ou l'envol de particules de terres contaminées) contribuaient fortement à ces dépassements.

Néanmoins, la seule retombée des poussières ne peut expliquer à elle seule la contamination des sols des jardins. Des apports indirects en polluant sont à envisager tels que des apports de matériaux contaminés (scories, cendres utilisées comme amendement...), sur-fertilisation, etc. (Douay *et al.*, 2002a). Pruvot *et al.*, (2003) trouvent des teneurs nettement plus élevées dans les horizons supérieurs des jardins que dans les parcelles agricoles avoisinantes. Le rôle de ces pratiques a été démontré, dans l'Est de France, par Morel et Schwartz (1999) qui observent une contamination des sols potagers qui augmente en relation avec l'âge du jardin.

Les teneurs en métaux (Pb mais également Cd) pouvant être très élevées dans les légumes cultivés dans les jardins autour de Noyelles-Godault, un dépassement des Doses Hebdomadaires Tolérables fixées par l'OMS pourrait être dépassé pour les jardiniers et leurs familles (Douay *et al.*, 2002b).

Pruvot *et al.*, (2003) indiquent que les pelouses, si elles offrent une couverture végétale qui limite les envols de particules de terre, constituent en contrepartie un rôle de piège vis-à-vis des poussières (et donc des polluants). Les auteurs considèrent que cette pollution des pelouses doit donc être prise en compte lors des diagnostics environnementaux réalisés en cas de plombémie diagnostiquée chez les jeunes enfants car la contamination directe par l'ingestion de poussières constitue la voie d'intégration privilégiée de plomb par les enfants des environs de Noyelles-Godault.

Un document de synthèse (2000) présente l'« impact sur la santé humaine de la pollution des sols du secteur industriel de Noyelles-Godault (Pas-de-Calais) et Aubry (Nord) » (téléchargeable sur le site internet <http://nord-pas-de-calais.sante.gouv.fr/sante-public/cire/epidem.htm>). C'est, en moyenne, 10 à 15 % des enfants des communes avoisinantes qui présentent une plombémie supérieure à la norme ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ de sang) avec une proportion atteignant 30 % pour ceux de la commune d'Evin-Malmaison (Declercq *et al.*, 2001, de l'Observatoire Régional de la Santé, Nord-Pas-de-Calais, campagne 1999-2000) ; ces valeurs de plombémie ont peu varié lors de la campagne 2001-2002 (Prouvost *et al.*, 2003). L'évolution des plombémies liées à l'arrêt de l'usine sera intéressante à évaluer.

Le Projet d'Intérêt Général (PIG) a été déterminé sur la base des courbes d'isoconcentration à $1\ 000$ et 500 mg kg^{-1} de Pb et 20 mg kg^{-1} de Cd (ces courbes ont été tracées à l'aide des résultats des campagnes qui ont été menées entre 1979 et 1986), il a été institué par arrêté préfectoral du 20 janvier 1999 sur une superficie de 300 hectares. En 2002, les dispositions du PIG ont été reprises dans le Plan Local d'Urbanisme (PLU) des communes concernées. Le PIG instaure une maîtrise de l'urbanisation variable selon les courbes d'isoconcentration, instituant, entre autres, une demande de permis de démolir, une interdiction des constructions nouvelles à destination d'habitat et une interdiction des activités de production agricole. Pour toute la zone couverte par le PIG, un traitement préalable du sol avant toute occupation du sol est prescrit.

En 2001, l'usine a été placée en redressement judiciaire, et elle n'a plus obligation de remettre son site en état.

Sans attendre la fin des procédures en cours contre la maison mère, Metaleurop SA et son actionnaire principal (le groupe suisse Glencore) pour les obliger à participer à la réhabilitation du site, la chambre de commerce et de l'industrie de Béthune a désigné la société SITA (filiale de traitements de déchets du groupe Suez), pour mener un programme de réhabilitation en deux phases : une phase de dépollution (incluant le démontage des installations et une dépollution progressive par zones) et la création d'un pôle d'activité axé sur les éco-industries (recyclage du bois, des pneus usés, des déchets du bâtiment...). Le coût de cette opération a été fixé à 22 millions d'euros dont les 2/3 proviendront de subventions de l'État, des collectivités locales et de l'Europe.

7.1.3. Les sites de recyclage ou fabrication de batteries

La plus grosse consommation de plomb en France et dans les pays industrialisés en général est due à l'utilisation du plomb dans les batteries automobiles. Le recyclage de ces batteries peut être à l'origine de pollution du sol en raison de la dissémination par voie aérienne de poussières ou de fumées riches en plomb. Il existe différents sites de recyclage, avec ou sans fusion.

Le site d'Arnas, près de Villefranche-sur-Saône (69), présentait une unité de préparation et de pré-traitement (unité de concassage des batteries par broyage, unité de séparation des matériaux entrant dans la constitution des batteries, unité de récupération et traitement des effluents liquides) et une unité de fusion de plomb (environ 40 000 t de 2nd fusion an⁻¹). Depuis le 1^{er} décembre 2001, seule subsiste l'unité de préparation et de pré-traitement.

Des zones potentielles de pollution (Pb, Cd et As) ont été recensées sur la zone de stockage des batteries, la zone de stockage des scories et l'aire de chargement des fours (envolement).

L'ensemble du site en activité est gardienné, clôturé, avec interdiction d'accès.

Suite à une évaluation détaillée des risques datant de 2003, il a été estimé que la dépollution du sol n'était pas nécessaire. En revanche, des restrictions visant à interdire toute nouvelle construction à usage d'habitation sont prises au titre du Code de l'urbanisme, et des recommandations sanitaires (non-consommation des végétaux auto-produits...) pourraient être proposées au titre du principe de précaution dans un périmètre proche de l'installation. Un arrêté préfectoral du 15 décembre 2003 demande à la société MetalEurop d'établir sous trois mois un projet de servitudes d'utilité publique dans un périmètre de 300 m centré sur l'usine (450 m au sud) (Basol).

Le site STCM (Société de Traitements Chimiques des Métaux) à Toulouse (31) présente une unité de seconde fusion du plomb.

Sur le site, du plomb et des hydrocarbures ont été identifiés comme sources potentielles de pollution pour le sol (présence d'hydrocarbures dans les eaux souterraines) et l'exploitant a pris ou prévu des dispositions pour éviter le contact direct avec le sol des usines et prévenir les infiltrations d'eaux.

Une pollution éventuelle sur les terrains extérieurs au site est susceptible de concerner des personnes non averties. Une surveillance des retombées atmosphériques en plomb dans l'environnement proche de l'usine est réalisée au moyen d'analyses de sols et de végétaux (Basol).

Le site de **CEAC** à Lille (59) est un ancien site de fabrication de batterie. Comme sur beaucoup de sites pollués, de nombreuses activités se sont déroulées et/ou succédé. Ainsi, le site a été également un dépôt de boues de sulfures de plomb provenant du dépolluissage par voie humide d'une fonderie de plomb qui a fonctionné de 1927 à 1977).

De nos jours, les déchets sont évacués et le sol a été partiellement décapé et remblayé.

Mais, une évaluation détaillée des risques comprenant des mesures de plomb hors site avec une cartographie des sols a été demandée par arrêté du 24 juillet 2003. Elle doit être remise pour le 24 janvier 2004. (Basol).

Enfin, il convient également de citer le site **Métal Blanc à Bourg Fidèle (08)** qui a fait l'objet d'enquêtes sanitaires et d'une étude épidémiologique. Le maintien de l'activité est toujours très discuté par des associations de riverains malgré l'avis favorable donné suite à une mission d'Inspection Spécialisée de l'Environnement (du Conseil Général des Ponts et Chaussées, disponible sur http://www1.environnement.gouv.fr/article.php3?id_article=1183) et les modifications de procédés demandées par le DRIRE.

7.1.4. Les cristalleries

Le plomb est utilisé sous sa forme oxydée dans le verre pour abaisser la température de fusion et pour assurer une meilleure transparence. Selon les qualités de cristal, la teneur en plomb oxyde varie de 24 % à beaucoup plus.

Les gaz de fumée contiennent des gaz résiduels des combustibles utilisés pour la fusion (oxydes de soufre, oxydes d'azote) et des particules du mélange vitrifiable (alcalis - Na, K - fluorures, sulfates et chlorures). De même, les rejets de métaux lourds toxiques tels que le plomb, le cadmium, le sélénium, l'arsenic, l'antimoine, le vanadium et le nickel sont possibles sous forme de poussières du mélange vitrifiable ou encore de gaz, ces métaux pouvant être volatilisés (en présence de chlore) aux températures atteintes (plus de 1 250 °C). Un traitement des gaz et des poussières permet en principe de répondre aux contraintes de rejets atmosphériques, mais une pollution des sols peut être observée pour des sites où l'activité est ancienne.

Ainsi, le site des **Cristalleries Royales de Champagne (10)** produit du verre depuis 1679. En 2001, l'exploitant a communiqué à l'inspection des installations classées les résultats des contrôles de pollution en métaux lourds réalisés sur les productions maraichères autour de l'usine, qui confirment l'existence d'une pollution par le plomb, l'arsenic et le cadmium. Un arrêté communal a été pris interdisant l'utilisation de l'eau des puits des jardins potagers à proximité (Basol). Ce site constitue un des sept sites

recencés sur Basol, à l'origine de teneurs anormales dans les végétaux destinés à la consommation humaine ou animale.

Comme pour toutes les activités industrielles à l'origine d'une pollution par le biais de l'atmosphère, c'est dans les premiers centimètres voire millimètres du sol que les teneurs en plomb seront les plus élevées.

Par ailleurs, les Cristalleries Royales de Champagne ont déposé de manière illégale dans une décharge communale des boues issues de la station de traitement des effluents de l'usine de 1973 à 1997. Le volume de boues stockées riches en plomb (1 à 8 %) et en arsenic (1 500 à 2 500 mg kg⁻¹) est estimé entre 5 000 et 10 000 m³ (Basol). Ce stockage est à l'origine d'une faible pollution de la nappe. Des mesures de sécurité ont été imposées visant à totalement clôturer le site.

7.1.5. Site de production de composés organiques du plomb

Le plomb tétraéthyle Pb(C₂H₅)₄ (nom commercial : tetraethyl lead TEL) et le plomb tétraméthyle Pb(CH₃)₄ (nom commercial : tetramethyllead TML) ont été utilisés comme additif antidétonant dans l'essence. Etant donné que ces formes du plomb sont hautement toxiques, leur usage d'antidétonant dans les carburants a été fortement limité dans les pays industrialisés.

Alors que les émissions automobiles ont entraîné une distribution ubiquiste mais peu élevée de ces composés antidétonants, les pollutions de sites touchant sols et nappes sont liées aux composés de plomb tétra alkyls (TAL : tetraalkyl lead) qui sont à l'origine de leurs fabrication.

En France, le site de **Paimboeuf** (44), aujourd'hui friche industrielle, a fabriqué des additifs à partir de plomb alkyles (une production d'acide sulfurique et d'ammoniac a généré également une pollution à l'arsenic mais dans un autre secteur du site).

Dans la perspective d'une réutilisation industrielle du site, une évaluation des risques environnementaux avait conclu à un risque résiduel non significatif pour l'homme et l'environnement. Cependant, à la demande de la DRIRE, un plan d'action visant à conforter la sécurité environnementale du site sur le long terme, a été mis en place : les fractions de bétons de démolition pollués par le plomb (2 160 t) ainsi que les terres polluées (plus de 6 500 t contaminées par du plomb, de l'arsenic et des déchets divers) ont été envoyées en centre de stockage de classe 1 (Basol).

7.1.6. Les arsénates de plomb utilisés comme insecticides

Parmi les associations de polluants, celle du plomb et de l'arsenic, comme indiqué dans les exemples précédents, est fréquente : ces éléments peuvent être présents dans les mêmes matériaux primaires (cas des minerais sulfurés), parfois en impuretés, ou bien ils ont une même destination (pour la cristallerie, par exemple). C'est le cas pour les sites où étaient fabriqués les arsénates de plomb, comme PbHAsO₄ qui était un insecticide utilisé pour la protection des vignes et arbres fruitiers.

La pollution au plomb pour ce genre de site sera secondaire par rapport à celle générée par la présence de l'arsenic.

7.1.7. Un outil : la base de données Basias

La politique nationale en matière de gestion des sites et sols pollués est menée en référence au « Titre 1^{er} du Livre V du Code de l'environnement relatif aux installations classées » (Loi n° 2001-44 du 17 janvier 2001). Trois axes d'action sont précisés dans la circulaire ministérielle du 3 décembre 1993 : recenser, sélectionner et traiter.

Cette circulaire pose les principes d'une gestion réaliste en ce domaine, laquelle doit conduire au traitement des sites reconnus pollués présentant des dangers pour l'homme et/ou son environnement. Le premier de ces principes consiste en la recherche systématique et organisée des sites concernés, d'où la réalisation des inventaires de sites industriels et d'activités de service, en activité ou non.

Ces résultats sont engrangés dans la base de données d'anciens sites industriels et d'activités de service (BASIAS) dont la finalité est de conserver la mémoire de ces sites pour fournir des informations utiles à la planification urbanistique et à la protection de l'environnement. Cette base de données a aussi pour objectif d'aider, dans les limites des informations récoltées, forcément non exhaustives, les notaires et les détenteurs des sites, actuels ou futurs, pour toute transaction foncière.

La création de BASIAS et les principes de son utilisation sont définis dans l'arrêté ministériel du 10 décembre 1998 publié le 16 avril 1999, ainsi que dans deux circulaires ministérielles, en date du 26 avril 1999, adressées aux préfets (n° 99-315) et aux directeurs de DRIRE (n° 99-316). Il faut souligner que l'inscription d'un site dans la base de données BASIAS, ne préjuge pas d'une éventuelle pollution à son endroit.

Les résultats sont accessibles au public. Un site peut être recherché par sa localisation géographique et dans certains cas par son domaine d'activité (industries extractives, santé et action sociale, transport et communication...).

Les membres des comités de pilotage (inventaires réalisés par région), cofinanceurs ou non, possèdent la base de l'inventaire historique régional sous un format de base de données Access qui permet des requêtes plus directes, par type d'activités, nature de polluants, etc.

7.2. EXEMPLE DE SITES NON INDUSTRIELS POLLUÉS PAR DU PLOMB

7.2.1. Anomalie géochimique

On entend par « anomalie géochimique » une concentration naturelle en un élément chimique (ou plusieurs) dans les roches, les sols ou les sédiments, qui est très significativement supérieure aux concentrations naturelles communes pour un environnement lithologique et pédologique proche.

L'anomalie géochimique traduit la présence d'une ou plusieurs espèces minérales très riches en l'élément chimique considéré et peuvent, si les teneurs et conditions technico-économiques le permettent, constituer des gisements et faire l'objet d'une exploitation minière.

La France a bénéficié depuis des siècles d'une prospection minière, aussi on peut considérer qu'actuellement toutes les anomalies géochimiques en plomb sont connues. Mais l'importance de ces anomalies, en termes de teneurs et d'importance spatiale, n'est pas toujours établie. Ainsi, des teneurs naturelles sont susceptibles de constituer une source de contamination et d'engendrer un risque.

Par exemple, suite au décès de quatre vaches par plombémie aiguë dans une commune de Moselle, une contamination du sol en plomb est mise en évidence. Des teneurs pouvant atteindre près de 1 % ont été observées dans des champs ou des sols forestiers.

Cette contamination naturelle, résulte d'un mécanisme de précipitation lors de la genèse d'une formation géologique très hétérogène donnant lieu à une anomalie géochimique et à des gîtes miniers qui ont été exploités dans le temps.

Afin de prévenir de nouveaux risques d'intoxication, une évaluation de l'importance de la contamination (superficie, teneur) et la compréhension des mécanismes de transfert et d'accumulation du plomb des gîtes jusqu'aux animaux, ont été nécessaires.

Le BRGM en collaboration avec les autorités locales compétentes (préfecture, DDAF Direction Départementale de l'Agriculture et de la Forêt) et DDSV (Direction départementale des services vétérinaires)) a réalisé en premier lieu une importante campagne d'analyse des sols. À partir des analyses des eaux, sols et végétaux, il a été possible d'établir et de hiérarchiser les voies de transfert du plomb vers les bovidés (ill. 40) : intoxication par l'eau, par l'ingestion de végétaux ou de sols, par l'ensilage du maïs sur des sols à forte concentration...

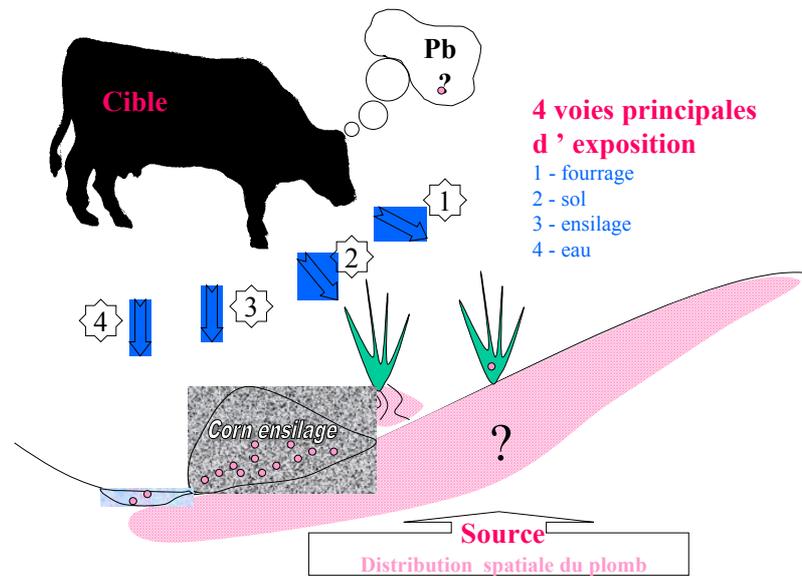


Illustration 40 - Les voies de transfert susceptibles d'être à l'origine de l'intoxication.

Une première confrontation entre les analyses de sols et le contexte géologique indique que ce sont plus de 100 km² qui sont susceptibles de présenter le même type d'anomalie et les principales voies de transfert plomb-animal se révèlent être l'ingestion de terre lors du broutage et la consommation de maïs ensilé contaminé par le plomb puisé dans le sol lors du stockage.

L'étude des formes sous lesquelles le plomb est présent dans les sols (la spéciation) a montré que le plomb s'exprime sous des formes très semblables à celles décrites dans la littérature pour des pollutions d'origines anthropiques, telles que par exemple, la pollution des sols aux alentours d'usine de traitement des non-ferreux (Pb, Zn).

7.2.2. Sites miniers archéologiques

Hier, facteur de développement économique de la France, l'activité minière passée a généré, et parfois, génère encore, des perturbations environnementales significatives.

Les séquelles environnementales de cet héritage minier ne peuvent pas toujours être aisément attribuées à un responsable « pollueur » (l'exploitant, par exemple) qui serait « payeur » des mesures de remise en état. D'une part, parce que l'exploitant souvent n'existe plus, mais plus encore car il est difficile de lui rejeter toute la responsabilité de la pollution. En effet, le plus souvent, l'exploitant d'alors a travaillé dans les conditions d'hygiène et de sécurité qui prévalaient à l'époque. Les connaissances ont évolué et les contraintes associées ont alors évolué en conséquence. De plus certains phénomènes physico-chimiques peuvent avoir mis un certain temps à se déclencher et être tardivement à l'origine d'un risque, tel que par exemple le drainage minier acide, pour les ressources en eaux, qui apparaît parfois après des dizaines d'années de stockage de déchets miniers.

Cet héritage minier peut remonter à des périodes anciennes. Ainsi, par exemple, des travaux sont en cours pour caractériser et comprendre la propagation d'une pollution engendrée par une activité médiévale datée d'environ 800 ans : une pollution au plomb liée à l'extraction de l'argent sur le Mont-Lozère (Parc national des Cévennes) et à ses déchets métallurgiques. En effet, sur la partie ouest du Mont-Lozère, une cinquantaine de sites de fonderie a été cartographiée. Ces sites sont, entre autres, identifiés par l'intermédiaire des scories au-dessus desquelles la végétation est très peu développée (Baron *et al.*, 2002).

7.2.3. Ball-trap

Depuis quelques années, des travaux étrangers (Rooney *et al.*, 1999 et références incluses) mettent en avant les fortes teneurs en plomb observées dans les champs de ball-trap (jusqu'à 7,5 % de plomb !).

Des teneurs élevées peuvent être mesurées jusqu'à des profondeurs de 2 m en raison de remaniement sur les sites (labourage) mais également en raison du transfert du plomb.

Les teneurs en plomb sont également élevées dans les végétaux qui poussent sur ces sites.

L'altération des balles est fonction des caractéristiques physico-chimiques du sol (en particulier son pH et des teneurs en matière organique) et peut résulter en des formes qui seront plus ou moins disponibles pour les transferts vers les eaux souterraines ou les plantes (Cao *et al.*, 2003).

Les animaux domestiques et sauvages ne devraient pas avoir accès à ces sites et des biches ont été empoisonnées suite à la consommation d'ensilage préparé sur un site de ball-trap (Rice *et al.*, 1987).

7.2.4. Zone de chasse

Si cet aspect n'a jamais vraiment été signalé en France, à l'étranger, au contraire, une prise en compte sérieuse des zones de chasse est réalisée, en particulier au Canada.

Il semblerait même que le simple fait de tuer des animaux avec des balles en plomb pourrait amener des teneurs anormalement élevées en plomb dans la viande (Johansen *et al.*, 2004).

8. Les valeurs réglementaires ou d'usage concernant le plomb dans les eaux, les sols, les sédiments et les végétaux.

8.1. VALEURS SOLS

Des valeurs guides ont été établies dans le cadre du guide méthodologique portant sur l'évaluation simplifiée des risques et classification des risques. Elles ne constituent pas des seuils de dépollution ou de réhabilitation.

Les valeurs guides dans les sols contribuent à l'évaluation du « potentiel danger de la source » par les Valeurs de Définition de Source-Sol (VDSS) et à l'évaluation de l'« impact constaté » par les Valeurs de Constats d'Impact (VCI) dans le cadre d'une démarche d'évaluation des risques, notamment pour la qualité des eaux ou pour la santé humaine.

Les Valeurs de Constat d'Impact (VCI) permettent de constater l'impact de la pollution du sol, selon la sensibilité de son usage (deux usages : usage sensible, non sensible). Les VCI sont définies au moyen d'un processus itératif. Au préalable, des doses d'exposition (exposition chronique) à ne pas dépasser (DENPD) sont définies à partir d'études toxicologiques. Des scénarios et les voies d'exposition sont ensuite définis. Deux scénarios standards ont été sélectionnés, un scénario sensible (type résidentiel avec jardin potager) et un scénario non sensible (type industriel). Les voies d'exposition prises en compte, fonction du scénario, sont la voie orale et l'absorption cutanée de polluants.

Les VDSS permettent de définir la source de pollution constituée par un sol. Ainsi, un sol qui présente une teneur en une substance supérieure à celle donnée au titre de VDSS est considéré comme une source de pollution pour cette substance. La valeur de VDSS est établie à partir de la VCI avec un facteur de sécurité de 2.

Pb VDSS : 200 mg kg⁻¹

Pb VCI usage sensible : 400 mg kg⁻¹

Pb VCI usage non sensible : 2 000 mg kg⁻¹

8.2. VALEURS EAUX

8.2.1. Eaux destinées à la boisson

La teneur de plomb admise était à $50 \mu\text{g L}^{-1}$ depuis 1989 (mesurés à la sortie du compteur de la Société distribution des Eaux). La directive européenne, basée sur des études récentes qui ont fait évoluer notre connaissance des seuils de toxicité, prévoit de rabaisser cette teneur à $25 \mu\text{g L}^{-1}$ fin 2003, et à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2013.

8.2.2. Eaux brutes

La teneur de plomb admise était à $50 \mu\text{g L}^{-1}$ pour les eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine.

8.2.3. Les valeurs guides en matière de pollution des eaux dans le cadre de l'Évaluation Simplifiée des Risques (ESR).

Des valeurs guides ont été établies dans le cadre du guide méthodologique portant sur l'évaluation simplifiée des risques et classification des risques. Elles ne constituent pas des seuils de dépollution ou de réhabilitation.

- Plomb VCI usage sensible : $25 \mu\text{g L}^{-1}$
- Plomb VCI usage non sensible : $125 \mu\text{g L}^{-1}$

8.3. VALEURS DENRÉES ALIMENTAIRES

Règlement (CE) n° 466/2001 de la commission du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires (http://europa.eu.int/eur-lex/pri/fr/oj/dat/2001/l_077/l_07720010316fr00140021.pdf).

En résumé, teneurs maximales en plomb exprimées en mg kg^{-1} de poids à l'état frais :

- boissons (lait, jus de fruits) : 0,02 à 0,05 mg kg^{-1} (vins : 0,2 mg kg^{-1}) ;
- viande, abats, crustacés, mollusques : 0,1 à 1 mg kg^{-1} ;
- légumes, fruits, céréales, légumineuses.. : 0,1 à 0,3 mg kg^{-1} .

Arrêté du 5 août 2003 modifiant l'arrêté du 12 janvier 2001 fixant les teneurs maximales pour les substances et produits indésirables dans l'alimentation des animaux.

Directive 1999/29/CE du conseil du 22 avril 1999 concernant les substances et produits indésirables dans l'alimentation des animaux.

Matières premières pour animaux : Pb : 10 mg kg^{-1} de poids avec une humidité de 12 % (40 mg kg^{-1} pour les fourrages verts).

9. Conclusion

Le plomb est par importance le 36^e élément constituant l'écorce terrestre ; cette dernière en contient 14,8 mg kg⁻¹. Le plomb rentre dans la composition de près de 240 minéraux naturels identifiés dont plus d'un tiers rentre dans le groupe des sulfites et des sulfates. Il est généralement admis que la teneur en plomb dans les sols agricoles varie de 2 à 200 mg kg⁻¹ avec une moyenne aux alentours de 17 mg kg⁻¹.

Dans la phase aqueuse, le plomb peut être présent soit sous forme d'ions libres (Pb²⁺) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles reste généralement très basse (de l'ordre de 10⁻⁹ à 10⁻⁸ M). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel ainsi que par le type et la concentration d'agents complexants présents dans la solution. Des calculs de spéciation effectués à partir de la composition chimique moyenne d'une eau de rivière montrent que les complexes carbonatés de plomb apparaissent prédominants pour des valeurs de pH > 6,5. Pour des pH < 6, l'espèce Pb²⁺ devient dominante.

D'un point de vue thermodynamique, le plomb métallique est stable par rapport à des solutions neutres ou alcalines exemptes d'oxydants. Il peut par contre être dissous par des solutions acides oxydantes avec libération d'ions plombeux Pb²⁺ qui dans certaines conditions chimiques, et notamment de pH (pH élevés), vont pouvoir être transformés en carbonates, sulfates oxydes ou hydroxydes. La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsqu'une particule de plomb est mise en contact avec l'atmosphère, cette corrosion est limitée par la formation d'une couche d'oxyde (PbO) qui se forme rapidement à la surface.

Le plomb peut aussi être rencontré sous forme d'espèces organiques. Dans certains sols, il peut par exemple former des espèces méthylées dont l'origine microbiologique est souvent évoquée. Bien que ces espèces soient moins importantes que celles du mercure en termes de contamination de la chaîne alimentaire, elles n'en sont pas moins responsables d'une augmentation très significative de la toxicité du plomb par rapport aux espèces inorganiques.

L'origine naturelle du plomb dans les eaux souterraines semble être à écarter. Une richesse de l'environnement en plomb ne paraît pas mettre en cause la qualité des eaux souterraines grâce, sans doute, au rôle « tampon » joué par le carbonate de plomb (cérusite) ou certains phosphates de plomb (comme la pyromorphite) dont la solubilité est très faible.

Le transfert du plomb est fréquemment contrôlé par des processus de dissolution/précipitation des phases minérales. Ces phases sont principalement des oxydes, oxyhydroxydes, sulfates et phosphates.

Une partie du plomb peut être remobilisée sous l'action d'exopolymères synthétisés par les bactéries du sol.

Compte tenu de la faible solubilité de la plupart de ses composés, le plomb est considéré comme un élément peu mobile dans les milieux naturels. Ceci a pour conséquence son accumulation dans les horizons superficiels du sol.

Le plomb a un effet cumulatif et n'est pas sans conséquence sur la santé humaine, même à faible dose. Le sujet atteint peut être sujet à de nombreux troubles : grande fatigue, manque de concentration, de mémorisation, troubles du comportement et du sommeil, diminution du QI (estimé à un déficit de l'ordre de 1 à 3 points), lésions cérébrales et séquelles sans doute en partie irréversible. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang.

Les traitements pour éliminer les métaux dans les sols et les eaux sont essentiellement physico-chimiques. Le traitement du plomb dans les effluents et les eaux souterraines sont de trois types : la stabilisation à la chaux, la rhizofiltration et l'utilisation de barrières perméables réactives. Le traitement de l'eau en amont des canalisations est possible afin de diminuer son agressivité vis-à-vis du plomb. Parmi les traitements envisageables, il y a la neutralisation sur les eaux « douces » ou la décarbonatation sur les eaux « dures ». Certaines techniques consistent à favoriser la formation d'une couche protectrice à l'intérieur des canalisations à partir de la formation d'un sel de plomb stable par l'ajout d'un produit filmogène à base de phosphate.

Si ces différentes techniques permettent d'assurer une eau à moins de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ de plomb, les experts doutent néanmoins actuellement de la capacité à descendre à une concentration de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Selon les procédés, les traitements pour éliminer les métaux dans les sols sont soit *in situ* (sans excavation du sol, la pollution est traitée en place) soit *ex situ* (le sol est excavé pour être ensuite traité soit sur le site, soit hors du site).

A notre connaissance, pour les sols en France, il n'y a jamais eu, jusqu'à présent, d'autres solutions appliquées que l'excavation et la mise en décharge des terres polluées ou le confinement des terres. À l'étranger, les approches sont un peu plus imaginatives, même si l'enlèvement et/ou le confinement demeurent la solution de dépollution la plus fréquemment rencontrée, en particulier pour les zones sensibles, telles que les zones résidentielles.

Pour toutes les techniques de dépollution, un certain nombre de paramètres conditionnent fortement leurs faisabilités technique et économique. La version « test » du guide ADEME (2003) « Traitabilité des sols pollués - Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances » récapitule ces paramètres pour chaque technique et chaque type de pollution.

La notion de rendement (comparaison entre la teneur initiale et la teneur du sol après traitement) doit être prise avec précaution, cette donnée est bonne mais insuffisante

car il convient également de connaître le volume final de sol « dépollué » après traitement.

Enfin, il est nécessaire d'insister sur le fait que toute prise de décision concernant le choix du traitement d'un sol pollué doit se baser également sur une connaissance précise de sa répartition spatiale sur le site ce qui nécessite une importante phase d'échantillonnage.

Bibliographie

Abd-Elfattah A. and Wada K. (1981) - Adsorption of Lead, Copper, Zinc, Cobalt and Cadmium by Soils that Differ in Cation-Exchange Material. *Journal of Soil Science*, 32, p. 271-283.

ADEME (1999) - Procédés de confinement appliqués aux sites pollués, Guide ADEME, n° 2461, collection Connaître pour agir, 184 p. <http://www.ademe.fr/htdocs/publications/cataloguedeseditions/ref2461.htm>.

ADEME (2003) - Traitabilité des sols pollués - Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances. Version test. 575 p. ISBN : 2-86817-719-0.

Adriano D. C. (1986) - Trace elements in the terrestrial environment. Cap. 7, p. 219-262.

Afremow L. C., Vanderberg J. T. (1966) - High resolution spectra of inorganic pigments and extenders in the mid-infrared region from 1500 cm⁻¹ to 200 cm⁻¹, *Journal of Paint Technology*, 38, p. 169-202.

AGHTM (1996) - Aspects analytiques du plomb dans l'environnement. Technique et Documentation Ed, 483 p.

Alleman L.Y., Hamelin B., Véron A.J., Miquel J.C., Heussner S. (2000) - Lead sources and transfer in the coastal Mediterranean: evidence from stable lead isotopes in marine particles. *Deep-Sea Research II*, 47, p. 2257-2279.

Alloway B.J. (1995) - Heavy metals in soils, 2nd ed. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, p. 384.

Baize D. (1997) - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA, Paris, 408 p.

Barbier J., Chéry L. (1997) - Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (Sb, As, Ba, Cr, Ni, Pb, Zn). Application (Auvergne et Limousin) et validation. Rapport public BRGM, RR-39544, 51 p.

Bargar J.R., Brown G.E.Jr, Parks G.A. (1997) - Surface complexation of Pb²⁺ at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mono-nuclear Pb²⁺ sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, p. 2639-2652.

Bargar J.R., Brown G.E.Jr, Parks G.A. (1998) - Surface Complexation of Pb(II) at Oxide-Water Interface: III. XAFS Determination of Pb(II) and Pb(II)-Chloro Adsorption

Complexes on Goethite and Alumina. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 62(2), p. 193-207.

Baron M. (2001) - Suppression de l'utilisation de la grenaille de plomb de chasse dans les zones humides exposant les oiseaux d'eau au saturnisme. Rapport MEDD, 20 p.

Baron S, Carignan J., Ploquin A. (2002) - Traçabilité et évolution d'une pollution liée au fonctionnement d'ateliers métallurgiques médiévaux du plomb argentifère sur le Mont-Lozère. Présentations orales et posters de la journée ADEME du 12 et 13 décembre 2002.

Baes C.F., Mesmer R.E. (1976) - The hydrolysis of cations. John Wiley and Sons, New York, New York.

Baubron J.C. (2003) - Evaluation de l'impact environnemental de l'activité industrielle ancienne de la mine de Trémuson par analyse XRF *in situ* (Côtes d'Armor). BRGM RP-52824-FR, 63 p.

Basta N.T., McGowen S.L. (2004) - Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 127, p. 73-82.

Benjamin M.M. (1978) - Effects of competing Metals and Complexing Ligands on Trace Metal Adsorption at the Oxide/solution Interface. Ph.D. thesis, Stanford University, Stanford, California.

Benjamin M.M., Leckie J.O. (1981) - Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 79, p. 209-221.

Benedetti M.F., Milne C.J., Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H., Koopal LK. (1995) - Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ Sci Technol*, 29, p. 446-457.

Bert V., Girondelot F., Marseille F., Laboudigue A. (2003) - Phytostabilisation of a metal polluted dredged sediment deposit. Mesocosm experiment and field trial. Consoil 2003 - Poster Session C: Remediation Technologies and Concepts, 7 p.

Bewley R. (2003) - Contaminated Land. URS Corporation Ltd. http://www.intra.es.lancs.ac.uk:8080/es/env354/Land_remediation.pdf.

Bittel J.R., Miller R.J. (1974) - Lead, Cadmium, and Calcium Selectivity Coefficients on Montmorillonite, Illite and Kaolinite, *Journal of Environmental Quality*, 3, p. 250-253.

Blaylock M.J., Salt D.E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B.D., Raskin I. (1997) - Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environ. Sci. Technol.*, 31, p. 860-865.

Bodek I., Lyman W., Reehl W., Rosenblatt D. (1988) - Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. Walton B. and Conway R. Pergamon Press.

Boggess W.R., Wixson B.G. (1977) - Lead in the Environment. NSF/RA-770214, National Science Foundation, Washington, D.C.

Boisson J, Ruttens A, Mench M and Vangronsveld J (1999) - Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part I. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. *Environmental Pollution* 104, p. 225-233.

Bornstein R.E., Bolder E. (1991) - Long-term effects of lead smelting in soils, *in* Beck, B.D. ed., Trace substances in environmental health XXV, Gradient Corporation, Cambridge, Mass., United-States: Trace Substances in Environmental Health, V.25, p. 7-83.

Bourelhier P.H., Berthelin J. (1998) - Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion. Académie des Sciences, Technique et documentation, Rapport n° 42, Lavoisier, 440 p.

Braids O.C., Drone F.J., Gadde R., Laitenen H.A., Bittel J.E. (1972) - Movement of Lead in Soil-Water System. In Environmental Pollution of Lead and Other Metals, p. 164-238.

BRGM (1995) - Carte minière de la France Métropolitaine à 1/100000, situation 1994, notice explicative.

Buatier M., Sobanska S, Elsass F. (2001) - TEM-EDS investigation on Zn- and Pb-contaminated soils - *Applied Geochemistry*, vol. 16, n° 9-10, p. 1165-1177.

Burkitt A., Lester P., Nickless G. (1972) - Distribution of heavy metals in the vicinity of an industrial complex, *Nature*, 238, p. 327-328.

Cambier P., Lamy I., Tercé M., Bourgeois S., Bermond A. (1993) - Mobilité des métaux lourds de sols pollués soumis à des contraintes physicochimiques et à des apports destinés à leur réhabilitation. Rapport de recherche SRETIE 90 232. Ministère de l'Environnement, Paris.

Camobreco V.J., Richards B.K., Steenhuis T.S. Peverly J.H., McBride M.B. (1996) - Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science*, 161, p. 740-750.

Cao X., Ma Q.L., Chen M., Hardison D.W., Harris W.G. (2003) - Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA, *The Science of the Total Environment* 307, p. 179-189.

Chen J-H., Lion L.W., Ghiorse W.C., Shuler M.L. (1995) - Mobilization of adsorbed cadmium and lead in aquifer material by bacterial extracellular polymers. *Wat. Res.*, 29, p. 421-430.

Chen M., Ma L.Q., Singh S.P., Cao R.X., Melamed R. (2003) - Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Advances in Environmental Research*, 8, p. 93- 102.

Citeau L., Lamy I., van Oort F., Elsass F. (2002) - Influence of soil type and land use on the nature of mobile colloids: implications for the metal transfer in soils. 17th World Congress of Soil Science, 14-21 August, Thailand.

CITEPA (2004) - http://www.citepa.org/emissions/nationale/ML/ml_pb.htm.

Clozel B., Battaglia F., Conil P., Igniatidis I. avec le collaboration de Braibant G., Breeze D., Crouzet C., Jézéquel P., Joublin F., Gourmel J.P., Gamet M., Pillard F. (2002) - Traitabilité par des méthodes physiques, chimiques et biologiques de sols contaminés. BRGM/RP-52065-FR, Rapport Final. 356 p, 81 fig., 47 tabl., 9 ann.

Clozel B. et Legendre (1995) - Caractérisation minéralogique et cristalochimique de vitrifiats. Actes du congrès international sur les procédés de solidification et stabilisation des déchets. Nancy - France. 28/11. – 1/12/1995. p. 53-57.

Clozel-Leloup B., Goypieron S., Hay I., Bof E., Bourret G., Baubron J-C. (2003) - Identification et prévention d'une contamination naturelle importante en plomb et autres métaux des sols du nord du département de la Moselle. BRGM/RP-52419-FR, 72 p., 23 fig., 3 tabl., 6 ann.

Conder J.M., Lanno R.P., (2000) -. Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc bioavailability to *Eisenia fetida*. *Chemosphere*, 4, p. 1659-1668.

Cooney C.M. (1996) - Sunflowers Remove Radionuclides from Water in Ongoing Phytoremediation Field Tests, *Environmental Science and Technology*, vol 30, n°5, p. 194A.

Cooper M.P., Stanley C.J. (1991) - Pyromorphite group minerals from the Caldbeck Fells, Cumbria, England. *Mineralogical Records*, 22, p. 105-121.

Cottard F., Bouroullec I., Dutartre Ph., Fleury L. (2002) - Audits environnementaux de six mines fermées ou abandonnées de la région Midi-Pyrénées. BRGM/RP-51538-FR. 76 p., 8 fig., 20 tabl., 3 ann.

Cotter-Howells J., Champness P.E., Charnock J.M. (1999) - Mineralogy of Pb-P grains in the roots of *Agrotis capillaris* L. by ATEM and EXAFS. *Mineralogical Magazine*, 63, p. 777-789.

Darmawan, Wada S.-I. (2002) - Effect of clay mineralogy on the feasibility of electrokinetic soil decontamination technology. *Applied Clay science*, p. 283-293.

Das N.C., Padhi A.K., Bandyopadhyay M. (1993) - A design of a vermiculite column adsorber for the removal of lead from water. *Environmental pollution*, vol. 80, 2, p. 129-132.

Davies B.E. (1995) - Lead. *In Heavy Metals in Soils*. Alloway B.J. ed., Chapman & Hall, p. 206-223.

Declercq C., Caron A., Cuvelier O., Haguenoer J-M. (2001) - Dépistage du saturnisme infantile autour du site de Métaleurop de Noyelles-Godault : bilan de la campagne de dépistage de 1999-2000. *Contact Santé* n° 158, mars 2001. Disponible sur www.orsnpdc.org/articlespublies/contact03-01.pdf

Demas-Gadras C. (2000) - Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Thèse, université de Pau et des Pays de l'Adour, p. 192.

Denaix L., Semlali R.M., Douay F. (2001) - Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric deposition. *Environmental Pollution*, 113, p.29-38.

Deram A., Derouet P., Desnoyer C., Douay F., Bert V., Imbert T. (2002) - La phytoremédiation du plomb et du cadmium : des tests de laboratoire aux essais pilotes. Application à 2 sites agricoles contaminés par une pollution d'origine industrielle. *Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués*, 12 et 13 décembre, Paris, 1-6.

Doelman P., Haanstra L. (1979a) - Effects of lead on the decomposition of organic matter. *Soil. Biol. Biochem.*, 11, p. 481-485.

Doelman P., Haanstra L. (1979b) - Effects of lead on the soil bacterail microflora. *Soil. Biol. Biochem.*, 11, p. 487-491.

Douay F., Perdrix E., Fourier H., Plaisance H. (2001) - Programme de Recherches concertées. Environnement et Activités humaines. Etude d'un secteur pollué par les métaux. Carte des teneurs en cadmium, plomb, zinc dans les horizons organo-minéraux des parcelles agricoles autour des sites métallurgiques de Noyelles-Godault et d'Auby, 27 p.

Douay F., Sterckeman T. (2002a) - Teneurs en Pb, Cd et Zn dans les végétaux cultivés aux alentours d'usines métallurgiques. p 505 - 521. *In* Baize D. & Tercé M. Coord. - Éléments traces métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales. Eds INRA, 570 p.

Douay F., Pruvot C., Dubourguier H-C., François M., Sterckeman T., Cieselski H. (2002b) - Evaluation du risque de contamination en Cd,Pb et Zn lié à la consommation de végétaux produits autour de deux usines métallurgiques du Nord de la France. Présentations orales et posters de la journée ADEME « première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, bilan et perspectives » du 12 et 13 décembre 2002.

Doucet S., Morel J.L., Wiart J. (1999) - Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métalliques en trace incorporés au sol lors de l'épandage de boues. *Etude et Gestion des Sols*, 6, 2, p. 105-114.

Dubourguier H.C., Petit D., Deram A., Logeay C. (2001) - Le phytomanagement, éléments de synthèse. Les cahiers techniques/Pôle de compétence sites et sédiments pollués en région Nord - Pas-de-Calais 49 p. ISBN 2-9517290-0-6.

Dumat C., Chiquet A., Goody D., Aubry E., Morin G., Juillot F., Benedetti M. (2001) - Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bull. Soc. géol. France*, t. 172, n° 5, p.539-548.

Dushenkov V., Kumar P.B.A.N.,Motto H., Raskin I. (1995) - Rhizofiltration: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Aqueous Streams, *Environmental Science and Technology*, vol 29, n° 5, p. 1239-1245.

Dzombak D.A. and Morel F.M.M. (1990) - Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide. John Wiley and Sons, p. 393.

Eisenlohr L., Laperche V., Tchittarath S. (2003) - Diagnostic in situ des résidus d'assainissement et des sols en bordure de route. Evaluation de la teneur en métaux. Rapport Centre d'Études Techniques de l'Équipement, Laboratoire Régional de Ponts et Chaussées de Lyon, 34 p.

Ellis R.J., Morgan P., Weightman A.J., Fry J.C. (2003) - Cultivation-dependant and - independent paproaches for determining bacterial diversity in heavy-metal-contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 69, p. 3223-3230.

Emerson R. (1993) - Contamination of soil from gun shot : St. Thomas Gun Club. Technical Memorandum, Report Number SDB 052-4304-94TM. Ministry of Environment and Energy, Standards Development Branch, Phytotoxicology Section, Brampton, Ontario.

EPA (1991) - Treatment of Lead-Contaminated Soils. Superfund Engineering Issue. EPA/540/2-91/009. Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response, 10 p.

EPA (1997a) - Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils. Office of Solid Waste and Emergency Response. Technology Innovation Office, 48 p.

EPA (1998) - Permeable Reactive Barrier technologies for Contaminant Remediation. EPA, Office of Research and Development, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA/600/R-98/125, 93 p.

EPA (2003) - Superfund Lead-Contaminated Residential Sites Hansbook. EPA, Office of Emergency and remedial Response, Lead Sites Workgroup (LSW), 74 p.

Farrah H., Pickering W.F. (1979) - PH effects in the adsorption of heavy metals ions by clays. *Chemical Geology*, 25, p. 317-326.

- Fein J.B., Brady P.V., Jain J.C., Dorn R.I., Lee J-U.** (1999) - Bacterial effects on the mobilisation of cations from a weathered Pb-contaminated andesite. *Chemical Geology*, 158, p. 189-202.
- Fernandez A., Palaprat S., Sardin S.** (2002) - Traitement par électroremédiation d'une terre polluée : Limitations physico-chimiques. Présentations du colloque ADEME du 12-13 décembre 2002.
- Fingas M. F.** (1995) - On-Site Analysis Of Chemicals At Spill And Hazardous Materials Locations. *J. Hazard. Mater.*, 43 , 1-2 , p. 91-99.
- Fingas M. F., Singhvi R.** (1995) - On-Site Analysis Of Chemicals At Spill And Hazardous Materials Locations. *J. Hazard. Mater.*, 43 , 1-2, p. 101-110.
- Fingas M. F., Sprenger M.** (1995) - On-Site Analysis Of Chemicals At Spill And Hazardous Materials Locations. *J. Hazard. Mater.*, 43 , 1-2 , p. 111-116.
- Fleischer M.** (1966) - Index of new mineral names, discredited mineralog, and changes of mineralogical nomenclature in volumes 1-50 of the American Mineralogist, *American Mineralogist*, 51, 8, p. 1247-1357.
- Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P.** (1976) - The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *Journal of Soil Science*, 27, p. 154-166.
- François M., Li D., Dubourguier H-C., Douay F** (2002) - Distribution, spéciation et cartographie de la mobilité des métaux Pb, Cd et Zn dans les sols contaminés autour de deux usines du Nord de la France. Présentations orales et posters de la journée ADEME « première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, bilan et perspectives » du 12 et 13 décembre 2002.
- Gadde R.R., Laitinen H.A** (1974) - Study of the Sorption of Lead by Hydrous Ferric Oxide. *Environmental Letters*, 5, p. 223-235.
- Gallert C., Winter J.** (2002) - Bioremediation of Soil Contaminated with AlkylLead Compounds. *Water Research*, 36, p. 3130-3140.
- Gerritse R.G., Vriesema R., Dalenberg J.W., De Roos H.P.** (1982) - Effect of Sewage Sludge on Trace Element Mobility in Soils. *Journal of Environmental Quality*, 11, p. 359-364.
- Grasselly G., Hetenyi M.** (1971) - The role of Manganese Minerals in the Migration of Elements. *Society of Mining Geology of Japan*, Special Issue, 3, p. 474-477.
- Griffin R.A., Shimp N.F.** (1976) - Effect of pH on Exchange-Adsorption or Precipitation of Lead from Landfill Leachates by Clay Minerals. *Environmental Science and Technology*, 10, p. 1256-1261.
- Harithsa S., Kerkar S., Loka Bharathi P.A.** (2002) - Mercury and lead tolerance in hypersaline sulfate-reducing bacteria. *Marine Pollution Bulletin*, 44, p. 726-732.

Harter R.D. (1983) - Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. Jour*, 47, p. 47-51.

Heinrichs H., Schulz-Dobrick B., Wedepohl K. H. (1980) - Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 10, p. 1519-1532.

Helios Rybicka E., Jedrzejczyk B. (1995) - Preliminary studies on mobilisation of copper and lead from contaminated soils and readsorption on competing sorbents. *Applied Clay Science*, vol. 10, 3, p. 259-268.

Hem J. D. (1985) - Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2254, U.S. Geological Survey, Alexandria, Virginia.

Henry J. (2000) - An overview of the phyroremediation of lead and mercury, document accessible sur le site <http://clu-in.org/download/remed/henry.pdf>

Hernandez L., Probst A., Probst J.L., Ulrich E. (2003) - Heavy metal distribution in some french forest soils : evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment*, 312, p. 195-219.

Hewitt C.N., Rashed M.B. (1988) - Organic lead compounds in vehicle exhaust. *Appl. Organomet. Chem.*, 2, p. 95-100.

Hildebrand E.F., Blum W.E. (1974) - Lead Fixation by Clay Minerals. *Naturewissenschaften*, 61, p. 169-170.

Hillier S., Suzuki K., Cotter-Howells J. (2001) - Quantitative determination of cerussite (lead carbonate) by X-ray powder diffraction and inferences for lead speciation and transport in stream sediments from a former lead mining area in Scotland. *Applied Geochemistry*, 16, p. 597-608.

Hugues M.N., Poole R.K. (1989) - Metals and Microorganisms. Eds by Chapman and Hall, p. 252-302.

Ildefonse P., Juillot F., Morin G., Calas G., Buatier M., Benedetti M., Chevallier P., Populus P., Brown G., Trainor T., Ostergren J. (1999) - Approche intégrée de la spéciation des métaux dans les sols. Club CRIN Environnement - Spéciation des métaux. Les cahiers des Clubs CRIN. Ed. ECRIN et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. p. 179-213.

INRS (1998) - Plomb et composés minéraux, Fiche Toxicologique FT59, INRS, p. 1-8.

Institut de Veille Sanitaire (2001) - Dépistage du saturnisme infantile autour des sources industrielles de plomb. Tome 1. Analyse de la pertinence de la mise en œuvre d'un dépistage : du diagnostic environnemental à l'estimation des expositions. Ministère de l'emploi et de la solidarité, DRASS Rhône-Alpes, CIRE Rhône-Alpes Auvergne.

Institut de Veille Sanitaire (2001) - Dépistage du saturnisme infantile autour des sources industrielles de plomb. Tome 2. Organisation des programmes de dépistage et évaluation de l'efficacité des mesures de réduction de l'exposition. Ministère de l'Emploi et de la Solidarité, DRASS Rhône-Alpes, CIRE Rhône-Alpes Auvergne.

Ivask A., François M., Kahru A., Dubourguier H.C., Virta M., Douay F. (2004) - Recombinant luminescent bacterial sensors for the measurement of bioavailability of cadmium and lead in soil polluted by metal smelters. *Chemosphere*, 55, p. 147-156.

Jaworski J.R. (1978) - Effets du plomb dans l'environnement canadien. CNRC No. 16745, Conseil national de recherche du Canada, Ottawa, p. 779.

Jensen-Spaulling A., Shuler M.L., Lion L.W. (2004) - Mobilization of adsorbed copper and lead from naturally aged soil by bacterial extracellular polymers. *Water Research*, 38, p. 1121-1128.

Johansen P., Asmund G., Riget F. (2004) - High human exposure to lead through consumption of bird hunted with lead shot. *Environmental Pollution*, 127, p. 125-129.

Jordan R.N., Yonge D.R., Hathorn W.E. (1997) - Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 29, 1, p. 59-80.

Jorgensen S.S., Willems M. (1987) - The fate of lead in soils: the transformation of lead pellets in shooting range soils. *Ambio*, 16, p. 11-15.

Juillot F. (1998) - Localisation, spéciation de l'arsenic, du plomb, du zinc dans les sites, sols contaminés, comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Thèse université de Paris 7, 227 p.

Kabata-Pendias A., Pendias H. (1992) - Trace elements in soils and plants, CRC press, 2nd ed.

Kalnicky D.J., Singhvi R. (2001) - Field Portable XRF Analysis Of Environmental Samples. *J. Hazard. Mater.*, 83,1-2, p. 93 -122.

Kedziorek M., Dupuy A., Bourg A.C.M., Compère F. (1998) - Leaching of Cd and Pb from polluted soil during the percolation of EDTA : Laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step. *Environ Sci Technol*, 32, p. 1609-1614.

Kedziorek M. A. M., Bourg A.C.M. (2000) - Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, p. 381-392.

Kersten M., Moor H.C., Johnson C.A. (1997) - Speciation of trace metals in leachate from a MSWI bottom ash landfill. *Applied Geochemistry*, vol. 12, 5, p. 675-683.

Khan M., Scullion J. (2002) - Effects of metyal (Cd, Cu, Ni, Pbor Zn) enrichment of sewage-sludge on soil micro-organisms and their activities. *Applied Soil Ecology*, 20, p. 145-155.

Kinniburgh D.G, Jackson M.L., Syers J.K. (1976) - Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, p. 796-799.

Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K., Van Riemsdijk W.H. (1996) - Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 1687-1698.

Konopka A., Zakharova T. (1999) - Quantification of bacterial lead resistance via activity assays. *Journal of microbiological methods*, 37, p. 17-22.

Konopka A., Zakharova T., Bischoff M., Oliver L., Nakatsu C., Turco R.F. (1999) - Microbial biomass and activity in lead-contaminated soil. *Applied Environ. Microbiol.*, 65, p. 2256-2259.

Krupka K.M., Kaplan D.I., Mattigod S.V., Serne R.J. (1999) - Understanding variation in partition coefficient, K_d , Values: Volume II. Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), EPA 402-R-99-004B, U.S. Environmental Protection Agency, Washington

Lagerwerff J.V., Brower D.L. (1973) - Exchange Adsorption or Precipitation of Lead in Soils Treated with Chlorides of Aluminium, Calcium and Sodium. *Soil Science Society of America Proceedings*, 27, p. 1951-1954.

Laperche V., Hammade V. (2002) - Diagnostic rapide sur site. Utilisation de méthodes d'évaluation de la teneur en métaux de sols pollués par mesure de leur susceptibilité magnétique et par fluorescence X. Rapport d'avancement, CNRSP/02/08, 24 p.

Laperche V., Traina S.J., Gaddam P., Logan T.J. (1996) - Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environmental Science and Technology*, 30, p. 3321-3326.

Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. (1997) - Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, 31, p. 2745-2753.

Laperche V., Bodénan F., Dictor M.C., Baranger Ph. (2003) - Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 90 p., 5 fig., 10 tabl., 3 ann.

Laperche V., Traina S.J. (1998) - Immobilization of Pb by hydroxylapatite, in Adsorption of metals by Geodemia, Ed. Everett A. Jenne, Academic Press, chap. 11 , p. 255-276.

- Lamy I.** (2002) - Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols. 22-2 octobre, Orléans.
- Leckie J.O., Benjamin M.M., Hayes K.F., Kaufman G., Altmann S.** (1980) - Adsorption/Coprecipitation of Trace Elements from Water with Iron Oxyhydroxides, EPRI RP-910-1, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- Lee P.K., Touray J.C.** (1998) - Characteristics of a polluted artificial soil located along a motorway and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd). *Water Research*, vol.32, 11, p. 3425-3435.
- Leroy P.** (2003) - Le plomb dans l'eau : Evolution de la réglementation, facteurs influençant la corrosivité, choix des matériaux de remplacement. Journée APESA, les métaux dans l'environnement, le plomb, journée technique. 25 septembre 2003, Pau, 8 p.
- Li L.Y., Li R.S.** (2000) - The role of clay minerals and the effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soils. *Can. J. Geotech./Rev. Can. Geotech.* 37(2), p. 296-307.
- Lichvar, L.** (1994) - Non toxic lead update. *Fly Fisherman* 25, 3, p. 10-16.
- Little P., Martin M.H.** (1972) - A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex. *Environ Pollut*, 3, p. 241-254.
- Luttringer M., De Cormis L.** (1979) - La pollution par les métaux lourds à Noyelles-Godault et ses environs (Pas-de-Calais). INRA, Station d'Etude de la pollution atmosphérique. 12 p. et ann.
- Ma L.Q., Choate A.L., Rao G.N.** (1997) - Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26, p. 801-807.
- Ma Q.L., Rao G.N.** (1999) - Aqueous Pb reduction in Pb-contaminated soils by Florida phosphates rocks. *Water, Air, and Soil Pollution*, 110, p. 1-16.
- MacKenzie A.B., Farmer J.G., Sugden C.L.** (1997) - Isotopic evidence of the relative retention and mobility of lead and radiocaesium in Scottish ombrotrophic peats. *The Science of The Total Environment*, vol. 203, 2, p. 115-127.
- Madsen E.L.** (2003) - Report on bioavailability of chemical wastes with respect to the potential for soil bioremediation. EPA/600/R-03/076, p. 1-122.
- Mahé - Le Carlier C.** (1997) - Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse INPL Nancy, 337 p.
- Manceau A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B., Spadini L.** (1992) - Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, 7, p. 201-223.

Manninen S., Tanskanen N. (1993) - Transfer of lead from shotgun pellets to humus and three plant species in a Finnish shooting range. *Arch Environ Contam Toxicol*, 24, p. 410-414.

Marcos L. (2001) - Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles. Thèse de doctorat, université de Nantes, p. 281.

Martinez C.E., Motto H.L. (2000) - Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107, p. 153-158.

Matera V. (2001) - Étude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse Pau 27/04/2001.

Matocha C.J., Elzinga E.J., Sparks D.L. (2001) - Reactivity of Pb(II) at the Mn(III,IV) (Oxyhydr)Oxide-Water Interface. *Environ. Sci. Technol.*, 35, p. 2967-2972.

Mattigod S.V., Page A.L., Thornton I. (1986) - Identification of Some Trace Metal Minerals in a Mine-Waste Contaminated Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 50, p. 254-258.

McBride M.B., Richards B., Steenhuis T., Russo J.J., Sauve S. (1997) - Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soils fifteen years after sludge application. *Soil Sci.*, 167, p. 487-496.

McBride M.B. (1994) - Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, Oxford, p. 405.

McKenzie R.M. (1980) - The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18, p. 61-73.

McLean J.E., Bledsoe B.E. (1992) - Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S-92/018, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma.

Melamed R., Cao X., Chen M., Ma L.Q. (2003) - Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment*, 305, p. 117-127.

Mench M., Amans V., Arrouays D., Didier-Sappin V., Fargues S., Gomez A., Löffler M., Masson P., Spiteri B., Weissenhorn I. (1993) - Réhabilitation in situ de sols pollués par le plomb issu d'émissions industrielles : efficacité de phases fixatrices introduites dans le sol pour réduire la mobilité et la disponibilité du plomb. Rapport INRA, ministère de l'Environnement, 36 p.

Mench M., Didier V., Löffler M., Gomez A., Masson P. (1994) - Mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *Journal of Environmental Quality*, 23, n°1, p. 58-63.

Mench M., Recalde N., Solda P., Bussière S., Guinberteau J., Vangronsveld J., Bleeker P., Assun ao A. (2002) - Attenuation de l'exposition aux éléments traces du sol par l'apport d'amendement et phytostabilisation de sites contaminés : efficacité, persistance et effets non intentionnels. Présentations orales et posters de la journée ADEME « première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, bilan et perspectives » du 12 et 13 décembre 2002.

Mench M., Bessoule J.J., Van Oort F., Chartier S., Lagriffoul A., Solda P., Riff M., Denaix L. (2003) - Diagnostic de danger, évaluation du risque pour les végétaux, ete rémédiation par apport d'amendements dans les sols de la zone de Mortagne du Nord. Résumé des Journées du 20 et 21 mars 2003 sur le Devenir et Effets des Contaminants Métalliques dans les Agrosystèmes et Ecosystèmes terrestres.

Mikac N., Branica M., Harrison R.M. (2001) - Total and organic lead distribution in water, sediment and organisms from the Eastern Adriatic coast. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13(4), p. 121-128.

Morel J.L., Schwartz C. (1999) - Qualité et gestion des sols des jardins familiaux. *C. r. Acad. Agric. Fr.*, 85, 2, p. 103-104.

Morin G., Ostergren J.D., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Brown G.E. Jr. (1999) - XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *American Mineralogist*, Vol. 84, p. 420-434.

Morin G., Juillot F., Ildefonse P., Calas G., Samama J.C., Chevallier P., Brown G.E. Jr (2001) - Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *American Mineralogist*, 86, p. 92-104.

Newland L. W., Daum K. A. (1986) - Hanbook of environmental chemistry. Anthropogenic compounds, 3-B. Hutzinger O., Springer-Verlag.

Nriagu J. O. (1978) - The biogeochemistry of lead in the environment. Ed. J. O. Nriagu, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.

Nriagu J.O., Moore P.B. (1984) - Phosphate Minerals. Springer-Verlag, New York, New York.

Nriagu J.O. (1984) - Formation and stability of base metal phosphates in soils and sediments. In O.J. Nriagu and P.B. Moore, Eds. Phosphates Minerals, Springer London, p. 318-329.

Nriagu J.O. (1974) - Lead orthophosphates-IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, p. 887-898.

Nriagu J.O. (1978) - The biogeochemistry of Lead in the Environment. Part A. Ecological Cycles. Elsevier/North-Holland, New York, New York.

OCDE (1994) - Groupe de travail sur la réduction des risques liés au plomb, synthèse des contributions françaises, Toronto.

Ogunseitan O.A., Yang S., Ericson J. (2000) - Microbial ζ -aminolevulinic acid dehydratase as a biosensor of lead bioavailability in contaminated environments. *Soil Biol. Biochem.*, 32, p. 1899-1906.

O'Reilly S.E. (2002) - Lead Sorption Efficiencies of Natural and Synthetic Mn and Fe-oxides. Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, p. 45.

Ostergren J., Morin G., Juillot F., Kim C., Ildefonse P., Rytuba J.J., Calas G., Brown G.E. Jr (1997) - XAFS Determination of the Chemical Speciation of Pb, Zn and Hg in Contaminated Soils and Mine Tailings from the United States and France. SSRL Activity Report, Experimental progress reports, 7, p. 299-306.

Overstreet R., Krishnamurthy C. (1950) - An Experimental Evaluation of Ion-Exchange Relationships, *Soil Science*, 69, p. 41-50.

Peters R.W. (1999) - Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* - 66, n° 1-2, p. 151-210.

Peters R.W., Shem L. (1992) - Adsorption/Desorption Characteristics of Lead on Various Types of Soil. *Environmental Progress*, 11, p. 234-240.

Piedchalak A., Tomaszewska B., Baralkiewicz D., Malecka A. (2002) - Accumulation and detoxification of lead ions in legumes. *Phytochemistry*, vol. 60, p. 153-162.

Pichard A. (2002) - Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590-ETSC-Api/SD-N°00df257_version2.doc, p.1-83.

Pickering W.F. (1983) - Extraction of copper, lead, zinc and cadmium ions adsorbed on calcium carbonate. *Water, Air, Soil Pollution*, 20, p. 299-309.

Pontgratz R., Heumann K.G. (1999) - Production of methylated mercury, lead and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere*, 39, p. 89-102.

Ponthieu M., Juillot F., Morin G., Benedetti M.F.(2002) - Modélisation des interactions métaux-oxydes de fer dans des sols contaminés. Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, bilan et perspectives, Paris 7^e.

Pourbaix M. (1963) - Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C. Gauthier-Villars C^{ie} éditeur, Paris, 644 p.

Prouvost H., Brigand T., Ladrière L., Descamps Y.C. (2003) - Le dépistage du saturnisme infantile dans la Région Nord - Pas-de-Calais. *Contact santé* n° 183, juin 2003. Disponible sur www.orsnpdc.org/articlespublies/contact06-03.pdf.

- Pruvot C., Douay F., Fourrier H., Warin A.** (2003) - Evaluation du degré de contamination des pelouses aux alentours d'une usine métallurgique du Nord de la France. Résumé des Journées du 20 et 21 mars 2003 sur le devenir et effets des contaminants métalliques dans les agrosystèmes et écosystèmes terrestres.
- Qian Y., Sturchio N.C., Chiarello R.P., Lyman P.F., Lee T.L., Bedzyk M.J.** (1994) - Lattice location of trace elements within minerals and at their surfaces with X-ray standing waves. *Science*, 265, p. 1555-1557.
- Qu R.L., Li D., Du R., Qu, R.** (2003) - Lead uptake by roots of four turfgrass species in hydroponic cultures. *HortScience*, vol 38, n°4, p 623-626.
- Radakovitch O., Veron A., Ponthie M., Benedetti M.F., Hovorka J.** (2002) - Etude isotopique des cinétiques de transfert du plomb de pollution dans les sols. Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués, bilan et perspectives, Paris 7^e.
- Rey F.** (1999) - Étude physico-chimique et environnementale du composite vase-chaux et additifs. Thèse de l'université de Caen/Basse Normandie. 271 p.
- Rhoads K., Bjornstad B.N., Lewis R.E., Teel S.S., Cantrell K.J., Serne R.J., Smoot J.L., Kincaid C.T., Wurstner S.K.** (1992) - Estimation of the Release and Migration of Lead Through Soils and Groundwater at the Hanford Site 218-E-12B Burial Ground. Vol. 1 : Final Report. PNL-8356 Volume 1, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Rickard D.T., Nriagu J.E.** (1978) - Aqueous Environmental Chemistry of Lead. In the Biogeochemistry of Lead in the Environment. Part A. Ecological Cycles. J.O. Nriagu ed., 219-284, Elsevier/Norh-Holland, New York, New York.
- Richards J.W., Krumholz G.D., Cheval M.S., Tisa L.S.** (2002) - Heavy metal resistance patterns of *Frankia* strains. *Applied Environ. Microbiol*, 68, p. 923-927.
- Ridings M., Shorter A.J., Smith J.** (2000) - Strategies For The Investigation Of Contaminated Sites Using Field Portable X-Ray Fluorescence (FPXRF) Techniques. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 31, 11-14, p. 1785 -1790.
- Ritchie J.M., Cresser M., Cotter-Howells J.** (2001) Toxicological response of a bioluminescent microbial assay to Zn, Pb and Cu in an artificial soil solution : relationship with total metal concentrations and free ion activities. *Environmental Pollution*, 14, p. 129-136.
- Robbins J.A.** (1978) - Geochemical and Geophysical Applications of Radioactive Lead, *In The Biogeochemistry of Lead in the Environment. Part A. Ecological Cycles*, J.O. Nriagu ed., 285-394, Elsevier/North-Holland, New York, New York.
- Roe A.L. Hayes K.F., Chisholm-Brause C.J., Brown G.E. Jr, Parks G.A., Hodgson K.O., Leckie J.O.** (1991) - In situ X-ray absorption study of lead ion surface complexes at the goethite-water interface. *Langmuir*, 7, p. 367-373.

Römken P., Bouwman L., Japenga J., Draaisma C. (2002) - Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. *Environmental Pollution*, 116, p. 109-121.

Rooney C.P., McLaren R.G. and Crosswell R.J. (1999) - Distribution and phytoavailability of lead in a soil contaminated with lead shot. *Water, air and soil pollution*, 116, p. 535-548.

Rosen B.P. (2002) - Transport and detoxification systems for transition metals, heavy metals and metalloids in eucaryotic and prokaryotic microbes. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A*, 133, p. 689-693.

Roussel C., Neel C., Bril H. (2000) - Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*, 263, p. 209-219.

Roy S., Negrel P. (2001) - A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif central (France). *The Science of the Total Environment*, 227, p. 225-239.

Salt D. E., Blaylock M., Kumar N. P. B. A., Dushenkov V., Ensley B. D., Chet I., Raskin I. (1995) - Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants of outstanding interest. *Bio-Technology* 13, p. 468-474.

Sas-Nowosielska A., Kucharski P., Malkowski E., Kuperberg J.M., Krynski K. (2004) - Phytoextraction crop disposal - an unsolved problem. *Environmental Pollution*, 128, p. 373-379.

Sauve S.M., McBride M., Hendershot W. (1998) - Soil solution speciation of lead : effect of organic matter and pH. *Soil Sci Soc Am J*, 62, p. 618-821.

Savage K.S, Tingle T.N, O'Day P.A., Waychunas G.A., Bird D.K. (2000) - Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Motehr Lode Gold District, tuolumne County, California. *Applied Geochemistry*, 15, p. 1219-1244.

Sayer J.A., Cotter-Howells J.D., Watson C., Hilier S., Gadd G.M. (1999) - Lead mineral transformation by fungi. *Current Biology*, 9, p. 691-694.

Scheuhammer, A.M., Norris S. L. (1995) - Examen des impacts environnementaux de la grenaille et des plombs de pêche en plomb au Canada, Service canadien de la faune, Environnement Canada, Ottawa.

Schnitzer M., Skinner S.I.M. (1967) - Ogano-metallic interactions in soils. 7. stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Mg^{2+} fulvic acid complexes. *Soil Science*, 103, p. 247-252.

Schroder J.L., Basta N.T., Casteel S.W., Evans T.J., Payton M.E., Si J. (2004) - Validation of the In Vitro Gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 33, p. 513-521.

- Schmitt J.-M., Huet-Taillanter S., Thiry M.** (2002) - La friche industrielle de Mortagne-du-nord (59) - II- Altération oxydante de scories, hydrochimie, modélisation géochimique, essais de lixiviation et proposition de remédiation *Bull. Soc. Géol. France*, t. 173, n°4, p. 383-393.
- Scudato R.J., Estes E.L.** (1975) - Clay-Lead Sorption Studies. *Environmental Geology*, 1, p. 167-170.
- Settle D.M., Patterson C.C.** (1980) - Lead in albacore: guide to lead pollution in Americans. *Science*, 207, p. 1167-1176.
- Sever C.** (1993) - Lead and outdoor ranges. *in National Shooting Range Symposium Proceedings*, 17-19 October, Salt Lake City, Utah.
- Sheppards S.C., Evenden W.G., Pollock R.J.** (1989) - Uptake of Natural Radionuclides by Field and Garden Crops. *Canadian Journal of Soil Science*, 69, p. 751-767.
- Shi W., Becker J., Bischoff M., Turco R.F., Konopka A.E.** (2002a) - Association of microbial community composition and activity with lead, chromium, and hydrocarbon contamination. *Applied Environ. Microbiol.*, 68, p. 3859-3866.
- Shi W., Bischoff M., Turco R., Konopka A.** (2002b) - Long term effects of chromium and lead upon the activity of soil microbial communities. *Applied Soil Ecology*, 21, p. 169-177.
- Shu W.S., Ye Z.H., Lan C.Y., Zhang Z.Q., Wong M.H.** (2001) - Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environment International*, 26, 5-6, p. 389-394.
- Singh B., Sekhon G.S.** (1977) - Adsorption, Desorption and Solubility Relationships of Lead and Cadmium in Some Alkaline Soils. *Journal of Soil Science*, 28, p. 271-275.
- Sobanska S.** (1999) - Étude de la spéciation du Plomb et du Zinc dans les poussières industrielles et dans un sol contaminé. Approche par méthodes spectroscopiques. Ph. D. Thesis, université des sciences et technologies de Lille, Villeneuve-d'Ascq, France, 152p.
- Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Guillermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.C., Wignacourt J.P.** (1999) - Microchemical investigation of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science and Technology*, 33, p. 1334-1339.
- Soldatini G.F., Riffaldi R., Levi-Minzi R.** (1976) - Lead adsorption by Soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 6, p. 111-128.
- Stansley W., Widjeskog L., Roscoe D.E.** (1992) - Lead contamination and mobility in surface water at trap and skeet ranges. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 49, p. 640-647.

Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourier H. (1996) - Programme de Recherches Concertées (in French): étude d'un secteur pollué par les métaux. Typologie et cartographie des sols, inventaire des polluants minéraux, étude de la migration verticale de Cd, Cu, Pb et Zn. Rapport Conseil régional Nord-Pas de Calais-Secrétariat d'Etat à la Recherche-ISA-INRA, Lille.

Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourier H. (2000) - Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107, p. 377-389.

Sturchio N.C., Chiarello R.P., Cheng L., Lyman P.F., Bedzyk M.J., Qian Y., You H., Yee D., Geissbuhler P., Sorensen L.B., Liang Y., Baer D.R. (1997) - Lead adsorption at the calcite-water interface : Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, 2, p. 251-263.

Swaine D.J. (1986) - Lead. *in* D.C. Adriano (éd.), Trace elements in the terrestrial environment, Springer Verlag, New York.

Swaine D. J. (1955) - The trace element content of soils. Techn. Comm., 48, Commonwealth Bureau Soil Sci., York, England, Herald Printing Works, 157 p.

Swallow K.C., Hume D.N., Morel F.M.M. (1980) - Sorption of copper and Lead by Hydrous Ferric Oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 14, p. 1326-1331.

Tauriainen S., Karp M., chang W., Virta M. (1998) - Luminescent bacterial sensor for cadmium and lead. *Biosensors & Bioelectronics*, 13, p. 931-938.

Tauriainen S.M., Virta M.P.J., Karp M.T. (2000) - Detecting bioavailable toxic metals and metalloids from natural water samples using luminescent sensor bacteria. *Wat. Res.*, 34, p. 2661-2666.

Tessier A., Fortin D., Belize N., De Vitre R.R., Leppard G.G. (1996) - Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter : Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, p. 387-404.

Thiry M., Huet-Taillanter S., Schmitt J.-M. (2002) - La friche industrielle de Mortagne-du-nord (59) - I- Prospection du site", composition des scories, hydrochimie, hydrologie et estimation des flux. Bull. Soc. Géol, France, t. 173, n°4, p. 369-381.

Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D., Hart B.R., Powell M.A. (2003) - Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India. *Applied Geochemistry*, 18, 1723-1731. *et al.*

Wouters L.C., Van Grieken R.E., Linton R.W., Bauer C.F. (1988) - Discrimination between coprecipitated and adsorbed lead on individual calcite particles using laser microprobe mass analysis. *Anal. Chem.*, 60, p. 2218-2220.

Wright, J., Rice K.R., Murphy B., Conca J.L. (2004) - "PIMS Using Apatite II™: How It Works To Remediate Soil and Water." In Sustainable Range Mgmt., Eds., R.E. Hinchee and B. Alleman, Battelle Press, Columbus, OH. Wright. Voir également : <http://www.pimsnw.com/apatite.html>

Xia K., Bleam W., Helmke P.A. (1997) - Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, p. 2211-2221.

Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. (1991) - Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, p. 1549-1562.

Zänker H., Moll H., Richter W., Brendler V., Henning C., Reich T., Kluge A., Hüttig G. (2002) - Detection and characterization of ultrafine Fe-As-Pb colloids in Acid Rock Drainage solution from an ore mine. EGS XXVII, Nice, France

Zimdahl R. L., Hassett J. J. (1977) - Lead in Soil. In Lead in the Environment. W. R. Boggess and B. G. Wixson (eds.), 93-98. NSF/RA-770214.

Glossaire

Anglésite	PbSO_4
Arseniate de plomb	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$
Arsénopyrite	FeAsS
Barytine	BaSO_4
Beudantite	$\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Boulangérite	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$
Bromure de plomb	PbBr_2
Calcédoine	SiO_2
Calcite	CaCO_3
Cérusite	PbCO_3
Chalcopyrite	CuFeS_2
Crocoïte	PbCrO_4
Chlorure de plomb	PbCl_2
Dioxyde de plomb	PbO_2
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Fluorine	CaF_2
Fluoropyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Franckéite	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$
Galène	PbS
Hydrocérusite	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Hydroxyde de plomb	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
Hydroxypyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Litharge	PbO

Magnétite	Fe_3O_4
Marcasite	FeS_2
Minium (tétraoxyde de plomb)	$\text{Pb}^{2+}_2\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$
Pyrite	FeS_2
Plumbogummite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Plumbojarosite	$\text{Pb}(\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Pyrrhotine	$\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$
Pyromorphite	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Raspite	PbWO_4
Quartz	SiO_2
Sidérite	FeCO_3
Sphalérite	ZnS
Vanadinite	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$
Wulfénite	PbMoO_4



Centre scientifique et technique
Service environnement industriel et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemain
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34