

Atténuation des métaux à l'aval de sites de stockage de déchets – Synthèse bibliographique

rapport final

BRGM/RP-54417-FR
Décembre 2005

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM CV 04 000115 (point 7).

B. Jourdan, P. Piantone, C. Lerouge, D. Guyonnet

Vérificateur :

Original signé par :

Ph. BLANC



Approbateur :

Original signé par :

D. DARMENDRAIL



Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000



Mots clés : Atténuation Naturelle, Métaux, Déchets, Stockage.

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

Jourdan, B., Piantone, P., Lerouge C., Guyonnet, D. (2005) - Atténuation des métaux à l'aval de sites de stockage de déchets – Synthèse bibliographique. Rapport BRGM/RP-54417-FR.

Synthèse

La présente étude a été élaborée 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 04 000115 (point 7). Elle a pour objectif de dresser une synthèse bibliographique portant sur l'atténuation des métaux dans le sous-sol, à l'aval de sites de stockage de déchets. Cette étude vient en complément du travail déjà mené par le Brgm sur "*l'atténuation naturelle des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée - Guide de recommandations*" (BRGM/RP-53096-FR, février 2004). Ce précédent travail illustre, par le biais de la modélisation, l'importance des réactions de spéciation et notamment de précipitation de phases minérales, sur le devenir et le transfert des métaux et métalloïdes dans le sous-sol et donc sur les risques. Il s'agissait en particulier de souligner les limites, pour ces polluants potentiels, de l'utilisation du concept de « Kd » qui suppose un échange instantané et parfaitement réversible entre la fraction de polluant dissoute dans l'eau du sous-sol et la fraction adsorbée à la surface des particules solides du sous-sol, sans tenir compte notamment des phénomènes de précipitation. Ainsi, l'hypothèse du « Kd » revient à introduire un « retard » de transfert de polluants, mais ne contribue pas à abaisser les niveaux de concentration à long terme. C'est en cela qu'elle peut donner lieu à des estimations d'impact pouvant être qualifiées « d'exagérément majorantes ».

Ce rapport de synthèse bibliographique relate des cas réels relevés dans la littérature où les investigateurs ont observé un abattement des concentrations en métaux dans l'environnement de la source de pollution, lié à des précipitations de phases minérales qui piègent les métaux. L'accent est mis sur les sites de stockage de déchets. Par contre, en raison du relativement faible nombre d'études où la matrice solide du sol a fait l'objet d'analyses minéralogiques afin de détecter des minéraux piégeant les métaux, la recherche a été étendue à d'autres types de sources. La synthèse bibliographique confirme les conclusions du rapport de modélisation et en particulier que le transfert du plomb dans le sous-sol est particulièrement limité en raison notamment de la précipitation de phases carbonatées ou de sulfures, tandis que pour certains métaux ou métalloïdes, une attention toute particulière doit être portée à la réversibilité du piégeage minéral. C'est le cas notamment pour l'arsenic, élément particulièrement sensible aux conditions d'oxydo-réduction du milieu et qui peut être relativement immobile en conditions oxydantes mais mobile en conditions réductrices.

Sommaire

1. Introduction : contexte et objectifs de l'étude.....	11
1.1 CONTEXTE	11
1.2 OBJECTIFS.....	12
2. Rappels sur l'origine des métaux dans les sols et sur les mécanismes de l'atténuation naturelle.....	15
2.1 ORIGINE DES METAUX DANS LES SOLS	15
2.1.1 ORIGINE NATURELLE : LE FOND GEOCHIMIQUE	15
2.1.2 ORIGINE ANTHROPIQUE	16
2.1.3 ORIGINE ET TENEURS DU Pb, Ni, Cd, Hg ET AS DANS LES SITES DE STOCKAGES DE DECHETS ET LES LIXIVIATS.....	17
2.1.4 CONCLUSIONS.....	19
2.2 ATTENUATION NATURELLE.....	19
2.2.1 DEFINITION	19
2.2.2 ATTENUATION NATURELLE OU IMMOBILISATION ?	20
2.2.3 PRINCIPAUX MECANISMES DE L'ATTENUATION NATURELLE.....	20
3. Cas répertoriés d'atténuation de métaux par des phases minérales à l'aval de sites de stockage de déchets	23
3.1 SITE DE SARNIA, ONTARIO (CANADA).....	23
3.1.1 PRESENTATION	23
3.1.2 NATURE ET EVOLUTION DES PHASES MINERALES PORTEUSES DES METAUX	24
3.1.3 CONCLUSION	25
3.2 SITE DE KENNEBEC (MAINE, ETATS-UNIS)	25
3.2.1 PRESENTATION	25
3.2.2 NATURE ET EVOLUTION DES PHASES MINERALES PORTEUSES D'ARSENIC	25
3.2.3 CONCLUSION	26
3.3 SITE DE HORN (AUTRICHE).....	26
3.3.1 PRESENTATION	26
3.3.2 RESULTATS.....	27
3.3.3 CONCLUSION	28
3.4 SITE DE LOSTORF (SUISSE).....	29
3.4.1 PRESENTATION	29
3.4.2 PHASES PORTEUSES DE CADMIUM	29
3.4.3 CONCLUSIONS.....	30

3.5	SITE DE AL-AIN (EMIRATS ARABES UNIS)	30
3.5.1	<i>PRESENTATION</i>	30
3.5.2	<i>RESULTATS ET CONCLUSION</i>	31
3.5.3	<i>CONCLUSIONS</i>	32
4.	Autres cas répertoriés d'atténuation de métaux par des phases minérales à l'aval de sites contaminés	33
4.1	VILLA HORACE (ITALIE)	34
4.1.1	<i>PRESENTATION DU SITE</i>	34
4.1.2	<i>RESULTATS</i>	34
4.1.3	<i>CONCLUSIONS</i>	35
4.2	SITES DE TIRS DE LOISIRS (SUEDE, ETATS-UNIS)	36
4.2.1	<i>PRESENTATION DES SITES ETUDIES</i>	36
4.2.2	<i>RESULTATS</i>	37
4.2.3	<i>CONCLUSIONS</i>	40
4.3	SITE MINIER DE NISHINOMAKI (JAPON)	41
4.3.1	<i>PRESENTATION DU SITE</i>	41
4.3.2	<i>COMPOSITION ET EVOLUTION DES PHASES MINERALES</i>	42
4.3.3	<i>CONCLUSION</i>	42
4.4	SITE MINIER DE SOBEO (COREE DU SUD)	43
4.4.1	<i>PRESENTATION DU SITE</i>	43
4.4.2	<i>LES PHASES MINERALES PORTEUSES DE METAUX</i>	43
4.4.3	<i>CONCLUSION</i>	43
4.5	VALLEE DU GANGE	44
4.5.1	<i>PRESENTATION</i>	44
4.5.2	<i>ORIGINE DE LA CONTAMINATION PAR L'ARSENIC</i>	44
4.5.3	<i>MECANISMES MIS EN ŒUVRE</i>	45
5.	Tableau récapitulatif	47
6.	Conclusions : recommandations relatives à la prise en compte de l'atténuation des métaux à l'aval des sites de stockage de déchets	59
7.	Bibliographie	63
8.	Annexes	73

Liste des illustrations

Illustration 1 - Teneurs naturelles moyennes des éléments métalliques Pb, Ni, Cd, Hg ainsi que l'As dans les roches (Barbier et Piantone, 2001) et les sols (McLean et Bledsoe, 1992).....	15
Illustration 2 - Exemples de concentrations moyennes en métaux (Pb, Ni, Cd, Hg) et métalloïde (As) observées dans des sols contaminés par des activités humaines.....	16
Illustration 3 - Estimations des tonnages de métaux enfouis dans des sites de stockage de déchets ménagers en Norvège.....	17
Illustration 4 - Teneurs en Pb, Cd, Ni, Hg et As mesurées dans des lixiviats de sites de stockage de déchets (Baun et Christensen, 2004 ; Mimides et Perraki, 2000).	18
Illustration 5 - Résultats des extractions séquentielles de la couche 0-1 cm de la barrière argileuse sous-jacente au site de stockage des déchets.	28
Illustration 6 - Teneurs en Cd (mol.L^{-1}) dans les lixiviats durant les 7 périodes pluvieuses (nov 94, mai 95, juin 95, nov 95, juin 96, aout 96, nov 96) en fonction du pH et concentrations calculées à l'équilibre thermodynamique avec l'otavite [CdCO_3] et l'hydroxyde de cadmium [$\text{Cd}(\text{OH})_2$].	30
Illustration 7 - Résultats des extractions séquentielles des éléments métalliques Cd, Ni, Pb dans les sols au voisinage de la décharge Al Ain.....	31
Illustration 8 - Description succincte des sites de tirs étudiés (Cao et al.,2003 ; Lin et al.,1995).....	36
Illustration 9 - Phases minérales observées dans les sols de sites de tirs (Hardisson, 2003).	41
Illustration 10 - Récapitulatif des études de cas détaillées dans le présent rapport.....	48
Illustration 11 - Principales phases solides impliquées dans la rétention des métaux à l'aval des sites de stockage de déchets.	60
Illustration 12 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de plomb.	77
Illustration 13 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de nickel.....	80
Illustration 14 - Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de cadmium	82
Illustration 15 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de mercure	84
Illustration 16 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs d'arsenic.....	86
Illustration 17 - Principales espèces minérales naturelles identifiées comme étant porteuses de Pb, Ni, Cd, Hg et As	88
Illustration 18 - Estimations des quantités de Pb répandu sur les sites dédiés aux activités de tirs de loisirs	108

Illustration 19 - Photographie d'un champ de tir situé à Blacksburg, Etat de Virginie, Etats-Unis (Craig et al., 1999)..... 109

Liste des Annexes

Annexe 1 Caractéristiques géochimiques des métaux considérés 75

Annexe 2 Diagramme de stabilité pour différents minéraux de plomb secondaires à 25°C et 1 bar pour le système Pb – S - C- P – O - H..... 89

Annexe 3 Diagramme Eh-pH à 298 °K et 1 bar pour le système Ni-Fe-S-O-H et le système Ni-C-S-O-H..... 93

Annexe 4 Diagramme Eh-pH à 298 °K et 1 bar pour le système du diagramme Cd-S-O-H..... 97

Annexe 5 Diagramme de stabilité des espèces majeures du mercure à 25°C en fonction du Eh et du pH 101

Annexe 6 Contexte et intérêt des études de cas relatives aux sites de tirs..... 105

1. Introduction : contexte et objectifs de l'étude

1.1 CONTEXTE

Le stockage représente un maillon essentiel de la gestion des déchets. Il demeure aujourd'hui la principale destination des déchets ménagers et assimilés (environ 70 %) générés dans les pays de l'OCDE. Malgré une nette amélioration des systèmes de gestion des déchets, il est à prévoir qu'à l'horizon 2020, encore environ 50 % des déchets urbains continueront d'être envoyés en décharge, au bénéfice de la valorisation. Toutefois, le volume correspondant demeurera toujours important en raison de l'augmentation constante de la production de déchets. Dans les pays de l'OCDE, cette dernière est estimée à +30% entre les années 2000 et 2020, pour s'établir à 640 kg/habitant/an (OCDE, 2001 ; Zacarias-Farah et Geyer-Allely, 2003).

De grandes quantités de métaux sont enfouies lors du stockage des déchets. En effet, les métaux sont présents dans la plupart des constituants des déchets sous diverses formes : peintures, produits de maintenance des véhicules, produits pharmaceutiques, piles et batteries, etc. (Rousseau, 1990).

Les lixiviats (eaux de percolation) constituent le principal vecteur de transport de la pollution métallique issue des sites de stockage de déchets. Même si les installations ouvertes récemment (installations visées par le décret du 9 septembre 1997¹) sont soumises à un contrôle des effluents particulièrement rigoureux, il n'en demeure pas moins qu'elles continueront à produire des lixiviats pendant plusieurs dizaines d'années même après leur fermeture. Cette observation est d'autant plus valable pour les décharges anciennes. Il en résulte donc un risque potentiel de migration des éléments métalliques dans le sous-sol.

Les métaux et métalloïdes représentent un problème environnemental majeur puisqu'ils peuvent migrer vers les eaux souterraines, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et présenter des risques pour la santé humaine.

La spécificité de ces risques est intrinsèquement liée à la particularité des installations de stockage : les émissions associées ont la caractéristique essentielle d'être différées dans le temps. En effet, contrairement aux autres modes de gestion des déchets, les émissions des sites de stockage (rejets atmosphériques et rejets liquides, les lixiviats) n'interviennent pas immédiatement après l'opération d'enfouissement : elles sont réparties sur une durée à la fois longue et variable pouvant aller jusqu'à plusieurs décennies.

¹ Arrêté du 9 septembre 1997 relatif aux installations de stockage de déchets ménagers et assimilés (JO du 2 octobre 1997).

L'évaluation des risques liés aux sites de stockage (Hjelmar *et al.*, 2001) consiste à estimer, en un point dit "de conformité", l'impact d'une source de pollution (par exemple un site de stockage de déchets) sur une cible (notamment les eaux souterraines). Dans ces évaluations des risques, la migration des métaux est généralement appréhendée par le biais d'un coefficient de partage solide/liquide (noté K_d). Ce paramètre suppose à la fois l'instantanéité et la totale réversibilité de l'échange des métaux entre l'eau du sous-sol et les particules solides. Dans la plupart des cas, il en découle une surestimation de la mobilité à long terme des polluants métalliques dans le sous-sol et les eaux souterraines (approche exagérément majorante) en raison de la non prise en compte des mécanismes d'atténuation des métaux que sont la précipitation des phases minérales ou la complexation de surface, qui provoquent une immobilisation du contaminant qui est plus ou moins stable et durable selon les conditions géochimiques du milieu.

On notera qu'il est d'autant plus important que ces mécanismes soient mieux pris en compte que le renforcement récent de la législation, notamment la Directive Eau 2000/60/CE² qui précise que les substances de la liste prioritaire doivent être soumises à un objectif de rejet zéro vers les eaux souterraines, impose en toute rigueur de placer le point de conformité directement à l'aplomb du site (l'installation de stockage) au droit de l'aquifère. Dans cette hypothèse, les mécanismes de dilution / dispersion dans les eaux souterraines ne contribuent plus à l'abattement des concentrations.

1.2 OBJECTIFS

En 2004, un rapport a été rédigé pour le MEDD intitulé « Atténuation naturelle des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée » (Blanc *et al.*, 2004). Ce rapport abordait l'influence de la spéciation chimique des métaux sur l'atténuation des concentrations par le biais de la modélisation. Suite à la rédaction de ce rapport, le MEDD a demandé au BRGM de réaliser une synthèse bibliographique de cas concrets de pollutions métalliques au droit de sites de stockage de déchets où les investigateurs ont effectivement observé un piégeage des polluants métalliques notamment sous la forme de précipitations minérales.

C'est l'objet du présent rapport que de présenter de tels cas concrets où des pollutions métalliques ont subi l'influence de l'atténuation naturelle. Ainsi, l'objectif sous-tendu est de vérifier et de conforter par des données réelles issues du terrain le fait que pour certains éléments métalliques, l'hypothèse d'un équilibre instantané et réversible (hypothèse K_d) pour simuler leur devenir dans le sous-sol peut aboutir à des estimations d'impact qui peuvent être qualifiées d'exagérément majorantes. On trouvera une description des limites du concept de K_d appliqué aux polluants métalliques dans le rapport Blanc *et al.* (2004).

² Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. (JO n° L 327 du 22/12/2000 p. 0001 - 0073).

Cinq éléments inorganiques sont retenus : le plomb (Pb), le nickel (Ni), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et l'arsenic (As). Ces éléments sont généralement présents dans les lixiviats issus des sites de stockage de déchets. Le Pb, le Cd, le Ni et le Hg sont inclus dans la liste des substances dangereuses prioritaires définie par la Décision 2455/2001/CE³. L'arsenic figure dans la liste minimale des substances pour lesquelles les états membres sont tenus de fixer des seuils (proposition du 19/09/2003 de Directive du Parlement européen et du Conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution⁴).

Plusieurs points sont examinés au travers des études de cas présentées :

- la forme sous laquelle l'élément est piégé,
- les conditions physico-chimiques de l'atténuation et leur évolution,
- la réversibilité de l'atténuation,
- l'évolution éventuelle de l'atténuation, conséquence des deux points précédents.

Le principal objectif de ce rapport est donc de fournir des éléments, à partir d'exemples concrets relatés dans la littérature, en faveur d'une prise en compte de la spéciation chimique des polluants métalliques dans les évaluations des risques.

Ainsi, après un premier chapitre consacré à de brefs rappels sur l'origine des métaux dans les sols et sur les mécanismes de l'atténuation naturelle, ce document présente dans les chapitres suivants des cas répertoriés d'atténuation de métaux par des phases minérales. Ces études de cas concernent des sites de stockage de déchets ainsi que des sites contaminés. Le dernier chapitre est consacré aux recommandations relatives à la prise en compte de l'atténuation des métaux à l'aval de sites de stockage de déchets.

³ Décision 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE.

⁴ Proposition pour laquelle le Conseil de l'Union Européenne lors de sa 26707^{ème} session en date du 24 juin 2005 est parvenu à un accord politique à la majorité qualifiée.

2. Rappels sur l'origine des métaux dans les sols et sur les mécanismes de l'atténuation naturelle

2.1 ORIGINE DES METAUX DANS LES SOLS

2.1.1 Origine naturelle : le fond géochimique

Les métaux sont naturellement présents dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération des roches mères du sous-sol : il s'agit du fond géochimique qui se définit par **la teneur naturelle ou originelle en éléments traces dans un sol en absence de tout processus d'apport ou d'exportation vers ou hors d'un site considéré.**

Le fond géochimique correspond à une valeur moyenne à laquelle est associée une variabilité dépendante de l'échelle spatiale considérée (région, horizon, ...). La teneur naturelle dépend de la concentration en élément de la roche originelle ainsi que des processus naturels intervenus lors des périodes géologiques de formation du sol qui ont pu libérer ou concentrer l'élément considéré.

L'illustration 1 présente des teneurs naturelles moyennes des éléments Pb, Ni, Cd, Hg et As dans les roches (Barbier et Piantone, 2001) ainsi que dans les sols (McLean et Bledsoe, 1992, Baize, 2002).

L'annexe A fait une synthèse des principales caractéristiques géochimiques des métaux considérés dans ce rapport avec notamment les principales phases minérales porteuses de ces métaux.

Elément	Gammes de teneurs moyennes observées dans les roches (ppm / ppb*)	Teneurs moyennes et gammes de variabilité dans les sols (ppm)	
Pb	0,3 à 250	10	2 à 200
Ni	0,5 à 2000	40	5 à 500
Cd	0,0009 à 10	0,06	0,01 à 0,70
Hg	<4* à 14300*	0,03	0,01 à 0,3
As	<0,07 à 60	5	1 à 50

Illustration 1 - Teneurs naturelles moyennes des éléments métalliques Pb, Ni, Cd, Hg ainsi que l'As dans les roches (Barbier et Piantone, 2001) et les sols (McLean et Bledsoe, 1992).

2.1.2 Origine anthropique

Les teneurs les plus élevées en éléments inorganiques rencontrées dans les sols sont fortement liées à l'activité humaine. Les principales activités mises en cause sont les suivantes :

- **pratiques agricoles** : épandages d'insecticides, de fongicides, d'engrais, de boues résiduaires urbaines ou de composts d'ordures ménagères, etc.
- **pollutions dues aux retombées atmosphériques** : industries extractives et métallurgiques, pratiques liées à l'incinération, utilisation des énergies fossiles, essence au plomb, , etc.
- **stockage de déchets urbains ou industriels** : résidus des activités de mines et de fonderies de métaux, installations de stockage de déchets, etc.

L'illustration 2 présente quelques exemples de contamination des sols par les activités humaines reportées dans la littérature.

Nature du contaminant	Sols contaminés	Teneurs observées (mg.kg ⁻¹ de sol)	Références
Pb	Sol à proximité d'une ancienne mine de cuivre (Suède)	17 à 920	Lin <i>et al.</i> (1998)
Pb	Sol de sites de tirs de loisirs (Angleterre, Finlande, Suède, Danemark)	10 620 à 100 000	Mellor et Mc Cartney (1994) Astrup <i>et al.</i> (1999) Lin (1996) Manninen et Tanskanen (1993) Cao <i>et al.</i> (2003).
Ni	Sol urbain à proximité d'usines de traitement de surface (Italie)	30 à 1983	Abollino <i>et al.</i> (2002)
Cd	Sol urbain à proximité d'usines de traitement de surface (Italie)	1 à 8	Abollino <i>et al.</i> (2002)
Cd	Sol à proximité d'usines chimiques (Taïwan)	1,5 à 378	Chen et Lin (2005)
Hg	Sédiments de la rivière Naboc à proximité d'une ancienne mine d'or (Philippines)	13 à 55	Appleton <i>et al.</i> (2006)
As	Sol de jardin situé à proximité d'activités industrielles (Angleterre)	144 à 892	Thornton <i>et al.</i> (2001)
As	Sol agricole à ~1 km d'activités métallurgiques Pb et Zn (Nord, France)	50 à 70	Laperche et Hammade (2002)

Illustration 2 - Exemples de concentrations moyennes en métaux (Pb, Ni, Cd, Hg) et métalloïde (As) observées dans des sols contaminés par des activités humaines

2.1.3 Origine et teneurs du Pb, Ni, Cd, Hg et As dans les sites de stockages de déchets et les lixiviats

Le **plomb** est présent dans les batteries et les piles, les pigments et les stabilisants, les gaines et canalisations, gainages de câbles, plombs de chasse, alliages, verreries, produits cosmétiques (teinture pour les cheveux), teinture des textiles, mastics, allumettes, additifs de l'essence, etc.

Le **nickel** est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est également employé dans la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine, batteries alcalines nickel-cadmium ainsi que dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques, etc.

Le **cadmium**, de par ses propriétés physiques (point de fusion bas, bonne conductivité électrique et résistance à la corrosion), est un métal utilisé dans divers procédés (électrodéposition, stabilisation des matières plastiques, ...) et entre dans la fabrication de divers produits (batteries, pigments, ...).

Le **mercure** est contenu dans les thermomètres, batteries électriques, équipements électriques, peintures, etc.

L'**arsenic** entre dans la composition de nombreux produits phytosanitaires comme les arséniate de plomb ou de calcium. Il est employé pour traiter le bois (arséniate de cuivre chromé), dans les semi-conducteurs (arséniure de gallium AsGa), en tant qu'agent désoxydant du verre pour éviter la formation de bulles grâce à l'arsénolite (As_2O_3), dans la fabrication de pigments de peinture en association avec le cuivre, dans l'élaboration de plombs de chasse, en association avec le plomb dont il augmente la dureté, et plus généralement dans les alliages avec le cuivre, le plomb ou l'or, afin d'augmenter leur dureté.

L'illustration 3 donne les résultats des estimations menées par Oygard *et al.* (2004) des tonnages d'éléments métalliques déposés dans des sites de stockage de déchets ménagers.

	Site n°1	Site n° 2	Site n°3	Site n°4
Année de démarrage	1980	1983	1968	1993
Masse totale de déchets enfouis (t)	190 000	350 000	98 000	544 000
Masse totale de Pb déposée (t)	85	160	44	243
Masse totale de Cd déposée (t)	1	1.9	0.53	2.94
Masse totale de Hg déposée (t)	0.29	0.54	0.15	0.83
Masse totale de Cr déposée (t)	4.0	7.4	2.1	11.5
Masse totale de Fe déposée (t)	1700	3100	870	4800

Illustration 3 - Estimations des tonnages de métaux enfouis dans des sites de stockage de déchets ménagers en Norvège.

Les eaux de percolation des sites de stockage de déchets peuvent ainsi contenir des éléments métalliques dont la teneur peut varier de quelques microgrammes à plusieurs milligrammes par litre. L'illustration 4 présente des teneurs en éléments métalliques observées dans les lixiviats issus de sites en activité. Ces données représentent un ordre de grandeur des concentrations que l'on peut observer à l'aval de sites de stockage dans divers pays. Il est à noter que ces valeurs peuvent varier au-delà des gammes de concentrations présentées selon les conditions propres à chaque site et notamment, en fonction des paramètres suivants (Baun et Christensen, 2004 ; Mimides et Perraki, 2000) :

- nature des déchets enfouis,
- âge du site,
- épaisseur de la barrière argileuse sous-jacente aux déchets,
- hydrogéologie du site.

Élément	Pays	Gammes de concentrations observées dans les lixiviats de sites de stockages de déchets ménagers (mg.L ⁻¹)
Pb	Allemagne	0.008 à 1.02
	Danemark	0.0005 à 1.5
	Etats-Unis	< 0.1 à 1.40
	Angleterre	< 0.04 à 0.28
	Hong-Kong	0.03 à 0.12
	Norvège	0.001 à 0.015
	Grèce	0 - 5
Cd	Allemagne	0.0005 à 0.14
	Danemark	0.00002 à 0.030
	Etats-Unis	0.001 à 0.130
	Angleterre	< 0.01 à 0.03
	Hong-Kong	< 0.01 à 0.02
	Norvège	0.0001 à 0.002
Ni	Allemagne	0.02 à 2.05
	Danemark	0.001 à 3.2
	Etats-Unis	0.10 à 1.20
	Angleterre	< 0.03 à 0.33
	Hong-Kong	0.04 à 0.18
	Norvège	0.005 à 0.12
Hg	Allemagne	0.0002 à 0.05
	Danemark	0.00005
	Angleterre	0.019
	Grèce	0 à 2
As	Allemagne	0.005 à 1.6
	Danemark	0.0005 à 0.13
	Royaume-Uni	<0.001 à 0.049
	Grèce	< 0.11

Illustration 4 - Teneurs en Pb, Cd, Ni, Hg et As mesurées dans des lixiviats de sites de stockage de déchets (Baun et Christensen, 2004 ; Mimides et Perraki, 2000).

2.1.4 Conclusions

Malgré la présence éventuelle de zones d'anomalie géochimique comme par exemple celle du Massif Central où la teneur en arsenic est naturellement élevée, il est évident que ce sont les apports anthropiques répétés ou non durant de longues périodes (jusqu'à 50 ou 100 ans d'exploitation des sites, voire davantage) qui sont à l'origine de stocks importants d'éléments métalliques dans les sols pouvant conduire à des situations de pollution avérée. Les concentrations en métaux peuvent ainsi atteindre plusieurs grammes par kg de sol, soit plusieurs tonnes de contaminants par hectare (Robert et Juste, 1999).

Parmi les éléments inorganiques présents naturellement dans les sols ou introduits les activités anthropiques, les métaux et le métalloïde (arsenic) considérés dans la présente étude figurent parmi les éléments les plus fréquemment rencontrés aux côtés du fer, de l'aluminium, du magnésium, du manganèse, du cobalt, du zinc, du chrome et du cuivre. L'arsenic est souvent associé aux métaux en raison de sa toxicité élevée.

Il est à noter enfin que même si certains métaux sont des oligo-éléments indispensables à la vie (Cu, Zn, Ni, ...) tandis que d'autres (Cd, Pb, Hg) n'ont pas de fonction biologique connue, même à de très faibles concentrations, les métaux présentent une toxicité potentielle à des valeurs relativement très faibles.

2.2 ATTENUATION NATURELLE

Du fait de leurs propriétés, les métaux peuvent subir des phénomènes naturels basés sur des processus physiques, chimiques et biologiques. L'ensemble de ces phénomènes intervenant lorsqu'il n'y a pas d'intervention humaine sont regroupés sous la dénomination "atténuation naturelle".

2.2.1 Définition

L'atténuation naturelle est définie comme l'ensemble des "**processus se produisant dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention humaine, visant à réduire la masse la toxicité, la mobilité, le volume ou la concentration des contaminants dans ces milieux. Les processus pris en considération sont la dispersion, la dilution, la volatilisation, l'adsorption, les mécanismes de stabilisation ou de destruction des polluants, qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques**" (USEPA, 1999).

Les connaissances scientifiques sur l'atténuation naturelle sont très récentes et cette technique est utilisée pour la gestion et le traitement des sites depuis seulement une dizaine d'années aux Etats-Unis et depuis peu en Europe. Les principaux polluants concernés sont des composés organiques comme le benzène, le toluène, l'éthyl-

benzène, le xylène et plus récemment, les hydrocarbures chlorés (Mulligan et Yong, 2004). Son intérêt majeur réside dans son faible coût en regard des dépenses élevées parfois engagées sur plusieurs décennies par l'utilisation de techniques classiques de réhabilitation des sites.

2.2.2 Atténuation naturelle ou immobilisation ?

Il est important de rappeler que contrairement aux substances organiques pour lesquelles l'atténuation naturelle peut se traduire par une disparition partielle ou totale de ces substances grâce à des phénomènes de dégradation, **les métaux ne se dégradent pas mais restent présents dans le milieu sous une autre forme chimique parfois moins mobile et/ou moins toxique.**

C'est dans ce sens que de nombreux auteurs utilisent le terme "atténuation naturelle" pour évoquer l'immobilisation des métaux dans le sol. Conformément à la littérature, le terme "atténuation naturelle" sera utilisé dans le présent rapport afin d'illustrer les phénomènes naturels relatifs à l'immobilisation des métaux dans le sous-sol.

2.2.3 Principaux mécanismes de l'atténuation naturelle

Deux catégories de phénomènes entrent dans le champ d'application de l'atténuation naturelle : les réactions abiotiques et les réactions biotiques (Mulligan et Yong, 2004).

- **mécanismes abiotiques** : dilution, dispersion, adsorption (accumulation de matière à l'interface solide/liquide par complexation ou échange d'ions) et la précipitation / co-précipitation.
- **mécanismes biotiques** : ils correspondent à l'intervention des microorganismes (bactéries, protozoaires, champignons, algues) qui contribuent de façon directe ou indirecte à la solubilisation des éléments métalliques, notamment par le biais de transfert d'électrons selon divers mécanismes. Ils jouent également un rôle dans leur immobilisation par des phénomènes de sorption ou de co-précipitation en combinaison avec des molécules organiques.

Les processus mis en jeu par l'atténuation naturelle des métaux sont gouvernés par :

- les propriétés physico-chimiques propres à chaque élément (valence, rayon ionique, aptitude à être ionisé, ...) ; le plomb a ainsi tendance à être immobilisé plus facilement que le cadmium,
- les conditions du milieu : propriétés et composition du sol et des phases fluides, liquide et gazeuse.

Les principaux paramètres du milieu qui vont influencer le devenir des métaux dans le sous-sol sont les suivants :

- le **pH** détermine directement la solubilité des phases minérales telles que les oxydes et hydroxydes métalliques. La solubilité minimale, c'est-à-dire l'atténuation maximale, est souvent atteinte aux pH proches de la neutralité voire alcalins. De plus, le pH est un facteur essentiel de la spéciation des éléments en solution (cas du carbone inorganique).
- le **potentiel d'oxydo-réduction (noté rédox ou Eh)** influence directement la spéciation et la solubilité des éléments possédant plusieurs degrés d'oxydation (valence). Il peut également jouer un rôle indirect en modifiant la spéciation des ions susceptibles de complexer l'élément métallique. Les principaux éléments susceptibles de contrôler le potentiel rédox dans les systèmes géochimiques de surface sont l'oxygène (une augmentation de l'oxygène dissous augmente le Eh), l'hydrogène (une augmentation entraîne une chute de Eh), le fer (équilibre entre les valences I et II) et le soufre (équilibre entre les valences -II, +IV et +VI).

Les valeurs d'Eh dans les sols sont très variables (de - 300 mV dans les sols pauvres en oxygène à +700 mV dans les sols bien aérés et riches en oxygène). Par exemple, en milieu réducteur (faible Eh), les oxydes de fer et de manganèse sont solubilisés libérant ainsi les métaux associés, alors que les sulfates sont réduits en sulfures qui précipitent, pouvant immobiliser les éléments métalliques.

- La salinité des solutions influence la solubilité des métaux. Il est à noter que les lixiviats de décharge sont caractérisés par des salinités importantes.
- Les **ions en compétition**. Les concentrations des ions en solution déterminent la solubilité des phases solides pouvant adsorber ou coprécipiter les éléments métalliques. En solution, les ions libres forment des complexes solubles avec les ligands (Cl⁻, OH⁻, ...) et peuvent influencer sur la mobilité des métaux.
- Les **phases gazeuses**, notamment la pression partielle en oxygène et en gaz carbonique qui jouent un rôle primordial en contrôlant la chimie de la solution. Le gaz carbonique (CO₂) contrôle le pH par l'intermédiaire de la quantité de carbonates dissous et l'oxygène joue un rôle majeur sur l'établissement des conditions rédox, par le biais de l'équation de la dissociation de l'eau..
- L'**échange cationique**. La capacité d'échange cationique (CEC) d'un minéral hydraté comme les argiles (smectites, vermiculites, zéolites) est sa capacité maximale de cations échangeables. Les cations métalliques peuvent notamment s'échanger avec Ca²⁺ ou Mg²⁺.
- Les **colloïdes**, particules solides de taille comprise entre 1 µm et 1 nm, qui peuvent être de nature organique ou inorganique et qui possèdent une surface spécifique importante leur conférant une capacité d'adsorption élevée. Selon les propriétés électrostatiques du milieu, les colloïdes peuvent être transportés

dans le sous-sol : les éléments métalliques peuvent être piégés par les colloïdes mais migrer dans le sous-sol lors du transport de ces derniers.

- La **teneur en matière organique** : la matière organique du sol, notamment les substances humiques et fulviques, interagit avec les éléments métalliques au moyen de processus d'échanges cationiques ou de complexation. Elle peut participer activement à leur rétention dans le sol mais également à leur migration dans le sous-sol par transport sous forme de complexes ou de colloïdes. Le phénomène de complexation des éléments métalliques par les acides humiques et fulviques est attribué majoritairement à la présence de carboxylates (Vinkler *et al.*, 1976, Piccolo et Stevenson, 1981).

3. Cas répertoriés d'atténuation de métaux par des phases minérales à l'aval de sites de stockage de déchets

Ce chapitre présente cinq études de cas concrets mettant en évidence l'influence de l'atténuation naturelle sur le comportement des métaux au droit de sites de stockage de déchets. Les métaux et métalloïdes ciblés dans les recherches bibliographiques effectuées sont le plomb, le nickel, le cadmium, l'arsenic et le mercure.

Ces études de cas sont présentées par site et non par type de pollution car un même site peut comporter plusieurs types de contamination. A la fin du chapitre, un tableau récapitulatif est proposé.

On notera le très faible nombre de données disponibles dans la littérature. Un nombre très restreint d'études font état d'analyses minéralogiques de la fraction solide du sol prélevé à l'aval de sites de stockage, analyses nécessaires pour constater la réalité d'une précipitation de métaux sous la forme de phases minérales.

Il est à noter également qu'aucune étude de cas relevée dans la littérature ne traite de la mise en évidence des mécanismes de l'atténuation naturelle concernant le **mercure**. Bien que ce dernier figure dans la liste des substances dangereuses prioritaires définie par la Décision 2455/2001/CE, celui-ci ne fait pas l'objet, à notre connaissance, de recherches spécifiquement menées à l'aval de sites de stockages des déchets. Dans ce domaine, les publications sur le mercure concernent principalement des études relatives aux émissions gazeuses ; une publication portant sur l'analyse des teneurs en mercure dans les déchets au sein d'un site de stockage en activité ayant toutefois été relevée (Earle et Earle, 1999).

3.1 SITE DE SARNIA, ONTARIO (CANADA)

3.1.1 Présentation

La décharge "Confederation Road" située près de Sarnia dans la province de l'Ontario au Canada accueille des déchets ménagers depuis 1972. Ces derniers reposent sur une couche argileuse riche en carbonates de 30 cm d'épaisseur.

Sur la base d'analyses physicochimiques, Yanful *et al.* (1988) ont étudié la répartition des phases porteuses d'éléments métalliques (plomb, nickel, cuivre, zinc, et fer) à l'aplomb immédiat des déchets, entre 0 et 1,2 cm de profondeur au sein de la couche argileuse.

3.1.2 Nature et évolution des phases minérales porteuses des métaux

Les auteurs mettent en évidence les principaux points suivants :

- la teneur totale en nickel s'élève à $42 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sol, cette valeur étant constante sur le profil étudié et correspond au fond géochimique local. Les auteurs en concluent que la teneur en nickel dans les déchets enfouis est négligeable.
- la teneur en plomb à l'interface déchets / couche argileuse se situe à $75 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sol et diminue rapidement dès les premiers centimètres de profondeur pour atteindre une valeur de quelques $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sol à une profondeur de 10 cm. Les auteurs notent un comportement similaire pour le zinc et le cuivre. A noter par ailleurs que la migration du fer n'est que légèrement supérieure, elle atteint 20 cm dans le profil étudié.
- la spéciation des métaux (menée selon un protocole d'extractions séquentielles développé par Tessier *et al.*, 1979) montre que le plomb, fer et zinc sont majoritairement sous forme **carbonatée** (entre 80 et 88% des teneurs totales) ; le cuivre est principalement présent sous forme **complexée avec la matière organique** insoluble du milieu (59 % du cuivre total).

Ils suggèrent que la migration des métaux à l'aplomb du site de stockage s'explique par les mécanismes suivants :

- libération des éléments métalliques lors de la décomposition des déchets en raison de la production de CO_2 et d'acides organiques solubles,
- diffusion des métaux dans la couche argileuse, en raison de la très faible teneur en éléments métalliques de cette dernière,
- immobilisation des métaux majoritairement sous forme de précipités carbonatés (Pb, Fe, Zn) ou complexée avec la matière organique (Cu), en raison des conditions alcalines et réductrices du milieu ($E_h = -130 \text{ mV}$).

Les auteurs indiquent que ces phases carbonatées ou complexées néoformées sont stables dans les conditions de pH et de potentiel redox (E_h) actuelles du site.

Par ailleurs, sur la base de calculs thermodynamiques, les auteurs suggèrent la formation de cérusite [PbCO_3], malachite [$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$] et de smithsonite [ZnCO_3].

3.1.3 Conclusion

Les processus d'atténuation naturelle impliqués sur ce site (formation de phases carbonatées pour le plomb, le fer et le zinc ; complexation avec la matière organique pour le cuivre) sont d'un point de vue thermodynamique stables dans les conditions physico-chimiques du milieu en place et immobilisent les métaux suggérant ainsi que le risque de contamination des eaux souterraines demeure faible, même à long terme si les conditions physicochimiques du milieu demeurent stables.

La spéciation menée dans le cadre de cette étude permet d'apporter des informations intéressantes sur la présence de phases minérales néoformées. Cependant, il est à noter que ces conclusions reposent sur des analyses chimiques et des calculs thermodynamiques. Elles n'ont pas été confirmées par des analyses minéralogiques.

3.2 SITE DE KENNEBEC (MAINE, ETATS-UNIS)

3.2.1 Présentation

La carrière de Kennebec, située dans le sud du Maine aux Etats-Unis, a été exploitée pour la production de sable et de graviers dans les années 1920 puis rapidement transformée, dès la fin des années 1930, en décharge de déchets urbains et industriels. En 1980, suite à la détection dans un puits de composés organiques volatils dont l'origine a été attribuée à la présence de déchets dangereux entreposés sur le site, le stockage de déchets a été définitivement abandonné.

Dès 1995, suite à la mise en œuvre de traitements en vue d'éliminer la pollution créée par les composés organiques volatils (recouvrement des déchets par une couche d'argile de 0,50 m d'épaisseur, pose d'un système d'extraction des vapeurs, extraction et traitement des eaux souterraines), l'apparition d'une contamination des eaux souterraines par de l'arsenic fut constatée.

Les teneurs en arsenic observées dans les eaux souterraines prélevées aux alentours de la décharge sont comprises entre 8 et 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ avec une moyenne qui s'établit à $300 \mu\text{g.L}^{-1} \pm 140 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces valeurs sont très largement supérieures au seuil de qualité pour l'eau destinée à la consommation humaine fixé en 2001 par l'USEPA à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (entrée en vigueur de ce seuil en 2006).

3.2.2 Nature et évolution des phases minérales porteuses d'arsenic

Keimowitz *et al.* (2005) ont mis en évidence les deux points suivants :

- l'arsenic dissous dans les eaux souterraines est d'origine naturelle. Il correspond au fond géochimique local : les teneurs en arsenic dans les sédiments sont comprises entre 1 et 30 mg.kg^{-1} , avec une moyenne à 6,8 mg.kg^{-1} dans la fraction fine (0,185 – 0,073 mm) et 8,4 mg.kg^{-1} dans les argiles et limons.

- le stockage des déchets a généré un panache de lixiviats riches en matière organique dissoute labile ; ce dernier a modifié les conditions physico-chimiques du milieu en accentuant son **caractère réducteur** (faible demande en oxygène), **phénomène entraînant la libération de l'arsenic dans les eaux souterraines**.

3.2.3 Conclusion

Les données issues de cette étude de cas ne sont pas suffisantes pour fournir une description précise des mécanismes géochimiques relatifs à la libération de l'arsenic. Comme dans le cas de l'étude précédente, il est à noter le manque d'éléments minéralogiques permettant de confirmer le comportement de l'arsenic dans le milieu considéré. En tout état de cause, cette étude de cas met en évidence la réversibilité des phénomènes d'atténuation naturelle, en ce qui concerne la libération de l'arsenic d'origine naturelle en raison de conditions réductrices générées par le stockage de déchets.

3.3 SITE DE HORN (AUTRICHE)

3.3.1 Présentation

La décharge de déchets ménagers située dans les environs proches de la ville de Horn au nord-est de l'Autriche est en activité depuis 1992. Les déchets enfouis reposent sur une couche argileuse de 54 cm d'épaisseur, elle-même reposant sur une couche sableuse de 10 cm d'épaisseur.

Kugler et al. (2002) ont étudié la capacité de la barrière argileuse sous-jacente à la décharge à retenir les contaminants inorganiques, et notamment les métaux lourds (zinc, plomb, cuivre et cadmium). Ils ont eu recours à des analyses physicochimiques et minéralogiques mis en œuvre pour chacune des couches de profondeur suivantes : 1-2 cm, 3-5 cm, 7-9 cm, 11-15 cm puis par palier de 5 cm jusqu'à 65 cm.

Leur travail a été motivé par le fait que le bassin sur lequel est implantée la décharge représente un réservoir d'eau important dont le flux sous la décharge est orienté vers la ville de Horn.

3.3.2 Résultats

a) Composition de la barrière sous-jacente à la décharge

La barrière argileuse est constituée de quartz (30 à 60% m/m⁵ selon la profondeur), feldspaths (env. 5%), argiles (principalement kaolinite, 30 à 40%) et de calcite (0-5 %). La couche 1-2 cm est riche en carbonates (présence de calcite).

La capacité d'échange cationique (CEC) de la barrière argileuse moyenne est de 15 meq/100 g et varie entre 5 et 25 meq/100g selon la profondeur. Les profils de la partie centrale de la barrière (profondeur de 20 à 45 cm) présentent les valeurs de CEC les plus élevées.

b) Migration des métaux

L'analyse des métaux lourds selon un profil vertical dans la barrière argileuse montre que les teneurs les plus élevées sont mesurées dans les 2 premiers centimètres au contact de la décharge. Le reste du profil montre des teneurs en métaux comparable aux teneurs de référence (fond géochimique local).

Ces résultats montrent le rôle important que joue la fraction argileuse de la barrière dans les phénomènes de rétention (par sorption) des éléments métalliques.

Par des expériences en laboratoire, les auteurs montrent que les métaux lourds sont préférentiellement adsorbés sur les **argiles** (à 90 %). La séquence d'adsorption sur les argiles déterminée est la suivante : Pb > Cu > Zn > Cd. Cette notation signifie que vis-à-vis de l'argile, le cadmium est plus mobile que le zinc puis le cuivre et le plomb ; ce dernier étant par conséquent le moins mobile des éléments considérés.

Par ailleurs, d'autres auteurs ont calculé la mobilité des métaux lourds en milieu compétiteur. Les séquences les plus fréquemment observées sont Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni et Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn. Les métaux lourds les plus immobilisés sont le chrome, le plomb et le cuivre ; les moins adsorbés sont le cadmium, le nickel et le zinc (Gomes *et al.*, 2001 ; Covelo *et al.*, 2004 ; Abollino *et al.*, 2002 ; Barbier *et al.*, 2000). Il est à noter que les séquences obtenues ne suivent pas exactement l'échelle d'électronégativité des éléments considérés.

⁵ % m/m : pourcentage massique

c) Spéciation des métaux

Les auteurs ont mené des extractions séquentielles sur des échantillons prélevés dans la barrière sous-jacente au dépôt de déchets, à l'interface déchets/barrière, en vue de déterminer les phases piégeant les métaux.

Les résultats montrent que le plomb et le zinc sont majoritairement sous des formes très peu mobiles (fraction résiduelle E6 sur l'illustration 5) faisant suite au **piégeage des ces éléments par les minéraux argileux**. Ils sont également répartis en proportion élevée dans les **phases carbonatées et les oxy- et hydroxydes de fer et de manganèse (mécanismes de précipitation et coprecipitation)**.

Le cadmium est le métal le plus mobile des éléments considérés : seulement 25 % du cadmium total est présent dans la phase résiduelle immobile. Il est à noter également que la fraction des métaux immobilisés par les sulfures et la matière organique (fraction E5) est peu élevée (faible teneur en matière organique des sols). Enfin, les éléments métalliques extractibles à l'eau, donc facilement disponibles, sont en très faibles proportions (fraction E1).

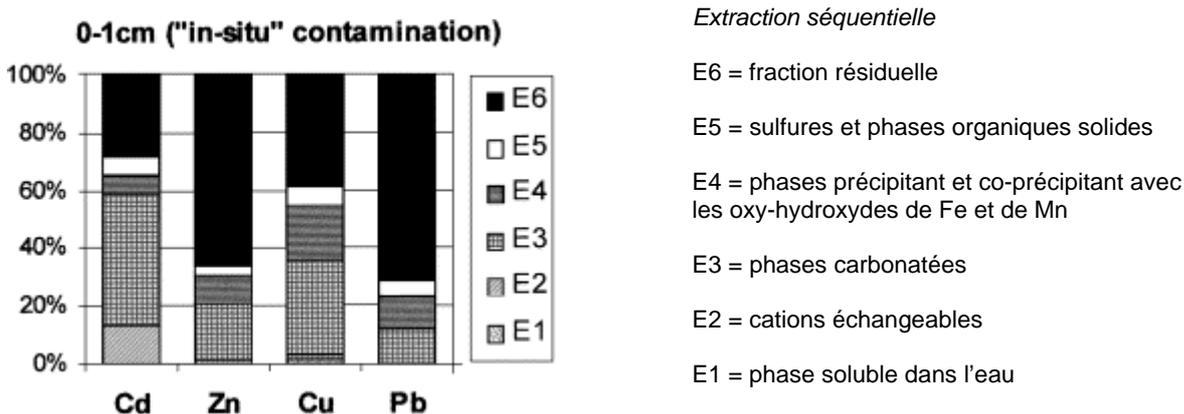


Illustration 5 - Résultats des extractions séquentielles de la couche 0-1 cm de la barrière argileuse sous-jacente au site de stockage des déchets.

3.3.3 Conclusion

Cette étude de cas met en évidence la très faible migration des métaux lourds après 10 années d'activité de la décharge. Le piégeage du plomb, cadmium, zinc et cuivre se fait principalement par adsorption/échange cationique sur les argiles et par précipitation et/ou co-précipitation de phases carbonatées et d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Dans le cas particulier du cadmium, l'élément métallique le plus mobile des métaux considérés, les phases prépondérantes sont les carbonates.

3.4 SITE DE LOSTORF (SUISSE)

3.4.1 Présentation

La décharge de Lostorf située en Suisse a accueilli des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères entre 1992 et 1996. Elle a été implantée sur une ancienne carrière de graviers. La décharge a une profondeur de 6 mètres. Sa surface n'est pas recouverte ; elle est en contact direct avec l'atmosphère. Les résidus enfouis reposent sur une couche drainante de graviers (épaisseur : 0,2 m) au-dessous de laquelle se trouve une couche d'argile (épaisseur : 0,8 m). Deux films géotextiles séparent d'une part les déchets du niveau drainant de graviers et d'autre part le niveau drainant et la couche d'argile.

Johnson *et al.* (1999) ont étudié les mécanismes géochimiques contrôlant la solubilité du cadmium. Pour cela, ils ont mesuré la concentration de cet élément dans les lixiviats issus de la décharge et ont procédé à des calculs thermodynamiques.

3.4.2 Phases porteuses de cadmium

Les prélèvements des lixiviats (pH alcalin) ont été réalisés en période sèche (pH voisin de 11) et pluvieuse (pH compris entre 8 et 9) entre 1994 et 1996.

Les teneurs en cadmium des lixiviats mesurée s'élève à $0.015 \mu\text{mol.l}^{-1}$ en période humide et de $0.031 \mu\text{mol.l}^{-1}$ en période sèche. Ces valeurs sont interprétées comme la résultante d'une dilution par les eaux de pluie des lixiviats à teneur relativement constante en cadmium.

L'accord des teneurs mesurées en cadmium et les valeurs calculées en équilibre avec l'otavite [CdCO_3] et l'hydroxyde de cadmium [Cd(OH)_2] suggère que la **précipitation de carbonates** joue un rôle important dans le contrôle de la solubilité de cet élément (voir Illustration 6).

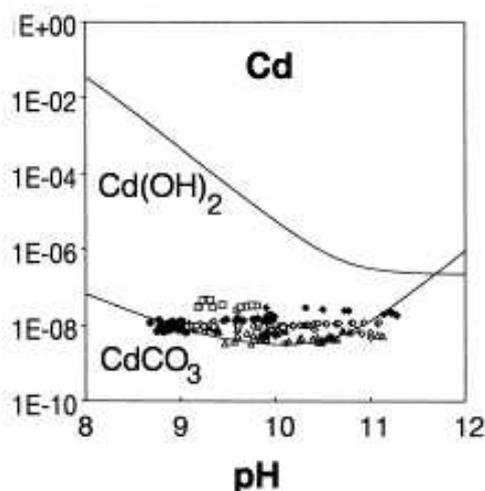


Illustration 6 - Teneurs en Cd (mol.L^{-1}) dans les lixiviats durant les 7 périodes pluvieuses (nov 94, mai 95, juin 95, nov 95, juin 96, août 96, nov 96) en fonction du pH et concentrations calculées à l'équilibre thermodynamique avec l'otavite [CdCO_3] et l'hydroxyde de cadmium [Cd(OH)_2].

3.4.3 Conclusions

Les auteurs suggèrent que la solubilité du cadmium est contrôlée par les phases carbonatées (otavite) mais il est à regretter l'absence d'examen minéralogique et d'analyses de type "extractions séquentielles" qui auraient pu confirmer et/ou compléter les calculs thermodynamiques menés.

En effet, dans le cadre d'autres travaux portant sur le même site, Johnson *et al.* (1996) ont conclu que la solubilité du cadmium n'est pas *a priori* uniquement contrôlée par les mécanismes de précipitation. Ils suggèrent l'intervention d'autres mécanismes comme la sorption et les échanges ioniques dans la régulation des éléments métalliques à l'aval de sites de stockage des déchets.

3.5 SITE DE AL-AIN (EMIRATS ARABES UNIS)

3.5.1 Présentation

Ce site de stockage de déchets ménagers est situé à proximité d'une usine de fertilisants dans les environs de la ville de Al-Ain (Emirats Arabes Unis). Les déchets sont déposés directement sur le sol. Ce dernier se compose de sédiments détritiques (sables et alluvions) riches en carbonate de calcium (58 % m/m en moyenne, avec une forte variation comprise entre 5 et 75 %) mais pauvres en matière organique (0.37 % m/m) et en argiles (3%). Le climat de la région est sec et aride.

Howari (2004) a mené une étude géochimique portant sur la distribution de 6 éléments métalliques (cadmium, nickel, plomb, chrome, zinc, cuivre) dans les sols aux alentours de la décharge (échantillons prélevés dans la couche superficielle du sol : 5-10 cm de profondeur). Son étude est basée sur l'examen des propriétés physico-chimiques des sols et la mise en œuvre d'extractions séquentielles (selon le protocole développé par Tessier *et al.* (1979) qui permettent d'identifier les phases porteuses de ces éléments et en conséquence, leur mobilité.

3.5.2 Résultats et conclusion

Les sols révèlent des teneurs faibles en cadmium (0.043 mg/kg), nickel (60 mg/kg) et plomb (13,7 mg/kg). Ces valeurs sont voisines du fond géochimique local. Les teneurs observées en cuivre et zinc sont quant à elles légèrement supérieures aux valeurs de référence, révélant un enrichissement d'un facteur 1,18 et 1,23, respectivement. Ces valeurs signifient que les sols étudiés contiennent des teneurs qui s'élèvent pour le cuivre à 118 % et pour le zinc à 123 % des valeurs de référence (base 100).

L'examen des corrélations entre les propriétés physicochimiques des sols et les teneurs en éléments métalliques observées montre l'influence, par ordre d'importance, de la **fraction argileuse**, de la **fraction carbonatée** et de la **fraction organique** du sol sur la rétention de ces éléments.

Les résultats des extractions séquentielles (voir Illustration 7) montrent que les éléments métalliques en présence sont majoritairement répartis dans la fraction résiduelle (la plus difficile à extraire donc la plus immobile), suggérant leur très faible mobilité dans les sols.

La fraction carbonatée des sols comporte 7,14 % du cadmium total présent dans le sol, 20,8 % du nickel et 6,93 % du cuivre. **Ce résultat montre la forte affinité des métaux avec les carbonates par coprécipitation.** Il est à noter cependant la faible proportion de plomb dans la fraction carbonatée (0,56 %).

Par ailleurs, la proportion de métaux présent dans la fraction "oxydes de fer et de manganèse" montrent la **propension de ces oxydes à piéger les métaux.**

Élément	Fraction "éléments échangeables"	Fraction "carbonatées"	Fraction "oxydes de Fe et Mn"	Fraction résiduelle
Pb	2,38 %	0,56 %	24,26 %	62,79 %
Ni	27,5 %	20,80 %	4,45 %	47,00 %
Cd	14,28 %	7,14 %	7,14 %	71,42 %
Cr	7,27 %	3,52 %	11,36 %	77,80 %
Cu	12,03 %	6,93 %	15,97 %	75,00 %
Zn	8,14 %	1,73 %	14,23 %	75,88 %

Illustration 7 - Résultats des extractions séquentielles des éléments métalliques Cd, Ni, Pb dans les sols au voisinage de la décharge Al Ain.

3.5.3 Conclusions

Cette étude de cas montre la très faible contamination des sols en place par le plomb, le nickel et le cadmium à l'aval de la décharge de déchets ménagers d'Al-Ain.

Les auteurs ont notamment mis en évidence l'influence des fractions argileuse et carbonatée du sol ainsi que sa teneur en matière organique sur la rétention des métaux.

4. Autres cas répertoriés d'atténuation de métaux par des phases minérales à l'aval de sites contaminés

Compte tenu du nombre restreint, dans la littérature, de cas d'étude relatifs à l'atténuation des métaux à l'aval de sites de stockage de déchets où les investigateurs ont effectué des analyses minéralogiques de la matrice solide pour constater la présence de précipitations minérales, des études liées à d'autres types de pollutions ont été examinées. Ces études de cas concernent :

- un site historique, la Villa Horace en Italie : ce cas constitue un exemple concret permettant d'observer le comportement du plomb sur une échelle de temps très longue (plus de 1 000 ans),
- des sites dédiés aux activités de tirs de loisirs en Suède, aux Etats-Unis et en Italie⁶ : l'examen des données bibliographiques relatives aux sites de tirs de loisirs constitue un exemple intéressant mettant en évidence l'influence de l'atténuation naturelle sur le comportement du plomb répandu sur des sites naturels. Les sites des activités de tirs sont souvent comparés aux sites accueillant ou ayant accueilli des activités minières en ce sens que la contamination au plomb est localisée sur de faibles surfaces et les concentrations observées dans le sol sont équivalentes et parfois supérieures à celles observées sur ces derniers (Darling et Thomas, 2003 ; Reid et Watson, 2005). Le contexte détaillé de ces études de cas est présenté en Annexe 6.
- des anciens sites miniers situés au Japon et Corée (2 sites), pour lesquels le drainage minier acide ou D.M.A. (qui correspond aux eaux acides d'origine minière provenant de l'oxydation spontanée des minéraux sulfurés) constitue une source fréquente de contamination des eaux souterraines par les métaux,
- un site naturel, la vallée du Gange, contaminée par l'arsenic : cette étude est un exemple montrant la réversibilité des mécanismes de l'atténuation naturelle (libération de l'arsenic d'origine naturelle sous l'influence de conditions physico-chimiques générées par les activités humaines).

⁶ Aucune donnée portant sur des études similaires réalisées en France n'a été pu être trouvée dans la littérature, malgré les risques écotoxicologiques (voir en Annexe 6).

4.1 VILLA HORACE (ITALIE)

4.1.1 Présentation du site

A l'occasion de fouilles archéologiques menées sur le site de la Villa Horace⁷, des canalisations en plomb ont été découvertes qui servaient à alimenter la Villa en eau. Ces canalisations de 12 cm de diamètre et de 3 mètres de long chacune étaient enterrées à une profondeur d'environ 50 cm. Les inscriptions découvertes révèlent qu'elles ont été fabriquées et mises en place entre les années 75 à 125 de notre ère. Bien qu'aucun élément ne permette de dater avec précision le recouvrement des canalisations, probablement par des alluvions provenant des collines environnantes, il semble néanmoins plausible qu'elles soient enterrées depuis plus d'un millénaire.

Les travaux engagés par Essington *et al.* (2004) à la suite de cette découverte ont eu comme objectif :

- d'examiner la composition minéralogique de la couche de corrosion observée sur les canalisations et les sols environnants,
- de déterminer la migration du plomb dans le sol,
- d'identifier les phases minérales néoformées.

L'intérêt de cette étude de cas réside donc dans **l'examen à très long terme** du comportement du plomb issu de canalisations enterrées depuis plus d'un millénaire.

Le sol en place autour des canalisations est principalement constitué d'éléments de roches d'origine sédimentaires de nature carbonatées à texture schisteuse. Le pH du sol à l'intérieur des canalisations s'élève à 8.03, et celui du sol situé à 50 cm des canalisations s'élève à 8.7.

Des échantillons de sol ont été prélevés à l'intérieur des canalisations et à l'extérieur, le long d'une coupe transversale et aux distances suivantes des canalisations : [0-1 cm], [1-3 cm], [3-6 cm] et [6-9 cm]. D'autres échantillons ont également été prélevés à une distance de 50 cm des canalisations.

4.1.2 Résultats

a) Migration du plomb

Les auteurs mettent en évidence une **migration transversale du plomb inférieure à une distance de 50 cm** : de 25 400 ppm à l'intérieur des canalisations, à 30 800 ppm (0 à 1 cm à l'extérieur des canalisations) puis 157 ppm (à 50 cm de la canalisation).

⁷ La Villa Horace fut construite par l'empereur romain Vespasien en mémoire au poète Horace. Elle était située près de Lizence en Italie, à environ 50 km au nord-est de Rome.

Cette dernière concentration (157 ppm) correspond aux concentrations moyennes en plomb observées dans les sols au voisinage de la Villa (sols de référence). Cette teneur est élevée par rapport aux teneurs généralement constatées dans des zones voisines et historiquement inhabitées (valeurs comprises entre 47 et 58 ppm). Les auteurs l'expliquent par l'usage intensif du plomb dans la société romaine : ce composé était couramment employé dans les peintures de céramiques, ustensiles de cuisine ; des sels de plomb (acétate de plomb) étaient utilisés comme conservateur (pour le vin notamment) et pour l'assaisonnement de la nourriture (édulcorant) (Garnier, 2005).

b) Composition et évolution des phases minérales

Les études minéralogiques de la couche de corrosion observée sur les canalisations mettent en évidence la présence de monoxyde de plomb : **litharge** [α -PbO(s)], de faibles quantités de carbonates de plomb - **cérusite** [PbCO₃(s)] et **hydrocérusite** [Pb₃(CO₃)₂(OH)₂(s)] -, de **quartz** [SiO₂(s)] et de **Pb métallique**. Les analyses mettent également en évidence la présence de cuivre, impureté présente dans les canalisations, qui s'est substitué au plomb dans les phases minérales observées.

Au niveau du sol situé à une distance comprise entre 0 et 1 cm à l'extérieur des canalisations, les analyses des échantillons montre que la **calcite** est le minéral prédominant, avec la présence de faibles quantités de **quartz**, **cérusite** et **hydrocérusite**.

L'étude du sol à l'intérieur des canalisations montre la présence de **cérusite** et de **calcite**, en présence de faibles quantités de **quartz** et d'**hydrocérusite**.

L'analyse des différentes fractions granulométriques des échantillons de sol montrent la présence de **cérusite** et d'**hydrocérusite** dans chacune des fractions étudiées (argile < 2 µm, limon : 2 à 50 µm, et sable : > 50 µm).

En particulier, la fraction < 2 µm est composée de **calcite**, **smectite**, **mica**, **hydrocérusite** et de **quartz** et la fraction > à 50 µm comporte des phases porteuses de calcium (Ca) et de phosphate (P), indiquant la présence d'**apatite**, minéral de formule Ca₅(F,Cl,OH)(PO₄)₃.

4.1.3 Conclusions

Cette étude de cas permet de dresser les conclusions suivantes quant au comportement à très long terme du plomb au contact d'un sol alcalin depuis plus d'un millénaire :

- la présence elle-même de canalisations romaines en plomb enterrées depuis plus d'un millénaire montre le caractère relativement isolant et stable de la couche de corrosion formée, et ceci malgré l'instabilité thermodynamique du plomb métallique,

- la migration du plomb n'excède pas une distance maximale de 50 cm au-delà des canalisations (canalisations que l'on peut considérer comme source de contamination du sol par le plomb),
- l'oxydation du plomb a conduit à la formation de phases minérales composées de monoxydes de plomb (litharge) et de phases carbonatées (cérusite et hydrocérusite), qui apparaissent comme les phases stables qui contrôlent la solubilité du plomb dans le sol,
- les phases minérales observées ne contiennent pas de plomb sous forme phosphatée (phases pyromorphites) malgré la présence d'apatite qui laisserait pourtant présumer la formation de chloropyromorphite.

4.2 SITES DE TIRS DE LOISIRS (SUEDE, ETATS-UNIS)

4.2.1 Présentation des sites étudiés

Une description succincte des sites étudiés est proposée à l'illustration 8. Le flux annuel de plomb répandu sur ces sites varie jusqu'à 2,8 tonnes (site suédois S1a).

Illustration 8 - Description succincte des sites de tirs étudiés (Cao et al.,2003 ; Lin et al.,1995).

Localisation	Activités pratiquées	Nombre de tirs effectués par an (date d'ouverture)	Estimation du flux annuel de plomb répandu sur les sites
☛ SUEDE - 5 sites situés dans le Comté d'Örebro, partie centrale de la Suède (climat tempéré)			
S1a.		100 000 tirs par an (1970)	2,8 t.an ⁻¹
S1b.	ball-trap (balles au plomb)	10 000 tirs par an (1970)	0,28 t.an ⁻¹
S1c.		10 000 tirs par an (n.c.)	0,28 t.an ⁻¹
S2a.	entraînement à la chasse à l'élan (cartouches au plomb - douille en laiton)	15 000 tirs par an (n.c.)	0,42 t.an ⁻¹
S2b.		8 000 tirs par an (1941)	0,22 t.an ⁻¹
☛ ETATS-UNIS - 2 sites situés dans la partie centrale de la Floride (climat chaud et humide)			
TRR.	Stands de tirs extérieurs (balles au plomb)	n.c. (1997)	n.c.
MPR.		n.c. (1987)	n.c.

n.c. : non connue

4.2.2 Résultats

a) Localisation et examen visuel des munitions

Sur l'ensemble des sites étudiés, les munitions sont enterrées dans le sol à des profondeurs maximales d'environ 50 cm ; cette observation a été également faite sur d'autres sites situés au Canada et aux Etats-Unis (Darling *et al.*, 2003 ; Craig *et al.*, 2002). La majeure partie des munitions sont localisées à de faibles profondeurs, généralement comprises entre 0 et 16 cm.

Les munitions ramassées présentent un diamètre d'environ 2 à 2,5 mm et sont recouvertes d'une couche de corrosion blanchâtre et grise. Cette couche agit comme un isolant et ralentit l'altération physico-chimique du plomb métallique des munitions (Hardisson *et al.*, 2004). Une faible part des balles ramassées présente un diamètre inférieur à 2 mm lié à l'action de la corrosion qui a favorisé leur désagrégation.

Hardisson *et al.* (2004) ont étudié les effets de l'érosion mécanique des munitions, à savoir l'action des grains de sable débouchant sur l'apparition de fines particules de plomb. Ils ont observé qu'à *contrario* des munitions, ces fines particules ne sont pas recouvertes d'une couche de corrosion. Dans des sols de pH neutre ou alcalin, le plomb de ces fines particules est rapidement (de l'ordre de quelques jours) et totalement piégé dans des phases minérales carbonatées (hydrocérusite, cérusite) et oxydées (massicot).

b) Migration du plomb

Les analyses des sols montrent que le plomb est concentré dans les couches superficielles du sol :

- Les teneurs en plomb des sites S1a., S1b., et S1c. reposant sur des sols acides (pH compris entre 3,03 et 4,55) varient jusqu'à 3 400 mg.kg⁻¹, avec une moyenne qui s'établit à 618 mg.kg⁻¹ et un écart-type élevé (1363 mg.kg⁻¹). Les plus fortes teneurs ont été relevées dans les couches dont la profondeur est comprise entre 0 et 6 cm. Au-delà de cette profondeur, les teneurs observées sont équivalentes à celles observées dans les échantillons de référence (48 mg.kg⁻¹ ± 30 mg.kg⁻¹).
- Sur le site TRR. composé d'un sol acide (pH = 5,76 ± 0,43) contenant une forte teneur en phosphate (4,24 g.k⁻¹ ± 1,31), la teneur moyenne en plomb s'élève à 736 mg.kg⁻¹ (la précision des mesures n'est pas indiquée) avec des teneurs variant jusqu'à 48 400 mg.kg⁻¹. Au-delà d'une profondeur de 10 cm, les concentrations en plomb des sols les plus contaminés (près des cibles de tirs) sont très inférieures (17 mg.kg⁻¹) et à partir d'une profondeur de 30 cm, elles sont équivalentes aux teneurs des sols de référence (3 mg.kg⁻¹ ± 1mg.kg⁻¹).

- Sur le site MPR. composé d'un sol alcalin ($\text{pH} = 7,36 \pm 0,57$) riche en matière organique ($10,7 \% \pm 0,31$) et de capacité d'échange ionique (CEC) élevée ($43,2 \text{ cmol.kg}^{-1}$), les teneurs en plomb les plus élevées ($2\ 715 \text{ mg.kg}^{-1}$) sont bien observées dans le sol situé près des cibles de tirs mais les auteurs constatent que les teneurs demeurent élevées même en sub-surface (522 mg.kg^{-1} entre 30 et 50 cm et 262 mg.kg^{-1} entre 50 et 100 cm), mettant ainsi en évidence une migration du plomb en profondeur.

En ce qui concerne le site MPR., les auteurs mettent en avant les trois éléments suivants pouvant expliquer la présence de plomb en sub-surface (1 m de la surface) à des teneurs supérieures aux niveaux des sols de référence :

- l'âge du site (16 années d'activité pour le site MPR au lieu de 3 pour le site TRR.) qui traduit une plus forte contamination chez ce premier,
- la teneur élevée en matière organique du sol qui va participer à la fois à la rétention du plomb en raison de sa CEC élevée et à la migration du plomb en raison de la formation de complexes organométalliques dissous susceptibles de migrer en sub-surface,
- la présence de carbonates dont l'effet va être d'immobiliser le plomb par la formation de phases minérales comme l'hydrocérusite (*présence observée sur ce site*) : voir ci-dessous la composition des phases minérales porteuses de plomb).

Cao *et al.* (2003) précisent que la présence de **matière organique sous forme de particules et de colloïdes** explique pour une large part la migration en profondeur du plomb. Cette dernière présente par ailleurs un risque élevé de contamination des eaux souterraines du site, en raison de la présence fréquente d'eau en Floride à une profondeur d'environ 1 m de la surface.

c) Taux de décomposition des munitions

La présence de matière organique influe également sur le taux de décomposition des munitions. Lin *et al.* (1995) ont calculé que les munitions en plomb enterrées depuis 20 à 25 années ont des taux de décomposition moyen de 15,6 % dans les sols relativement riches en matière organique (11,5%) tandis que celles enterrées dans les sols plus pauvres en matière organique (6 à 8%) ont des taux inférieurs, voisins de 4,8 %.

Par ailleurs, Jorgensen et Willems (1987) ont pu estimer que dans le cas d'une terre en friche de pH acide, avoisinant 5,5, la transformation complète des billes de plomb pouvait prendre entre 100 et 300 ans. Ces périodes peuvent être divisées par un facteur 3 dans le cas d'un sol subissant un fort remaniement.

d) Composition et évolution des phases minérales porteuses de Pb

Examen minéralogique des munitions

L'examen minéralogique des croûtes observées sur les munitions des 3 sites suédois mettent en évidence la présence d'**hydrocérusite** [$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$] principalement (70 à 80 % m/m), d'**anglésite** [PbSO_4] et de plus faibles quantités de **cérusite** [PbCO_3]. On note également la présence de feldspaths, quartz, kaolinite, muscovite, hématite ainsi que la présence de composés cuivrés que les auteurs suspectent être des oxydes et hydroxydes de cuivre.

Sur les sites suédois S2a. et S2b., les phases minéralogiques formées aux côtés de l'hydrocérusite sont la **cérusite** et l'**anglésite**. Sur ces sites de pH alcalin (6,95 pour le S2a. et 6.79 pour le S2b.), la formation de la cérusite est favorisée par rapport à l'anglésite, comparativement aux 3 sites de pH acides, montrant ainsi l'influence du pH dans la formation des phases minérales néoformées. En effet, à pH acide la faible quantité d'ions carbonates relativement aux ions sulfates va permettre à ces derniers d'agir en tant qu'agent complexant, débouchant ainsi sur la formation d'anglésite.

L'examen minéralogique des croûtes observées sur les munitions des sites en Floride montrent, pour le site TRR, la présence d'**hydrocérusite** et de **cérusite** accompagnée de **massicot** [PbO], et pour le site MPR., la seule présence d'**hydrocérusite**. Les résultats obtenus sur les sites suédois et sur le site TRR. de Floride sont conformes à ceux obtenus sur des sites de tirs au Danemark (sites non présentés ici) où les auteurs ont noté la présence d'hydrocérusite accompagnée de cérusite, d'anglésite et de massicot (Jorgensen *et al.*, 1987).

Les auteurs notent l'absence d'anglésite sur les sites de Floride, et l'absence d'oxyde de plomb pour le site MPR. Cao *et al.* (2003) affirment que l'absence d'anglésite peut s'expliquer par la faible présence de sulfates et par son instabilité au profit de phases carbonatées. Ils affirment également que les formes oxydées du plomb comme le massicot évoluent facilement, en présence de CO_2 et de H_2O , en phases minérales carbonatées. Ce dernier point permettrait également d'expliquer l'absence de formes oxydées sur les sites suédois.

Examen minéralogique des sols

Les sols des sites suédois (de pH acide) contiennent du quartz (60 à 70%), du feldspath potassique (10 à 16%), du feldspath plagioclase (13 à 16%), de la chlorite (3 à 10%) et de l'amphibole (2%). La fraction argileuse (< 2 μm) contient de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pour laquelle les auteurs ont constaté une corrélation entre sa teneur dans le sol et la teneur en plomb dans le même sol. Ils en déduisent que **le plomb est fortement adsorbé ou co-précipité avec cet oxyde d'aluminium.**

En ce qui concerne le site MPR. en Floride (de pH alcalin), la phase minérale qui contrôle la solubilité du plomb dans le sol est l'hydrocérusite, identique à celle observée sur les couches autour des munitions.

La phase minérale porteuse de plomb sur le site TRR. (de pH acide) est une phase phosphatée, l'**hydroxypyromorphite** [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], dont la présence s'explique par la teneur élevée en phosphate dans le sol ($4\,240\text{ mg.kg}^{-1}$). La pyromorphite figure parmi les phases porteuses de plomb les moins solubles dans l'eau, et sa présence indique une faible mobilité du plomb dans le sol.

On constate ainsi que les phases minérales porteuses de plomb dans le sol peuvent différer de celles observées autour des couches au pourtour des munitions.

e) Spéciation du plomb

Cao *et al.* (2003) ont procédé à la détermination des formes chimiques du plomb présentes dans les sols grâce à la procédure d'extraction séquentielle développée par Tessier *et al.* (1979). Pour le site MPR., le plomb est réparti majoritairement dans la fraction **carbonatée** (60%), dans la fraction **organique** (20%), puis associé au **oxydes de fer et de manganèse** (10%), puis dans la fraction soluble à l'eau et résiduelle (10%). Pour le site TRR., le plomb est présent à 20,7 % dans la phase résiduelle et à 22,3 % dans les fractions soluble à l'eau et carbonatée. Ces résultats mettent en évidence la relative mobilité du plomb dans le sol, sujette aux variations de pH.

4.2.3 Conclusions

Ces études de cas mettent en évidence les points suivants :

- Malgré les quantités élevées de plomb métallique répandues annuellement sur ces sites, la contamination des sols par le plomb issu des munitions est principalement constatée dans les couches superficielles du sol. Cette faible migration peut donner lieu à une contamination possible des eaux souterraines dans le cas où celles-ci sont très proches de la surface (1 m).
- Les taux de décomposition des munitions varient d'environ 5 à 16% sur une période de 20 à 25 ans. Ce taux est fonction notamment de la teneur en matière organique du sol : plus cette teneur est élevée, plus le taux de décomposition du plomb métallique est élevé.
- Le plomb est immobilisé en premier lieu sur le pourtour des munitions grâce à la néo-formation de phases oxydées (massicot) puis de phases minérales carbonatées et sulfatées (hydrocérusite, cérusite, anglésite),
- Le plomb migre ensuite dans le sol et se trouve à nouveau immobilisé, en raison de :
 - la présence de carbonates et / ou de sulfates, générant des phases minérales carbonatées et/ou sulfatées ; l'équilibre de ces phases étant sujette aux variations de pH ;

- la présence d'oxyde d'Al, avec lequel le plomb est fortement adsorbé ou co-précipité ;
- la présence de phosphore amenant la néoformation de phases phosphatées (oxypyromorphite). Ces phases sont très peu solubles, immobilisant fortement le plomb dans le sol (Nriagu, 1978).

Les phases minérales porteuses de plomb ne sont pas identiques pour chaque site et de plus, pour un même site, les phases observées sur les couches recouvrant les munitions peuvent être différentes de celles observées dans les sols environnants. L'apparition de ces phases porteuses de plomb est fortement dépendante des conditions physico-chimiques et minéralogiques des sols en place. Le pH est un facteur prédominant, comme la présence de ligands (carbonates, sulfates et phosphates) et d'oxydes (d'aluminium mais également de fer ou de manganèse).

Ces conclusions sont en bonne adéquation avec d'autres études menées par ailleurs, comme indiqué dans l'illustration 9.

Illustration 9 - Phases minérales observées dans les sols de sites de tirs (Hardisson, 2003).

Localisation du site	Phases minérales porteuses de Pb observées	Concentrations maximales en plomb du sol (mg.kg ⁻¹)	Références
Etats-Unis, Floride	Hydrocérusite, cérusite, massicot, hydroxypyromorphite.	48 400	Cao <i>et al.</i> (2003), Chen <i>et al.</i> (2002).
Suède	Hydrocérusite, cérusite, massicot, anglésite.	24 500	Lin (1996), Lin <i>et al.</i> (1995).
Danemark	Hydrocérusite, cérusite, anglésite.	100 000	Astrup <i>et al.</i> (1999).
Finlande	-	54 000	Manninen et Tanskannen (1993).
Angleterre	-	10 620	Mellor et McCartney (1994).

4.3 SITE MINIER DE NISHINOMAKI (JAPON)

4.3.1 Présentation du site

Le site étudié abrite une ancienne mine d'arsenic à Nishinomaki au Japon. Le minerai extrait était de l'andésite altérée composé de quartz, de séricite, de réalgar (AsS) et de pyrite (FeS₂). Le réalgar est la principale source d'arsenic contenu dans le drainage minier acide de ce site.

Malgré une teneur élevée en arsenic dans les eaux d'exhaure et les résidus miniers, Fukushi *et al.* (2003) ont constaté que les teneurs en arsenic mesurées dans les eaux de drainage du site subissaient un abattement sans aucune intervention humaine. Afin de comprendre les mécanismes de cette "atténuation naturelle", les auteurs ont procédé à des analyses des eaux et à des examens minéralogiques des sols en place. Des expérimentations (extractions sélectives et essais d'altération de minéraux synthétiques) ont également été conduites afin d'estimer la répartition de l'arsenic dans les phases minérales et leur stabilité.

4.3.2 Composition et évolution des phases minérales

Les précipités observés sont principalement constitués d'oxydes de fer : **schwertmannite** $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x]$, $1 < x < 0.75$ et **goëthite** $[\text{FeO}\cdot\text{OH}]$. La schwertmannite est réputée se former suite à l'oxydation bactérienne du Fe (II) en Fe (III) dans des conditions acides et en présence d'une forte concentration en sulfate. C'est une phase métastable par rapport à la goëthite : la schwertmannite évolue en goëthite au cours du temps par un phénomène de maturation ; ce phénomène étant d'autant plus rapide que le milieu est acide (Schwertmann et Murad, 1983). D'autres minéraux tels que le quartz et le kaolin issus de l'altération des roches ont également été identifiés.

L'ensemble des précipités analysés contiennent du fer, de l'arsenic et du soufre. Sur les précipités présentant deux couches de couleurs différentes (jaune et ocre), les analyses montrent que la couche jaune est riche en goëthite et pauvre en arsenic tandis que la couche de couleur ocre est riche à la fois en schwertmannite et en arsenic. Cette observation s'explique par la fixation de ce métalloïde dans la structure de la schwertmannite ; cette fixation étant impossible dans la structure de la goëthite en raison de la réduction de la surface de la matrice.

La maturation de la schwertmannite en goëthite devrait entraîner une libération de l'arsenic immobilisé dans la schwertmannite. Or, d'après les expérimentations conduites par les auteurs sur des échantillons de schwertmannite synthétique contenant différentes teneurs en arsenic, il semblerait que l'évolution de la schwertmannite en goëthite soit retardée en raison de la présence d'arsenic dans sa structure.

4.3.3 Conclusion

Les auteurs concluent que les mécanismes de l'atténuation naturelle de l'arsenic intervenant sur cet ancien site minier (piégeage de l'arséniate dans la structure de la schwertmannite), devraient perdurer à long terme si les conditions physico-chimiques du milieu se maintiennent. Cependant, une modification du pH pourrait compromettre ce phénomène en débouchant sur la désorption de l'arsenic par dissolution de la schwertmannite. Il en va de même si la présence d'anions compétiteurs de l'arsenic (comme l'ion phosphate) se fixant dans la schwertmannite venait à augmenter.

4.4 SITE MINIER DE SOBEO (COREE DU SUD)

4.4.1 Présentation du site

Le site étudié par Lee *et al.* (2005) est situé à Sobéo en Corée du Sud (110 km au sud-est de Séoul). Il abritait l'une des principales mines de tungstène du pays. Depuis la fermeture de la mine au début des années 1970, on assiste à l'altération des résidus miniers.

L'objectif des travaux menés est de caractériser par un examen minéralogique des résidus miniers la formation des phases minérales secondaires et les mécanismes de piégeage de l'arsenic, du plomb, du zinc et du cuivre issus des résidus miniers et dissous par l'oxydation des sulfures.

4.4.2 Les phases minérales porteuses de métaux

L'étude minéralogique des résidus miniers montre la présence d'oxy-hydroxydes de fer (gœthite), jarosite $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$, de soufre élémentaire, de sulfates de fer, des phases amorphes de Fe-As, ainsi que des hydroxydes de manganèse associés avec l'anglésite et la covellite $[CuS]$. Ils montrent que ces minéraux secondaires agissent comme des **pièges pour les éléments métalliques dissous**, et pour les anions tels que SO_4^{2-} issus de l'oxydation des sulfures.

Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse immobilisent par adsorption et coprécipitation le plomb dans des proportions élevées (21 % m/m), l'arsenic (7 % m/m), le zinc (4,6 % m/m) et le cuivre (2,5% m/m).

En particulier, les auteurs montrent que l'arsenic est piégé par i) la formation de scorodite $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, ii) l'adsorption sur les oxy-hydroxydes de fer (gœthite) et iii) la formation de phases amorphes Fe-As, avec dans ce dernier cas, un ratio Fe/As égal à 1.

Les auteurs ont également évalué l'impact des pluies acides et du drainage minier acide sur le relargage des éléments métalliques. Ils en concluent que pour un pH compris en 3,5 et 5, la dissolution des éléments métalliques demeure faible. Les calculs géochimiques montrent en effet que la solubilité de l'arsenic et du plomb est gouvernée par l'anglésite et les oxydes de fer (gœthite, hématite et magnétite) à pH supérieur à 3.

4.4.3 Conclusion

L'arsenic, le plomb, le cuivre et le zinc font l'objet de phénomènes d'atténuation naturelle par adsorption et co-précipitation avec les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que, dans le cas de l'arsenic, par la formation de scorodite et de phases amorphes Fe-As.

L'impact de pluies acides ou du drainage minier acide demeura faible tant que la valeur du pH sera supérieure à 3. En revanche, pour des pH inférieurs à 2, les auteurs concluent au risque élevé de libération des éléments métalliques en raison des phénomènes de dissolution et désorption des hydroxydes de fer.

4.5 VALLEE DU GANGE

Cette étude de cas met en évidence la réversibilité des mécanismes de l'atténuation naturelle. Le site présenté concerne la libération de l'arsenic dans le delta du Gange (Bangladesh, Népal, Inde). Il constitue un exemple concret de libération de l'arsenic d'origine naturelle sous l'influence de conditions physico-chimiques générées par les activités humaines.

4.5.1 Présentation

Depuis ces dernières décennies (à partir des années 1960), la majeure partie de la population du Bangladesh et de l'Ouest du Bengale ont abandonné les eaux de surface comme source d'eau potable au profit des eaux souterraines. Les besoins en eau de ces populations ont en effet été démultipliés afin de satisfaire l'alimentation humaine et la culture intensive du riz. Environ 10 millions de puits, de profondeur élevée entre 10 et 75 mètres, ont été créés pour répondre à ces besoins pour l'alimentation en eau potable de 100 millions de personnes.

Lors d'études menées en 1993 par le département de santé publique du Bangladesh, il s'est avéré que la majorité de ces eaux souterraines étaient fortement contaminées par de l'arsenic : sur la moitié des puits, les eaux extraites contiennent des concentrations en arsenic supérieures à $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$), seuil de référence pour l'alimentation en eau potable défini par le Bangladesh (Harvey *et al.*, 2005). Certaines eaux contiennent jusqu'à $1\,000 \mu\text{g.L}^{-1}$ d'arsenic (Schwartz *et al.*, 2004). Le seuil de qualité pour l'eau destinée à la consommation défini par l'OMS et l'UE se situe à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,01 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les conséquences sur la santé humaine des populations concernées est désastreuse et a déjà provoqué l'apparition de nombreux cas de cancers de la peau et de décès (Chowdhury *et al.*, 1999 ; Karim, 2000). La prévalence relative à l'apparition de pathologies cutanées a été estimée à 2,8 pour 1000 (Ahmed et Ahmed, 2002). D'autres estimations montrent qu'environ 30 à 40 millions de personnes (sur une population totale concernée de 129 millions) présentent un risque élevé d'empoisonnement à l'arsenic dont 3000 cas mortels chaque année (Yu *et al.*, 2003).

4.5.2 Origine de la contamination par l'arsenic

Les études conduites par de nombreux chercheurs révèlent que l'origine de cette contamination à l'arsenic est d'origine naturelle : l'arsenic est en effet naturellement présent dans les sédiments des vallées des cours d'eau Gange, Brahmaputra et Megna issu de l'altération des roches granitiques et métamorphiques de l'Himalaya et

déposés durant la période Holocène (dernière époque géologique s'étendant sur les 1150 dernières années).

4.5.3 Mécanismes mis en œuvre

Sur la base des investigations réalisées s'appuyant sur des analyses physico-chimiques des eaux et des sols en place, les auteurs formulent les principales hypothèses suivantes quant aux processus à l'origine de la présence d'arsenic dans les eaux souterraines :

- libération de l'arsenic faisant suite à l'oxydation des minerais sulfurés (comme l'arsénopyrite FeAsS) (BGS, 2001 ; Bose *et al.*, 2002),
- dissolution de l'arsenic piégé par les hydroxydes de fer et de manganèse présents dans les sédiments, hypothèse appuyée par l'observation de conditions réductrices (faibles valeurs de Eh) en sub-surface, des teneurs élevées en fer_{aq} et en bicarbonates, ainsi que de faibles teneurs en sulfates dans les eaux (Pandey *et al.*, 2002 ; Anawar, 2003 ; Tareq *et al.*, 2003),
- désorption de l'arsenic en raison de la présence en teneurs élevées de phosphates, de silicates et bicarbonates, ions compétiteurs de l'arsenic sur les sites d'adsorption des phases minérales pouvant le piéger (Appelo *et al.*, 2002).
- réduction de l'arséniate en arsénite par des processus bactériens d'oxydation de la matière organique oeuvrant en sub-surface et entraînant la désorption de l'arsenic dans le sol et les eaux souterraines (Anawar, 2003 ; Pandey *et al.*, 2002).
- Harvey *et al.* (2005) mettent en évidence l'influence des pompages intensifs (système d'écoulement souterrain) couplés à la réintroduction dans les sols d'eau d'irrigation enrichie en carbone organique sur la biogéochimie de l'arsenic et en conséquence, sur sa libération dans le milieu environnant.

La description et l'analyse de ces processus revient dans tous les cas à mettre en évidence la réversibilité des mécanismes de l'atténuation naturelle.

5. Tableau récapitulatif

Les études de cas présentées dans ce rapport mettent en évidence la réalité des mécanismes contribuant à atténuer les niveaux de concentration et la mobilité des éléments métalliques dans le sous-sol.

Les points présentés sous forme synthétique (*cf.* Illustration 10) concernent :

- la forme sous laquelle l'élément est piégé,
- les conditions physico-chimiques de l'atténuation et leur évolution,
- la réversibilité de l'atténuation,
- l'évolution éventuelle de l'atténuation, conséquence des deux points précédents.

Illustration 10 - Récapitulatif des études de cas détaillées dans le présent rapport

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Site de stockage de déchets de Sarnia (Ontario, Canada)
• Éléments considérés	Plomb , Fer, Zinc, Cuivre
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Non Oui : - Analyses physicochimiques (teneurs en éléments métalliques, spéciation par extractions séquentielles) - Calculs thermodynamiques.
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	- Précipitation de phases carbonatées pour le plomb, le fer et le zinc, - Complexation avec la matière organique pour le cuivre. - Selon des calculs thermodynamiques : formation de cérusite [PbCO ₃], malachite [Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃] et de smithsonite [ZnCO ₃].
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation	- Sous-sol (barrière argileuse) riche en carbonates, - Conditions alcalines et réductrices du milieu (Eh = -130 mV).
• Réversibilité et évolution de l'atténuation	- Migration très faible des éléments métalliques (10 à 20 cm). - Phases carbonatées ou complexées néoformées stables dans les conditions de pH et de potentiel redox (Eh) actuelles du site. - Risque faible de contamination des eaux souterraines , même à long terme.
• Références	Yanful <i>et al.</i> (1988).

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Site de stockage de déchets de Kennebec (Maine, Etats-Unis)
• Eléments considérés	Arsenic.
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Oui : Teneur en arsenic dans les eaux souterraines. Oui : - Analyses physicochimiques (teneurs en éléments métalliques, spéciation par extractions séquentielles) - Analyses minéralogiques.
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	- Présence d'arsenic d'origine naturelle dans le sous-sol.
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation • Réversibilité et évolution de l'atténuation	<p style="text-align: center;"><i>Cas de réversibilité des mécanismes de l'atténuation naturelle.</i></p> Le stockage des déchets a généré un panache de lixiviats riches en matière organique dissoute labile ; ce dernier a modifié les conditions physico-chimiques du milieu en accentuant son caractère réducteur, phénomène entraînant la libération de l'arsenic dans les eaux souterraines.
• Références	Keimowitz <i>et al.</i> (2005).

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Site de stockage de déchets de Horn (Autriche)
• Eléments considérés	Plomb, cadmium , zinc et cuivre.
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Non Oui : - Analyses physicochimiques (teneurs en éléments métalliques, spéciation par extractions séquentielles), - Analyses minéralogiques.
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	Piégeage des métaux par : - adsorption sur les minéraux argileux, - adsorption sur les oxy- et hydroxydes de fer et manganèse, - précipitation de phases carbonatées.
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation	- Présence de minéraux argileux piégeant fortement les éléments métalliques, - Sous-sol riches en carbonates (calcite).
• Réversibilité et évolution de l'atténuation	- Migration très faible des éléments métalliques (1 à 2 cm). - Le cadmium est l'élément le plus mobile : Pb > Cu > Zn > Cd (ordre décroissant de rétention).
• Références	Kugler <i>et al.</i> (2002).

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Site de stockage de déchets de Lostorf (Suisse)
• Eléments considérés	Cadmium , cuivre, zinc et manganèse.
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Oui : Teneur en métaux dans les eaux souterraines. Calculs thermodynamiques uniquement. Non
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	Solubilité du cadmium gouvernée par l'otavite.
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation • Réversibilité et évolution de l'atténuation	L'accord des teneurs mesurées en cadmium et les valeurs calculées en équilibre avec l'otavite [CdCO ₃] et l'hydroxyde de cadmium [Cd(OH) ₂] suggèrent que la précipitation de carbonates joue un rôle important dans le contrôle de la solubilité de cet élément.
• Références	Johnson <i>et al.</i> (1999)

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Site de stockage de déchets de Al Ain (Emirats Arabes Unis)
• Eléments considérés	Cadmium, nickel, plomb.
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Non Oui : Analyses physicochimiques (teneurs en métaux, spéciation par extractions séquentielles).
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	- Adsorption sur les minéraux argileux, - Précipitation de phases carbonatées, - Adsorption sur les phases oxydées (Fe et Mn).
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation	Présence de minéraux argileux, carbonates et matière organique.
• Réversibilité et évolution de l'atténuation	Migration très faible des éléments métalliques (5 à 10 cm).
• Références	Howari (2004)

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Villa Horace (Italie)
• Eléments considérés	Plomb
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Non Oui : Analyses physico-chimiques (teneurs en métaux) et minéralogiques.
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	- Monoxyde de plomb (litharge), - Phases carbonatées (cérosite, hydrocérosite). - Absence de phases phosphatées malgré la présence d'apatite.
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation	Canalisations en plomb enterrées depuis plus de 1 000 ans dans des sols alcalins (pH >8).
• Réversibilité et évolution de l'atténuation	- Migration du plomb inférieure à une distance de 50 cm des canalisations. - Les phases observées sont stables dans les sols en place (+ de 1000 ans).
• Références	Essington <i>et al.</i> (2004).

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Sites de tirs de loisirs (Suède, Etats-Unis)
• Eléments considérés	Plomb
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Non Oui : - Analyses physico-chimiques (teneurs en métaux, spéciation par extractions séquentielles), - Analyses minéralogiques.
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	- Phases oxydées (massicot), - Phases carbonatées (cérusite, hydrocérusite), - Phases phosphatées (anglésite, hydroxypyromorphite).
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation	- Disponibilité de ligands carbonates, sulfates et phosphates, - Présence de matière organique, - Présence de gibbsite (oxyde d'Aluminium).
• Réversibilité et évolution de l'atténuation	Les phases minérales observées sont dépendantes des conditions du milieu : pH, présence de ligands (carbonates, sulfates et phosphates) et d'oxydes (Al, mais également Fe et Mn).
• Références	Cao <i>et al.</i> (2003) Lin <i>et al.</i> (1995) Hardisson (2003).

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Ancienne mine d'arsenic de Nishinomaki (Japon)
• Eléments considérés	Arsenic.
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Oui : Teneur en arsenic dans les eaux souterraines. Oui : - Analyses physico-chimiques (teneurs en arsenic, spéciation par extractions séquentielles), - Analyses minéralogiques.
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	- As (V) fixé dans la structure des oxydes de fer : schwertmannite et goethite.
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation	- Formation de schwertmannite lors de l'oxydation bactérienne du Fe(II) en Fe(III).
• Réversibilité et évolution de l'atténuation	- Modification du pH impliquant la dissolution de la schwertmannite et la libération de l'As, - Augmentation de la présence d'anions compétiteurs de l'As se fixant dans la schwertmannite (comme les phosphates), - Mâturation de la schwertmannite en goethite retardée par la présence d'As dans sa structure.
• Références	Fukushi <i>et al.</i> (2003).

<p>Cas répertorié d'atténuation naturelle</p>	<p>Ancienne mine de tungstène de Sobéo (Corée du Sud)</p>
<p>• Eléments considérés</p>	<p>Arsenic, Plomb, Cuivre, Fer, Zinc.</p>
<p>• Analyses effectuées</p> <p>-> Sur les eaux</p> <p>-> Sur les sols</p>	<p>Non</p> <p>Oui :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Analyses physico-chimiques (teneurs en éléments métalliques), - Analyses minéralogiques.
<p>• Forme sous laquelle les éléments sont piégés</p>	<p>Pb, Cu, Zn immobilisés par adsorption et co-précipitation avec les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse.</p> <p>As piégé par :</p> <ul style="list-style-type: none"> - la néoformation de scorodite, - l'adsorption sur les oxy-hydroxydes de fer (goëthite) - la formation de phases amorphes Fe-As, avec un ratio Fe/As estimé à 1.
<p>• Conditions physico-chimiques de l'atténuation</p>	<p>Présence d'oxy-hydroxydes de fer (goëthite), jarosite, soufre élémentaire, sulfates de fer, hydroxydes de manganèse.</p>
<p>• Réversibilité et évolution de l'atténuation</p>	<ul style="list-style-type: none"> - L'impact des pluies acides ou du drainage minier acide demeura faible tant que le pH sera supérieur à 3. - En revanche, pour des pH inférieurs à 2, les auteurs concluent au risque élevé de mobilisation des éléments métalliques en raison des phénomènes de dissolution et désorption des hydroxydes de fer.
<p>• Références</p>	<p>Lee <i>et al.</i> (2005).</p>

Cas répertorié d'atténuation naturelle	Vallée du Gange (Bangladesh, Népal, Inde)
• Eléments considérés	Arsenic
• Analyses effectuées -> Sur les eaux -> Sur les sols	Oui : Teneur en arsenic dans les eaux souterraines. Oui : Analyses physico-chimiques.
• Forme sous laquelle les éléments sont piégés	- Libération de l'arsenic faisant suite à l'oxydation des minerais sulfurés (comme l'arséno-pyrite FeAsS) - Réduction de l'arséniate en arsénite par des processus bactériens d'oxydation de la matière organique oeuvrant en sub-surface et entraînant la désorption de l'arsenic dans le sol et les eaux souterraines.
• Conditions physico-chimiques de l'atténuation • Réversibilité et évolution de l'atténuation	<i>Cas de réversibilité des mécanismes de l'atténuation naturelle.</i>
• Références	BGS (2001), Bose <i>et al.</i> (2002), Anawar (2003), Pandey <i>et al.</i> (2002).

6. Conclusions : recommandations relatives à la prise en compte de l'atténuation des métaux à l'aval des sites de stockage de déchets

Les études de cas présentés dans ce rapport mettent en évidence l'intervention des mécanismes de l'atténuation naturelle sur les métaux et métalloïde (As). Elles montrent ainsi qu'à l'aval des sites de stockage des déchets, certains éléments métalliques ne présentent qu'un faible risque de pollution des sols et des eaux souterraines.

Deux facteurs peuvent expliquer ce constat :

- les métaux sont piégés dans les sites de stockage. Il est estimé que 99,9 % du stock de métaux lourds est encore piégé dans les sites au bout de 30 ans (Baccini *et al.*, 1987). La conséquence directe de cette observation est la très faible teneur en métaux dans les lixiviats (Christensen *et al.*, 2001).
- les métaux qui migrent à l'aval des sites de stockages font l'objet d'une atténuation naturelle qui concourt à limiter fortement leur migration dans le sous-sol, principalement par les phénomènes de sorption, complexation et précipitation (*cf.* Illustration 11). Ces processus dépendent des conditions physicochimiques du milieu et notamment, du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de la teneur en matière organique, de la teneur en minéraux argileux, ces deux derniers facteurs intervenant sur la capacité des cations à échanger (CEC).

Le **plomb** est immobilisé par des phases oxydées, carbonatées, sulfatées et également phosphatées dont la stabilité est moins sensible aux conditions de pH et Eh du milieu. Le plomb est également piégé par les argiles, la matière organique et les oxy-hydroxydes de Fe et Mn. Dans les milieux où les concentrations en plomb sont relativement élevées (cas des sites de tirs de loisirs) il est à noter que ce sont les carbonates qui apparaissent comme des régulateurs majeurs de la distribution du plomb dans le sous-sol. Le cas de la Villa Horace illustre particulièrement bien la faible mobilité du plomb dans le sous-sol car après presque 2000 ans de migration, le front n'a guère dépassé une distance de 50 cm.

La concentration du **nickel** dans la plupart des sols est contrôlée par des processus de sorption à la surface des minéraux. Le nickel est en effet réputé pour être immobilisé par les oxydes de fer, de manganèse et les argiles (Rai *et al.*, 1984 ; Carvalho-E-Silva *et al.*, 2003 ; Freyssinet *et al.*, 2005; Manceau *et al.*, 2003 ; Ford *et al.*, 1999).

L'adsorption du **cadmium** représente le processus majeur de contrôle du cadmium dans les sols. Le cadmium s'adsorbe sur les argiles, la matière organique et sur les

oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (Odor *et al.*, 1998 ; Kugler *et al.*, 2002 ; Howari, 2004 ; Sastre *et al.*, 2004 ; Markiewicz-Patkowska *et al.*, 2005 ; Serrano *et al.*, 2005). La présence de carbonates constitue également un piège pour le cadmium par précipitation (otavite), le champ de stabilité de l'otavite étant important et couvrant une large gamme de pH-Eh. Il est à noter que les capacités de sorption du cadmium sont moins bonnes que celles du plomb. Le cadmium apparaît souvent comme un élément très mobile en milieu compétiteur : les séquences d'adsorption généralement observées sont les suivantes : Pb>Cu>Cd>Zn>Ni et Pb>Cr>Cu>Cd>Ni>Zn (Gomes *et al.*, 2001 ; Covelo *et al.*, 2004 ; Abollino *et al.*, 2002 ; Barbier *et al.*, 2000). Elles dépendent toutefois de la nature des sols, en particulier de la présence d'argiles.

Le contrôle des teneurs en **arsenic** est majoritairement assuré par les hydroxydes ferriques qui permettent par leurs propriétés de surface de réguler le relargage du métalloïde.

Les principaux mécanismes identifiés liés à la formation de phases minérales secondaires piégeant les éléments métalliques sont reportés dans l'illustration 11

Illustration 11 - Principales phases solides impliquées dans la rétention des métaux à l'aval des sites de stockage de déchets.

Phases	Mécanismes de rétention	Commentaires
Oxydes et hydroxydes (fer, manganèse, aluminium)	Complexation de surface Coprécipitation	Ces phases sont instables à pH fortement basiques ou acides. Elles peuvent se trouver sous forme colloïdale ou elles-mêmes adsorbées sur d'autres minéraux.
Argiles	Echange cationique Complexation de surface	Mécanismes dépendants du pH. Dans les milieux naturels, la CEC des sols pauvres en argiles est de l'ordre de 10 - 15 meq/100 g de sol et peut s'élever à 60 - 80 meq/100g pour des sols riches en argile.
Carbonates	Précipitation et coprécipitation	Possibilité de former des solutions solides avec certains minéraux.
Matière organique (acides humides et fulviques)	Complexation de surface	Possibilité de former des colloïdes mobiles dans le sous-sol.

Toutefois, malgré le risque faible de contamination du sous-sol par certains métaux en raison de l'atténuation naturelle, il n'en demeure pas moins que les éléments métalliques sont toujours présents dans le milieu. Ils ne se dégradent pas et peuvent potentiellement être remobilisés selon l'évolution des conditions du milieu. Pour des métaux comme le plomb, les principaux risques de toxicité pour la santé humaine ont trait à d'autres voies d'exposition que la migration dans le sous-sol (notamment l'exposition par ingestion de poussières).

Compte tenu de ce qui précède, il est recommandé de :

- **Déterminer non seulement la concentration totale des métaux mais surtout la forme sous laquelle ils se trouvent, c'est à dire leur spéciation.**

La distribution des éléments métalliques entre ses différentes formes chimiques dépend des propriétés de l'élément considéré et de divers paramètres chimiques comme le pH, le potentiel redox, la concentration en ions compétiteurs et la nature et la quantité de matière organique et colloïdale du milieu dans lequel il évolue.

La littérature fournit assez peu de données relatives à la spéciation des métaux dans les lixiviats issus des sites de stockages de déchets et les teneurs en métaux mesurées dans les lixiviats correspondent généralement aux teneurs totales en éléments dissous présents dans la fraction > 0,45 µm.

Les travaux de Jensen *et al.* (1999) ainsi que ceux de Baun et Christensen (2004) ont montré que les éléments métalliques sont majoritairement présents dans la phase colloïdale des lixiviats (fraction comprise entre 1 µm et 1 nm) et sous forme de complexes organiques et inorganiques. Jensen *et al.* (1999) ont par ailleurs mis en évidence la répartition prépondérante du Cd, Ni et Pb sous forme de complexes organiques dans des lixiviats : 85% du Cd présent sous forme de complexes organiques, 27 à 62% pour le Ni et 71 à 91 % pour le Pb.

En tout état de cause, Baun et Christensen (2004) rappellent que les éléments métalliques sous forme d'ions libres ne représentent qu'une très faible proportion des éléments métalliques totaux présents dans les milieux à l'aval des sites de stockage de déchets. Rappelons en effet que les connaissances actuelles concernent principalement les espèces métalliques libres en solution et que les espèces métalliques présentent des comportements différents en fonction de la forme chimique sous laquelle ils se trouvent.

La connaissance de la spéciation des métaux dans les sols représente un facteur important dans la compréhension et la prédiction de leur comportement et de leur évolution dans le milieu considéré.

- **Procéder à l'examen minéralogique du sous-sol à l'aval des sites de stockage de déchets.**

L'examen minéralogique des phases minérales en présence est un complément indispensable aux analyses physico-chimiques. Cet examen fournit des informations importantes sur le comportement à long terme des contaminants considérés en mettant en évidence les phases minérales porteuses de métaux en présence. A partir des informations obtenues sur ces phases observées, il sera possible, d'après les conditions physicochimiques du milieu, d'estimer et d'appréhender leur comportement à long terme.

Il est rappelé que les éléments métalliques piégés dans les phases minérales peuvent être remobilisés dans l'environnement si des modifications importantes du milieu interviennent ; l'étude de cas du site de Kennebec en est un exemple intéressant : l'apparition de conditions réductrices ayant favorisé la libération de l'arsenic, cet élément étant particulièrement sensible à des modifications des conditions d'oxydo-réduction.

7. Bibliographie

Abollino O., Aceto M., Malandrino M. et al. (2002) - Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*, 119(2) , p. 177-193.

Ahmed M.F., Ahmed C.M. (2002) - Arsenic mitigation in Bangladesh. Local Government Division, Ministry of Local Government, Rural Development and Co-operatives, Government of the people's Republic of Bangladesh.

Anawar H. M., Akai J., Komaki K. et al. (2003) - Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 77, p. 109–131.

Appelo C.A.J., Van Der Weiden M.J.J., Tournassat C. et al. (2002) - Surface complexation of ferrous iron and carbonate on iron oxides and the mobilization of arsenic. *Environmental Science and Technology*, 36, p. 3096-3103.

Appleton J.D., J.M. Weeks, J.P.S. Calvez et al. (2006) - Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area, Mindanao, Philippines. *Science of the Total Environment*, 354, 2(3), p. 198-211

Astrup T., Boddum J. K., Christensen T.H. (1999) - Lead distribution and mobility in a soil embankment used as a bullet stop at a shooting range. *Journal of Soil Contamination*, 8, p. 653-665.

Baccini (1987), Summary of research on mercury emissions from municipal landfills.

Disponible sur :

<http://www.newmoa.org/Newmoa/htdocs/prevention/mercury/landfillfactsheet.doc>

Baize D. (2002) – Les éléments traces métalliques. Editions INRA.

Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. (2000) - Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite: water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 166, p. 153–159.

Barbier J., Piantone P. (2001) - Résidus de procédés thermiques : élaboration d'un référentiel. BRGM/RP-50888-FR, Orléans : BRGM, 70 p.

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.

Battaglia A., Ghidini S., Campanini G. et al. (2005) - Heavy metal contamination in little owl (*Athene noctua*) and common buzzard (*Buteo buteo*) from northern Italy, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60 p. 61–66.

Baun D.L., Christensen T.H. (2004) - Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. *Waste Management & Research*, 22, p. 3–23.

BGS, DPHE (2001) - Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. *In*: Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L. (Eds.), British Geological Survey Report WC/00/19. British Geological Survey, Keyworth, UK.

Blanc, Ph., Burnol, A., Guyonnet, D. (2004) – Atténuation naturelle des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée. Guide de recommandations. Rapport BRGM/RP-53096-FR.

Boni M., Gilg H.A., Aversa G. et al. (2003) - The “Calamine” of southwest Sardinia: geology, mineralogy, and stable isotope geochemistry of Supergene zinc mineralization. *Economic Geology*, 98, p. 731-748.

Borg G., Karner K., Buxton M. et al. (2003) - Geology of the Skorpion supergene zinc deposit, southern Namibia. *Economic Geology*, 98(4), p. 749-772.

Bose P., Sharma A. (2002) - Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Research*, 36, p.4916–4926.

Carvalho-E-Silva M.L., Ramos A.Y., Nogueira Tolentino H.C. et al. (2003) - Incorporation of Ni into natural goethite: an investigation by X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 88, p. 876-882.

Cao X., Ma L.Q., Chen M. et al. (2003) - Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site. *Environmental Science and Technology*, 36, p. 6286-6304.

Chen M., Daroub S., Ma L. et al. (2002) - Characterization of lead in soils of a rifle/pistol shooting range in central Florida, USA. *Soil Sediment Contam.*, 1, p.1-17.

Chen C.M., Liu M.C. (2005) - Ecological risk assessment on a cadmium contaminated soil landfill - a preliminary evaluation based on toxicity tests on local species and site-specific information. *Science of the Total Environment*, sous presse.

Chiarello R.P., Sturchio N.C., Grace J.D. et al. (1997) - Otavite-calcite solid-solution formation at the calcite-water interface studied in situ by synchrotron X-ray scattering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, p. 1467-1474.

Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L. et al. (2001) – Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*. 16, p. 659-718.

Chowdhury T.R., Basu G.K., Mandal B.K. et al. (1999) - Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature*, 401, p.454-546.

Cotter-Howells, J.D., Champness, P.E., Charnock, J.M. et al. (1994) - Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *Journal of Soil Science*, 45, p. 393– 402.

- Covelo E.F., Andrade M.L., Vega F.A.** (2004) - Heavy metal adsorption by humic umbrisol: selectivity sequences and competitive sorption kinetics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), p. 1-8.
- Craig J. R., Edwards D., Rimstidt J. D. et al.** (2002) - Lead distribution on a public shotgun range. *Environmental Geology*, 41, p.873–882.
- Darling C.T.R., Thomas V. G.** (2003) - The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil and water. *The Science of the Total Environment*, 313, p. 235–243.
- Davis, A., Bloom B.S., Que Hee S.S.** (1997) - The environmental geochemistry and bioaccessibility of mercury in soils and sediments: A Review. *Risk Analysis*, 17(5), p.557- 569.
- Earle C.D.A., Earle J.F.K.** (1999) - Mercury in a municipal solid waste landfill. *Waste Management & Research*, 17, p. 305-312.
- Elzinga E.J., Sparks D.L.** (1999) - Nickel sorption mechanisms in a pyrophyllite-montmorillonite mixture. *J. Coll. Inter. Sci.*, 213, p. 506-512.
- Elzinga E.J., Sparks D.L.** (2001) - Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci. Soc. America J.*, 65, p. 94-101.
- Essington M. E., Foss J. E. Roh Y.** (2004) - The soil mineralogy of lead at Horace's Villa soil. *Sci. Soc. Am. J.*, 68, p.979-993.
- Grapes R.H., Challis G. A.** (1999) - Gersdorffite with pentlandite, violarite, pyrrhotite, and pyrite, northwest Nelson, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 42, p. 189-204.
- Ford R.G., Scheinost A.C., Scheckel K. G. et al.** (1999) - The link between clay mineral weathering and the stabilization of Ni surface precipitates. *Environment Science Technology*, 33, p. 3140-3144.
- Freyssinet Ph., Butt C.R.M., Morris R.C. et al.** (2005) - Ore forming processes related to lateritic weathering. *Economic Geology*, 100th anniversary volume, p. 681-722.
- Fukushi K., Sasaki M., Sato T. et al.** (2003) - A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Applied Geochemistry*, 18, p. 1267–1278.
- Garnier R.** (2005) - Toxicité du plomb et de ses dérivés ; Toxicity of lead and lead compounds. *EMC-Toxicologie Pathologie*, 2, p. 67–88.
- Gomes P.C., Fontes M.PF., da Silva A.G. et al.** (2001) - Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils, *Soil Science Society of America Journal*, 65, p. 1115-1121.

Hardison Jr.D.W., Ma L.Q., Luongo T. et al. (2004) - Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. *Science of the Total Environment*, 328, p. 175–183.

Hardison Jr.D.W. (2004) - Environmental fate of lead in Florida shooting range soils. Thèse, université de Floride, 111 p.

Harvey C.F., Swartz C.H., Badruzzman B. et al. (2005) - Groundwater arsenic contamination on the Ganges Delta: biogeochemistry, hydrology, human perturbations, and human suffering on a large scale", *Comptes Rendus Geosciences*, 337(1-2), p. 285-296.

Hjelmar, O., Van der Sloot, H., Guyonnet, D. et al. (2001) – Development of acceptance criteria for landfilling of waste : an approach based on impact modelling and scenario calculations. *Actes de la conférence SARDINIA-2001 (Th. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann Eds.)*. S. Margherita di Pula, Cagliari (Italy), Vol. 3, p. 711-721.

Howari F.M. (2004) - Heavy metal speciation and mobility assessment of arid soils in the vicinity of Al Ain landfill, United Arab Emirates. *Int. J. Environment and Pollution*, 22(6), p.721-731.

Jensen D.L., Ledin A., Christensen T.H. (1999) – Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. *Wat. Res.*, 33, pp. 2642-2650.

Johnson C. A., Kersten M., Ziegler F. et al. (1996) - Leaching behaviour and solubility controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Management*, 16(1-3), p.129-134.

Johnson C.A., Kaeppli M., Brandenberger S. et al. (1999) - Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part II. The geochemistry of leachate from landfill Lostorf, Switzerland. *J. of Contaminant Hydrology*, 40, p. 239-259.

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.

Karim M.M. (2000) - Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, 34 (1), p. 304–310.

Kaye S.S., Tingle T.N., O'Day P.A. et al. (2000) - Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California, *Applied Geochemistry*, 15-8, p. 1219-1244.

Keimowitz A.R., Simpson H.J., Stute M. et al. (2005) - Naturally occurring arsenic: mobilization at a landfill in Maine and implications for remediation. *Applied Geochemistry*, 20, p.1985–2002.

Königsberger E., Hausner R., Gamsjager H. (1991) - Solid-solution phase equilibria in aqueous solution. V: The system $\text{CdCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, p. 3505–3514.

Kugler H., Ottner F., Froeschl H. et al. (2002) - Retention of inorganic pollutants in clayey base sealings of municipal landfills. *Applied Clay Science*, 21(1-2), p. 45-58.

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, CNRSSP/02/08*, 24 p.

Lee P.K., Kang M.J., Choi S.H. et al. (2005) - Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobotungsten mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 20, p. 1687–1703.

Lin Z., Comet B., Qvarfort U. et al. (1995) - The chemical and mineralogical behaviour of Pb in shooting range soils from central Sweden. *Environmental Pollution*, 89(3), p. 303-309.

Lin Z. (1996). Secondary mineral phases of metallic lead in soils of shooting ranges in Orebro, Sweden. *Environ. Geol.*, 27, p. 370-375.

Lin Z., Harsbo K., Ahlgren M. et al. (1998) - The source and fate of Pb in contaminated soils at the Urban area of Falun in central Sweden. *The science of the total Environment*, 209, p. 47-58.

Lorens R. B. (1981) - Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, p. 553–561.

McBride M. B. (1980) - Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, p. 26–28.

McLean J.E., Bledsoe B.E. (1992) - Behavior of materials in soils. U.S. EPA, EPA/540/S-92/018. Robert S. Kerr Laboratory, Ada, OK.

Manceau A., Tamura N., Celestre R.S. et al. (2003) - Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin. *Environment Science Technology*, 37, p. 75-80.

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

Martin-Garin, A., Van Cappellen, Charlet, P.L. (2003) - Cadmium sorption on calcite; a stirred flow-through reactor study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, p. 2763-2774.

Markiewicz-Patkowska J., Hursthouse A., Przybyla-Kij H. (2005) - The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. *Environment International*, 31(4), p. 513-521.

MEDD (2002) - Archives du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Disponible à l'adresse Internet suivante : http://www.ecologie.gouv.fr/article.php3?id_article=4628

MEDD (2005) - Arrêté du 9 mai 2005 modifiant l'arrêté du 1er août 1986 relatif à divers procédés de chasse, de destruction des animaux nuisibles et à la reprise du gibier vivant dans un but de repeuplement, (J.O n° 125 du 31 mai 2005). Disponible à l'adresse Internet suivante : <http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/Visu?cid=730029&indice=1&table=JORF&ligneDebut=1>

Miquel G. (2001) - Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

Mellor A., McCartney C. (1994) - The effects of lead shot deposition on soils and crops at a clay pigeon shooting site in northern England. *Soil Use and Management*, 10, p.124-129.

Migliorini M., Pigino G, Caruso T. et al. (2005) - Soil communities (Acari Oribatida; Hexapoda Collembola) in a clay pigeon shooting range, *Pedobiologia*, 49(1), p.1-13.

Miller M.J.R., Wayland M.E., Bortolotti G.R. (2001) - Exposure of migrant bald eagles to lead in prairie Canada, *Environmental Pollution*, 112, p.153-162.

Mimides T., Perraki T. (2000) - Evaluation of the attenuation properties of selected Greek clays for toxic inorganic elements in landfill sites. *The science of the Total Environment*, 253, p. 1-13.

Morin G., Juillot F., Ildefonse P. et al. (2001) - Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *American Mineralogist*, 86, p 92–104.

Mulligan C. N., Yong R. N. (2004) - Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International*, 30(4), p. 587-601.

Nachtegaal M., Sparks D.L. (2003) - Nickel Sequestration in a Kaolinite–Humic Acid Complex. *Environment Science Technology*, 37, p. 529-534.

Nickel E.H., Ross J.R., Thornber M.R. (1974). The supergene alteration of pyrrhotite pentlandite ore at Kambalda, Western Australia. *Economic Geology*, 69, p. 93-107.

Nriagu J.O. (1978) - The biochemistry of lead in the environment. New York: Elsevier.

Nriagu, J.O. (1974) - Lead orthophosphates-IV: Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, p. 887–898.

OCDE (2001) - Environmental outlook. Paris.

Odor L., Wanty R.B., Horvath I. et al. (1998) - Mobilization and attenuation of metals downstream from a base-metal mining site in the Mátra Mountains, northeastern Hungary. *Journal of Geochemical Exploration*, 65, p. 47–60.

Oygard J.K., Mage A., Gjengedal E. (2004) - Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Research*, 38, p. 2851–2858.

Pandey P.K., Yadav S., Nair S. et al. (2002) - Arsenic contamination of the environment: A new perspective from central-east India. *Environment International*, 28, p.235– 245.

Papadopoulos P., Rowell D. L. (1988) - The reaction of cadmium with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.*, 39, p. 23–36.

Piccolo A., Stevenson F.J. (1981) - Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. *Geoderma*, 27(2), p. 195-208.

Rai D., Zachara J.M., Schwab A.P. et al. (1984) - Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration. Volume 1: A Critical Review. EA-3356, *Electric Power Research Institute*, Palo Alto, CA.

Reeder, R.J. (1996) - Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, p. 1543-1552.

Reid B. J., Watson R. (2005) - Lead tolerance in *Aporrectodea rosea* earthworms from a clay pigeon shooting site. *Soil Biology & Biochemistry*, 37, p.609–612.

Robert M., Juste C. (1999) - Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. *In* : Spéciation des métaux dans le sol, Association ECRIN Echange et Coordination Recherche, 296 p.

Rousseau P., Navarro A., Vermande P. (1990) - Distribution des 7 principaux métaux lourds dans les constituants des ordures ménagères. *Tribune de l'eau*, 42, p.17-25.

Sastre J., Hernández E., Rodríguez R. et al. (2004) - Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Science of The Total Environment*, 329(1-3), p. 261-281.

Scheckel K.G., Sparks D.L. (2000) - Kinetics of the formation and dissolution of Ni precipitates in a gibbsite/amorphous silica mixture. *J. Coll. Inter. Sci.*, 229, p. 222-229.

Scheckel K.G., Sparks D.L. (2001) - Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral–water Interface. *Soil Sci. Soc. America J.*, 65, p. 719-728.

Scheuhammer, A.M., Norris, S.L. (1995) - A review of the environmental impacts of lead shotshell ammunition and lead shing weights in Canada. Canadian Wildlife Service Occasional Paper No. 88, Ottawa, Canada.

Scheuhammer A.M., Perrault J.A., Routhier E. (1998) - Elevated lead concentrations in edible portions of game birds harvested with lead shot, *Environmental Pollution*, 102, p. 251-257.

Schwartz C.H., Keon Blute N., Badruzzman B. et al. (2004) - Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Interferences from geochemical profiles, leaching date, and mineralogical characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22), p. 4539-4557.

Schwartzmann U., Murad E. (1983) - The effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.*, 31, p. 277-284.

Sery, A., Greaves, G.N. (1996) - Chemical state of Cd in apatite phosphate ore as determined by EXAFS spectroscopy. *Am. Min.*, 81, p. 864-873.

Serrano S., Garrido, F., Campbell C.G. et al. (2005) - Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma*, 124(1-2), p. 91-104.

Stipp S.L., Hochella M.F., Parks G.A. et al. (1992) - Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, p. 1941-1954.

Tareq S.M., Safiullah S., Anawar H.M. et al. (2003) - Arsenic pollution in groundwater: a self-organizing complex geochemical process in the deltaic sedimentary environment, Bangladesh. *The Science of the Total Environment*, 313, p. 213-226.

Tesoriero A.J., Pankow J.F. (1996) - Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, p. 1053-1063.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) - Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, p.844-851.

Thornton S.F., Lerner D.N., Tellam J.H. (2001) - Attenuation of landfill leachate by clay liner materials in laboratory columns: 2. Behaviour of organic contaminants. *Waste Management & Research*, 19, p. 70-88.

USEPA (1999). Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCDA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Final OSWER Directive 9200. p. 4-17. Disponible sur : <http://www.epa.gov/swerust1/directiv/d9200417.pdf>.

Van der Weijden C.H., Van der Weijden R.D. (1995) - Mobility of major, minor and some redox-sensitive elements and rare earth elements during weathering of four granitoids in Central Portugal, *Chem. Geol.*, 125, p. 149-168.

Vinkler P., Lakatos B., Meisel J. (1976) - Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. *Geoderma*, 15, p. 231–242.

Warner T.E., Rice N.M., Taylor N. (1996) - Thermodynamic stability of pentlandite and violarite and new E,-pH diagrams for the iron-nickel sulphur aqueous system. *Hydrometallurgy*, 41, p. 107-118.

Yanful E.K., Quigley R.M., Nesbitt H. W. (1988) - Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia, Ontario, Canada - 2: metal partitioning and geotechnical implications. *Applied Geochemistry*, 3, p. 623-629.

Yu W., Harvey C. F., Harvey C.M. (2003) - Arsenic In groundwater in Bangladesh: A geostatistical and epidemiological framework for evaluating health effects and potential remedies. *Water Resources Research*, 39(6), 17 p.

Zacarias-Farah A., Geyer-Allely E. (2003) - Household consumption patterns in OECD countries; trends and figures. *Journal of Cleaner Production*, 11, p. 819-827.

Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. (1991) - Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, p. 1549–1562.

8. Annexes

Annexe 1

Caractéristiques géochimiques des métaux considérés

LE PLOMB

Le plomb, par sa configuration extérieure montre des environnements électroniques comparables aux éléments du groupe 14, C, Si, Ge et Sn avec lesquels il partage des affinités cristallographiques. Avec ces derniers il peut être associé voire substitué comme dans le verre (SiVI, CrVI, le cristal au plomb), les supraconducteurs (Ge, Sn), et les sulfosels (Sn^{2+}). Les états de valences les plus communs pour cet élément sont 0, II et IV. L'état II est le plus courant. Cet élément est susceptible d'être rencontré en substitution simple ou couplée dans de nombreux minéraux et pour beaucoup d'éléments (alcalins, alcalinoterreux, métaux de transition) malgré un fort différentiel entre les rayons cristallins, C'est aussi un élément chalcophile⁸.

Sur 452 espèces minérales contenant du plomb comme élément majeur ou constitutif, 37 % sont représentées par les sulfures (s.s.) et sulfosels illustrant le caractère chalcophile de ce métal, 19 % par des phosphates, 9 % par les oxydes (s. l.), 8% par les halides et oxyhalides, 4% par des sulfates, 3% par les carbonates (cf. Illustration 12).

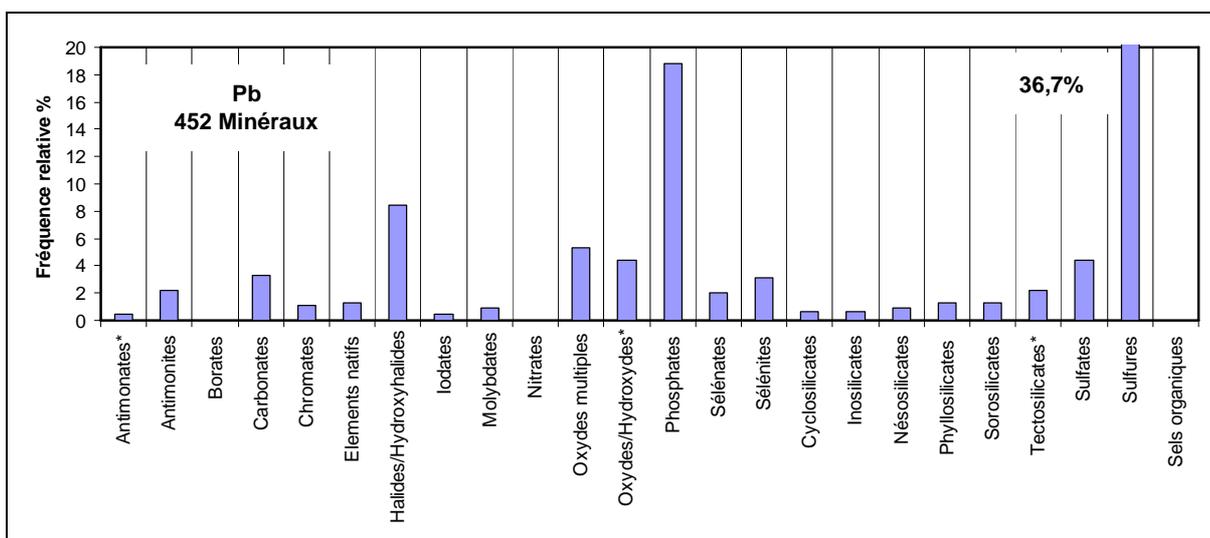


Illustration 12 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de plomb.

Sulfures : L'expression du plomb sulfuré largement représentée dans le milieu naturel est la **galène** [PbS].

⁸ Chalcophile : se dit d'un élément se combinant facilement avec le soufre pour donner des sulfures (s.l.).

Phosphates, carbonates, sulfates : Dans le milieu naturel, et souvent superficiel, l'association du plomb avec les oxyanions phosphates (PO_4)³⁻, carbonates (CO_3)²⁻ et sulfates (SO_4)²⁻ susceptibles de se substituer mutuellement dans les structures est notable.

De type ABX_4 , $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_8$,... avec $\text{A} = \text{Al}^{3+}$, Cu, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, Pb, Na, Ca, K, Bi.. $\text{B} = \text{As}$, P, V, Cr, Mo, et $\text{X} = \text{O}$, les **phosphates** (s.l.) se partagent en phosphates (s.s.), arséniates (s.s.) et un vanadate (s.s). Ils se répartissent à parts relativement égales entre phosphates anhydres et hydratés. **La forte affinité du plomb pour les phosphates est notoire dans le milieu naturel.**

Les phosphates de plomb constituent en effet la deuxième famille de minéraux naturels en nombre d'espèces. Ils sont en général supergènes⁹. Les données thermodynamiques possédées sur la **pyromorphite** [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F})$], et **plumbogummite** [$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$] et des observations de terrain (Morin *et al.*, 2001 ; Cotter-Howells *et al.*, 1994) montrent que ces deux minéraux peuvent être stables dans les sols et les profils d'altération des roches et des gisements métalliques de métaux de base (*cf. Annexe 2*).

De type $\text{A}_m\text{B}_n(\text{X})_p$ avec $\text{A} = \text{Pb}$, Cu, Na, Ge, $\text{B} = \text{Al}$, Fe^{3+} , Sb^{5+} , et $\text{X} = \text{SO}_4$, CO_3 , SeO_4 les sulfates sont plutôt de basse température ou supergènes. Le sulfate le plus cité dans la littérature donc le plus commun est l'**anglésite** [PbSO_4].

Les carbonates sont peu représentés en nombre d'espèces, mais sous forme d'**hydrocérusite** [$\text{PbCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$] et de **cérusite** [PbCO_3] ils apparaissent à travers la littérature (Essington *et al.*, 2004), comme **des régulateurs majeurs de la distribution du plomb dans les sols et les eaux superficielles pour des milieux où les concentrations en plomb sont relativement élevées.**

Oxydes

La tendance du plomb à donner des oxydes est notable. La diversité des oxydes est grande avec les oxydes simples [A_nX_m avec $1 \leq n \leq 2$, $1 \leq m \leq 3$, $\text{A} = \text{Pb}$, $\text{X} = \text{O}$] et les oxydes multiples [$\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ avec $\text{A} = \text{Ba}$, Pb, U, Ca, Ce, Th, Sn, et $\text{B} = \text{Fe}$, Mn^{2+} , Mn^{3+} , Nb, Ta, Ti et $\text{X} = \text{O}$]. Les hydroxydes sont rares, avec seulement deux hydroxydes : un minéral sans nom classifié [$\text{Pb}_3[\text{Al}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{OH})$] et la quenselite [$\text{PbMn}^{3+}\text{O}_2(\text{OH})$].

Halides et oxyhalides

Il est à noter que ce groupe est très bien représenté pour le plomb (37 espèces). **Cet état de fait constaté pour le milieu naturel laisse supposer une bonne affinité du plomb pour les chlorures.**

⁹ supergène : terme désignant les phénomènes physiques et chimiques (érosion, dissolution, recristallisation) qui se produisent dans la zone proche de la surface, suite à l'action de l'air, des eaux, du gel etc. De nombreux minéraux secondaires, dits supergènes, se forment dans cette zone par dissolution de minéraux primaires (voir ce mot).

Autres minéraux

Pour les autres minéraux, ne seront pris en considération que les silicates qui avec 32 espèces plus ou moins bien classifiées constituent 7% de la distribution des minéraux porteurs de plomb identifiées. Dans les minéraux silicatés (porteurs de Pb, $\geq 20\%$) le plomb peut se présenter à différents niveaux de structure en substitution des ions alcalins ou alcalinoterreux dans les tectosilicates comme les feldspaths $[(Na_y, K_{1-y})_x Ca_{1-x} Al_{2-x} Si_{2+x} O_8]$ et le site interfoliaire (A) des phyllosilicates $[(A)_3 (Me^{3+}) Si_3 O_{10} (OH)]$. Il faut aussi mentionner la grande solubilité du plomb dans les verres siliceux $xPbO_{(1-x)SiO_2}$ où ce dernier peut atteindre 80%.

LE NICKEL

Le nickel partage une forte affinité géochimique avec le fer. Les états de valence les plus communs pour cet élément sont 0 et II, bien que des états plus rares I, III et IV puissent exister. C'est aussi un élément chalcophile.

Sur 166 espèces minérales répertoriées contenant du nickel, 42% sont représentées par les sulfures (s.s.) et sulfosels (42%), 11 % par des **phosphates**, 11% par des **sulfates**, 11% par les **éléments natifs** et 7% par les **carbonates**. Le reste se partageant entre des **oxydes**, des **halides**, des **nitrates**, **sélénates** et des **silicates** (cf. Illustration 13).

A notre connaissance, il n'existe pas de sulfures de nickel stables en milieu superficiel. Comme minéraux potentiellement stables dans le milieu superficiel nous trouverons surtout les phosphates, les sulfates, les carbonates et certains silicates pour des gisements très particuliers en milieu ultramafique (au droit des gisements de nickel).

Sulfures et sulfosels

Généralement les sulfures et sulfosels de nickel sont des minéraux de haute température à hydrothermaux. Ils apparaissent dans l'environnement des roches ultrabasiqes riches en nickel et plutôt réducteurs (Grapes et Challis, 1999).

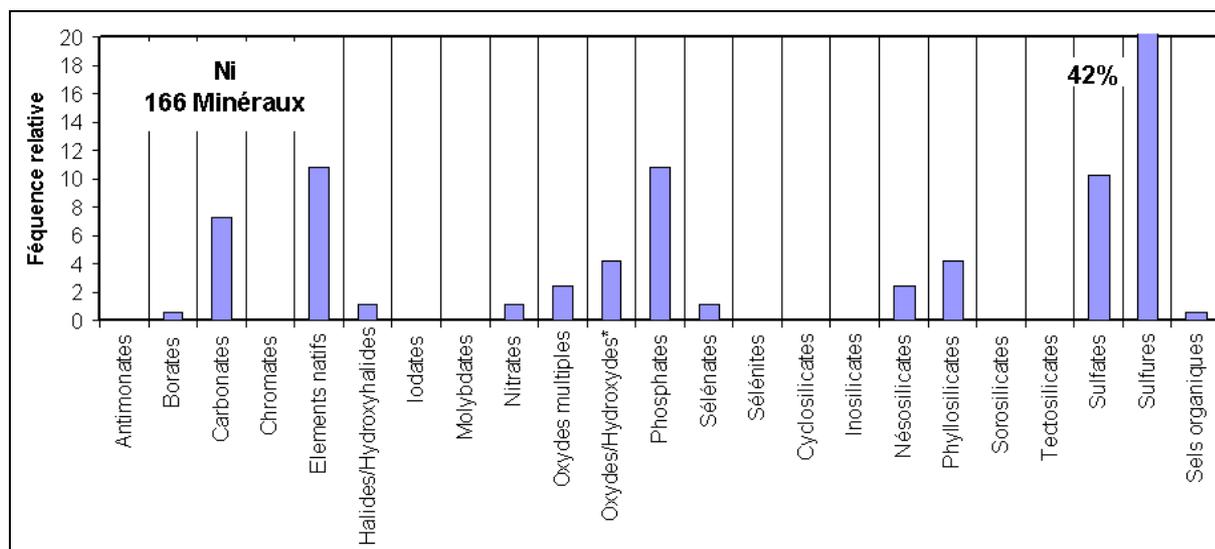


Illustration 13 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de nickel.

La présence de sulfures secondaires tels que la Millerite [NiS], la Violarite [Fe²⁺Ni³⁺₂S₄], la Vaesite [NiS₂], la Polydimyte [Ni₃S₄] à partir d'Heazlewoodite [Ni₃S₂] ou de Pentlandite [Fe_{4,5}Ni_{4,5}S₈] semble correspondre à l'altération de gîtes de nickel sulfuré (cf. **Annexe 3**) (Nickel *et al.*, 1974).

Phosphates

De type ABX₄, A₃B₂X₈,... (avec A = Al³⁺, Cr³⁺, Cu, Co, Fe, Mg, Mn, **Ni**, Zn, Pb, B= As, P, V et X=O), les phosphates s.l. se partagent en phosphates s.s., arséniate (s.s.) et un vanadate (s.s). Ils sont majoritairement hydratés. Leur origine est essentiellement secondaire.

Sulfates

De type A_mB_n(X)_p (avec A = Na, Co, **Ni**, Mn, Fe, Zn, Cu, Mg, B= Al, Fe³⁺, Cr et X = SO₄, CO₃, NO₃), les sulfates sont plutôt de basse température ou supergènes.

Carbonates

Pour ce type de métal les carbonates sont relativement bien représentés. De formulation A_n(B)_m avec A = Ni, Mg, Al, Cu, Co, Fe²⁺, Na, B= CO₃ il peuvent être anhydres ou hydratés. Ils sont généralement d'origine supergène et se localisent dans la zone d'oxydation de gîtes riches en nickel ou dans l'environnement de serpentinites (roches ultrabasiques métamorphisées). Pour mémoire, il faut citer la **Gaspeite** [(Ni,Mg,Fe²⁺)CO₃] qui forme des séries avec la Magnésite [MgCO₃]. C'est un minéral isostructural de la calcite.

Silicates

Le groupe des silicates est surtout représenté par les phyllosilicates. Les silicates nickélifères apparaissent en majorité comme des phases secondaires dans des gisements résiduels sur roches ultrabasiques serpentinisées.

Outre quelques phases minérales bien individualisés décrites ci-dessus, la concentration du nickel dans la plupart des sols est contrôlée par des processus de sorption à la surface des minéraux. Le nickel est connu pour être adsorbé par les oxydes de fer, de manganèse et les argiles (Rai *et al.*, 1984 ; Carvalho-E-Silva *et al.*, 2003 ; Freyssinet *et al.*, 2005; Manceau *et al.*, 2003 ; Ford *et al.*, 1999).

En ce qui concerne la goethite (α -FeOOH) il est démontré que Ni^{2+} se substitue au Fe^{3+} (Carvalho-E-Silva *et al.*, 2003). Pour les argiles, il a été démontré par Nachtegaal et Sparks (2003), Elzinga et Sparks (1999 et 2001) et Scheckel et Sparks (2000, 2001) que la sorption du nickel dans certaines argiles aboutissait, après maturation, à la formation d'hydroxydes de nickel ou d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de nickel localisés à la surface des feuillets d'argiles. Ces processus ont pour effet de diminuer la mobilité du nickel dans le milieu naturel.

LE CADMIUM

Le cadmium appartient comme le zinc aux métaux de transition 3d avec lesquels il partage de fortes affinités cristalochimiques. C'est un élément chalcophile.

Dans le milieu naturel, le cadmium n'est pas trouvé à l'état natif. Il n'existe pas de gisement de cadmium à proprement parler. Peu de minéraux incorporant le cadmium sont connus : seulement 18 minéraux ont été identifiés, dont 9 sulfures, 3 phosphates, 2 sulfates, 1 séléniate, 1 carbonate et 1 oxyde (*cf.* Illustration 14). Les principaux étant la greenockite [CdS] et l'hawleyite [CdS]. Ils sont généralement associés aux minéraux (sulfures et carbonates) de zinc, conformément aux données cristalochimiques qui démontrent une forte affinité entre le cadmium et le zinc. Dans bon nombre de gisements de zinc, des teneurs non négligeables en cadmium sont observées, généralement comprises entre 23 et 18 500 ppm. Ainsi pour certains gisements sulfurés, le cadmium constitue une source de pollution non négligeable en raison de la toxicité de cet élément.

Le cadmium peut être dispersé en très faible quantité dans d'autres minéraux comme les phosphates (l'apatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$]) où il constitue une source potentielle de pollution lors de l'utilisation du phosphate de calcium comme matière première. Des études cristalochimiques très poussées (spectroscopie d'adsorption X) montre que le cadmium est localisé sur les mêmes sites que le calcium (Séry *et al.*, 1996).

Dans le milieu supergène, on trouvera essentiellement le cadmium sous forme de carbonates, sulfates et/ou arséniate, bien que la possibilité d'avoir des sulfures stables dans des conditions de basse température ne puisse être écartée.

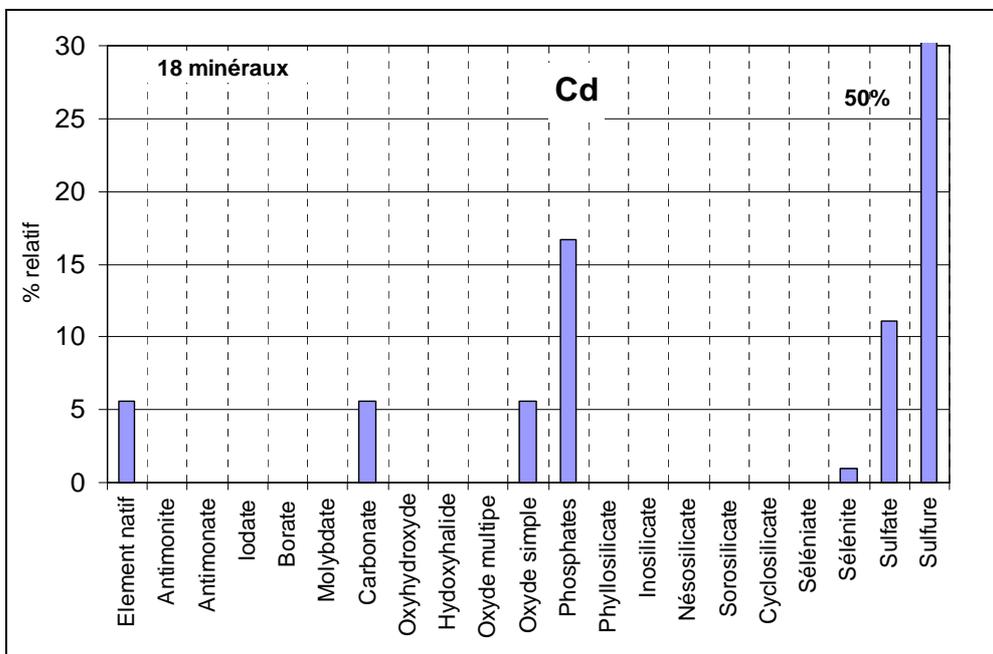


Illustration 14 - Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de cadmium

Sulfures et sulfosels

Les sulfures de cadmium, rares mais décrits dans plusieurs gisements de Pb-Zn, sont la **greenockite** et la **hawleyite** [CdS] (cf. **Annexe 4**). La greenockite et l'hawleyite sont souvent décrites comme des phases secondaires dans la zones d'oxydation de gisements polymétalliques à zinc, associées à des sphalérites (ZnS) porteuses de Cd.

Carbonates

L'**otavite** [CdCO₃], appartenant au groupe de la calcite, est le seul carbonate de cadmium identifié. Il est présent sous forme de produit secondaire d'altération supergène des gisements sulfurés de zinc encaissés dans des formations carbonatées. La calcite [CaCO₃] peut incorporer dans son réseau du cadmium (Stipp et al., 1992 ; Borg et al., 2003), de même que la smithsonite [PbCO₃] (Boni et al., 2003).

Malgré une très faible teneur naturelle en Cd comprise entre 0 et 23 ppm, il semblerait que le carbonate de calcium joue un rôle non négligeable dans la régulation du cadmium dans le milieu naturel (McBride, 1980; Lorens, 1981; Davis *et al.*, 1997; Papadopoulos et Rowell, 1988; Königsberger *et al.*, 1991; Zachara *et al.*, 1991; Stipp *et al.*, 1992; van der Weijden, 1995; Reeder, 1996; Tesoriero et Pankow, 1996;

Chiarello *et al.*, 1997). Les mécanismes invoqués sont la chimie-sorption suivie par une lente incorporation au réseau cristallin (Martin-Garin *et al.*, 2003).

Phosphates et/ou arséniates

Tous les phosphates et/ou arséniates de cadmium connus sont d'origine supergène :

- Keyite
 $\text{Cu}^{2+}_3(\text{Zn,Cu})_4\text{Cd}_2(\text{AsO}_4)_6(\text{Cu,Zn,Cd})_3(\text{AsO}_4)_2$,
 $\text{Cu}^{2+}_3(\text{Zn,Cu}^{2+})_4\text{Cd}_2(\text{AsO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$
- Goldquarryite $\text{CuCd}_2\text{Al}_3(\text{PO}_4)_4\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$
- Andyrobertsite $\text{KCdCu}_5(\text{AsO}_4)_4[\text{As}(\text{OH})_2\text{O}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$

Sulfates

Les deux seuls sulfates de cadmium identifiés sont supergènes :

- Sans nom $[\text{CdSO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$, groupe de la Rosenite,
- Niedermayrite : $\text{Cu}_4\text{Cd}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

LE MERCURE

Trois types d'oxydations sont possibles pour le mercure : l'état Hg^0 (métallique), Hg I (mercureux), Hg II (mercurique). En plus des sels mercureux et mercuriques ce métal a une forte propension à donner des composés organiques. Le processus le plus courant est la méthylation par l'ajout d'un groupement méthyl (CH_3). Le mercure est présent dans de nombreux minéraux dans lesquels il constitue un élément trace. C'est un élément chalcophile.

Un nombre de 92 espèces minérales ont été identifiées (cf. Illustration 15) comme contenant du mercure (jusqu'à 3%). Les minéraux les mieux représentés sont par ordre d'importance, les sulfures et sulfosels avec 42 minéraux, les halides et oxyhalides avec 26 minéraux, les éléments natifs surtout des alliages avec 13 types, enfin 7 phosphates s.l. (phosphates, chromates). Les autres groupes sont très faiblement représentés, carbonates, oxydes, antimoniates, silicates et sont pour certains des curiosités minéralogiques.

Dans le milieu naturel superficiel, outre les composés organo-mercurés, le mercure sera essentiellement présent sous forme gazeuse et métal produite par l'oxydation du sulfure de mercure, et également sous forme chlorurée et oxydée.

Les sulfures

Les sulfures sont surtout représentés par le Cinabre $[\text{HgS}]$ qui est exploité pour extraire le mercure.

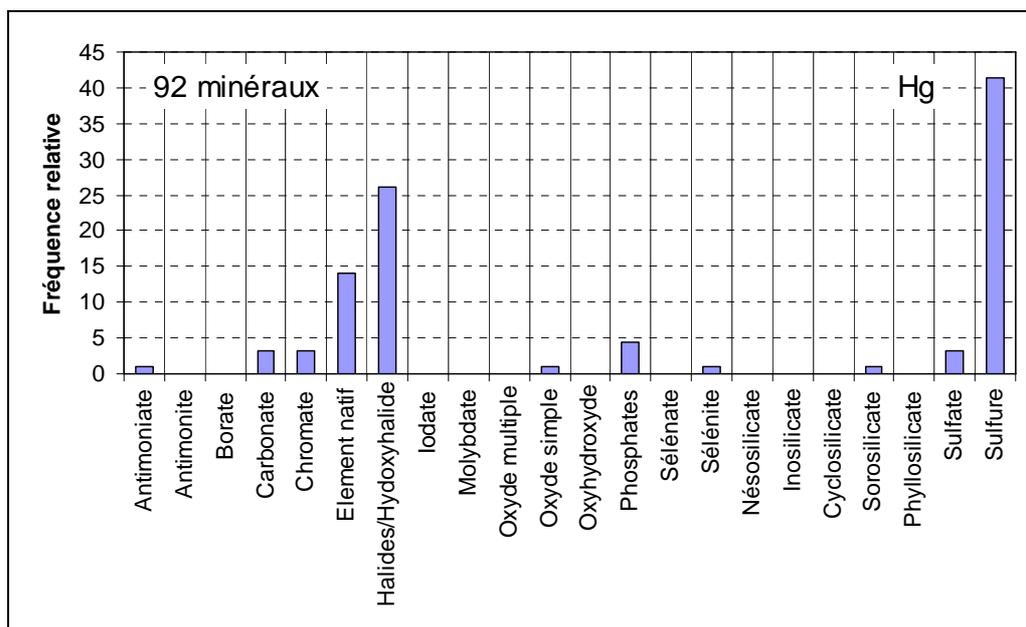


Illustration 15 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs de mercure

Halides et oxyhalides

Ce groupe bien représenté montre la propension qu'a le mercure à se combiner avec les halogènes dont le chlore dans le milieu naturel. Ces minéraux sont très riches en mercure de 96% à 73%. Le mercure peut être monovalent (Calomel [Hg₂Cl₂]), bivalent (Pinchite [Hg²⁺₅O₄Cl₂]) ou sous forme de chlorure hydraté (Kleinite [Hg₂N(Cl,SO₄)•n(H₂O)]). Les ions chlorures peuvent être substitués par des halogènes (Br⁻, I⁻) et des ions (OH⁻).

Elément natif

Mis à part le mercure natif qui apparaît dès l'exposition du Cinabre à l'oxydation, les amalgames sont nombreux en relation avec la particularité de ce métal à donner les alliages à froid. Son point de vapeur se situant à -38,84 °C le mercure métal a une forte propension à donner une phase gazeuse pour des températures peu élevées.

Phosphates et chromates

Les chromates et phosphates de mercures répertoriés sont tous anhydres à l'exemple de :

- l'Artsmithite $Hg^+_4Al(PO_4)_{1.74}(OH)_{1.78}$
- la Tillmannsite $(Ag_3Hg)(V,As)O_4$
- l'Edoyleyrite $Hg^{2+}_3Cr^{6+}O_4S_2$.

Oxydes

Un seul oxyde a été identifié sur les gîtes contenant du mercure ; la Montroydite [Hg^{2+}O], qui paraît relativement fréquent.

En conclusion il faut remarquer que dans l'hydrosphère, la solubilité du mercure est limitée en milieu réduit par le sulfure de mercure (**cinabre**) (cf. Annexe 5). Mais le cinabre étant relativement métastable pour un sulfure, il subsiste assez fréquemment en milieu oxydant où il s'oxyde lentement. Dans les milieux modérément réduits à oxydants, sa solubilité est contrôlée par les chlorures mercuriques ou mercurieux ; pour les autres milieux, par le mercure métallique, les espèces aqueuses du chlorure mercurieux ou mercuriques, leurs espèces aqueuses ioniques, hydroxylées, oxyhydrogénées. En absence de chlorure et en milieux oxydé relativement alcalin à neutre, la montroydite contrôlerait la solubilité du mercure.

L'ARSENIC

L'arsenic est un métalloïde. Les valences les plus fréquemment sont +III et +V mais des valences -III, -I et 0 peuvent aussi exister. C'est un élément chalcophile qui, dans le cas de certains sulfures et sulfosels, peut aussi (sous sa forme -I ou -III) prendre lieu et place du soufre comme dans l'**arsénopyrite** (FeAsS) qui est une structure dérivée de la **marcassite** (FeAsS) ou dans certaines pyrites arséniées se substituer au soufre (Kaye et al., 2000).

Les espèces minérales les plus représentées, soit 287 espèces sur 491 listées, sont les phosphates (de type $A_mB_nX_p$ anhydres ou hydratés ($\bullet\text{H}_2\text{O}$) avec $A=M^{n+}$, $B=P,V,As,\dots$ et $X=O$) avec des arsénates (AsV). Viennent ensuite les sulfures ($n=0$) et sulfosels (m et $n>0$) avec 146 espèces (de type $A_mB_nX_p$ avec $A=M_1^{n+}$, $B=M_2^{n+}$, $X=S$). Les arsénites (As III) avec 28 espèces sont classés à part des phosphates pour des raisons pratiques. On note enfin quelques molybdates, 5 formes natives et quatre silicates et deux sulfates (cf. Illustration 16).

En milieu superficiel, on le rencontrera surtout sous forme de phosphate et/ou arsénates, plus rarement d'arsénite. Il peut aussi donner de l'arsine [AsH_3] un gaz à odeur d'ail susceptible de se former lors d'oxydation de gîtes arséniés sulfurés. L'oxyde d'arsenic peut aussi précipiter dans les conditions du milieu superficiel. Les sulfures sont essentiellement des minéraux hydrothermaux.

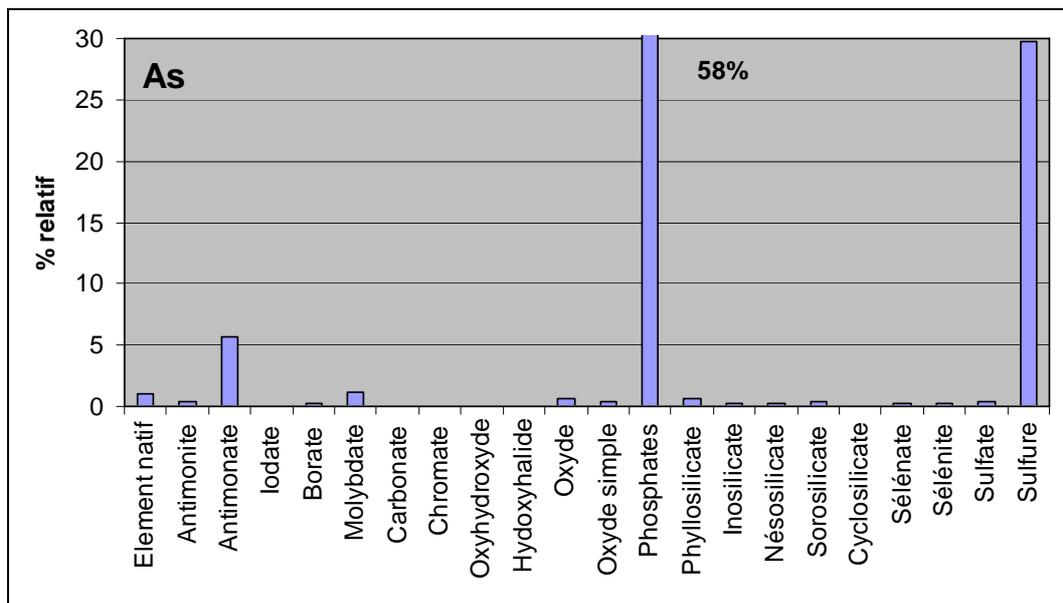


Illustration 16 – Distribution des différentes familles de minéraux naturels identifiés comme étant porteurs d'arsenic.

Les sulfures

Tous les minéraux compris dans cette classe sont hydrothermaux plutôt de moyenne à basse température. Le principal sulfure d'arsenic est représenté par l'**arsénopyrite** (nom anglais) ou **mispickel** (nom allemand) [FeAsS] ; le réalgar [AsS] étant plus rare.

Phosphates ou arséniates

En général les compositions de ces minéraux sont très variables et comme les phosphates s.s. ils peuvent contenir, à l'exception des gaz rares, tous les composés naturels connus.

- Les arséniate anhydres : les arséniate anhydres sont surtout supergènes, ils peuvent être aussi liés à des phénomènes de moyenne température à haute température telle la **duranguite** [NaAl(AsO₄)F], la **svabite** [Ca₅(AsO₄)₃F] ou l'**arsénoclasite** [Mn₅(AsO₄)₂(OH)₄] en relation avec du métamorphisme de haute température.
- Les arséniate hydratés: les arséniate hydratés sont majoritairement d'origine supergène. Comme pour les arséniate anhydres les possibilités de substitutions sont nombreuses comme le montre la **scorodite** [FeAsO₄.2H₂O] et la **mansfieldite** [AlAsO₄.2H₂O].

Les arsénites

La troisième population identifiée dans les minéraux contenant de l'arsenic est représentée par les arsénites [As III]. Dans cette population seule la freedite $[\text{Pb}_8\text{Cu}^+(\text{As}^{3+}\text{O}_3)_2\text{O}_3\text{Cl}_5]$ peut se former dans des conditions physico-chimiques compatibles avec le milieu superficiel.

Oxydes

Cinq oxydes ont été identifiés. Les plus communs sont les oxydes simples, la **claudétite** $[\text{AsO}_4]$ provenant de l'oxydation des gîtes minéraux arséniés et l'**arsénolite** $[\text{AsO}_4]$ apparaissant plutôt comme un produit de l'oxydation de l'arsenic lors du grillage des sulfures et arséniures.

Par ailleurs, il faut aussi insister sur le fait que dans le milieu naturel, **le contrôle des teneurs en arsenic est majoritairement assuré par les hydroxydes ferriques (Ferrihydrite)** qui permettent, par leurs propriétés de surface, de réguler le relargage du métalloïde.

RECAPITULATIF

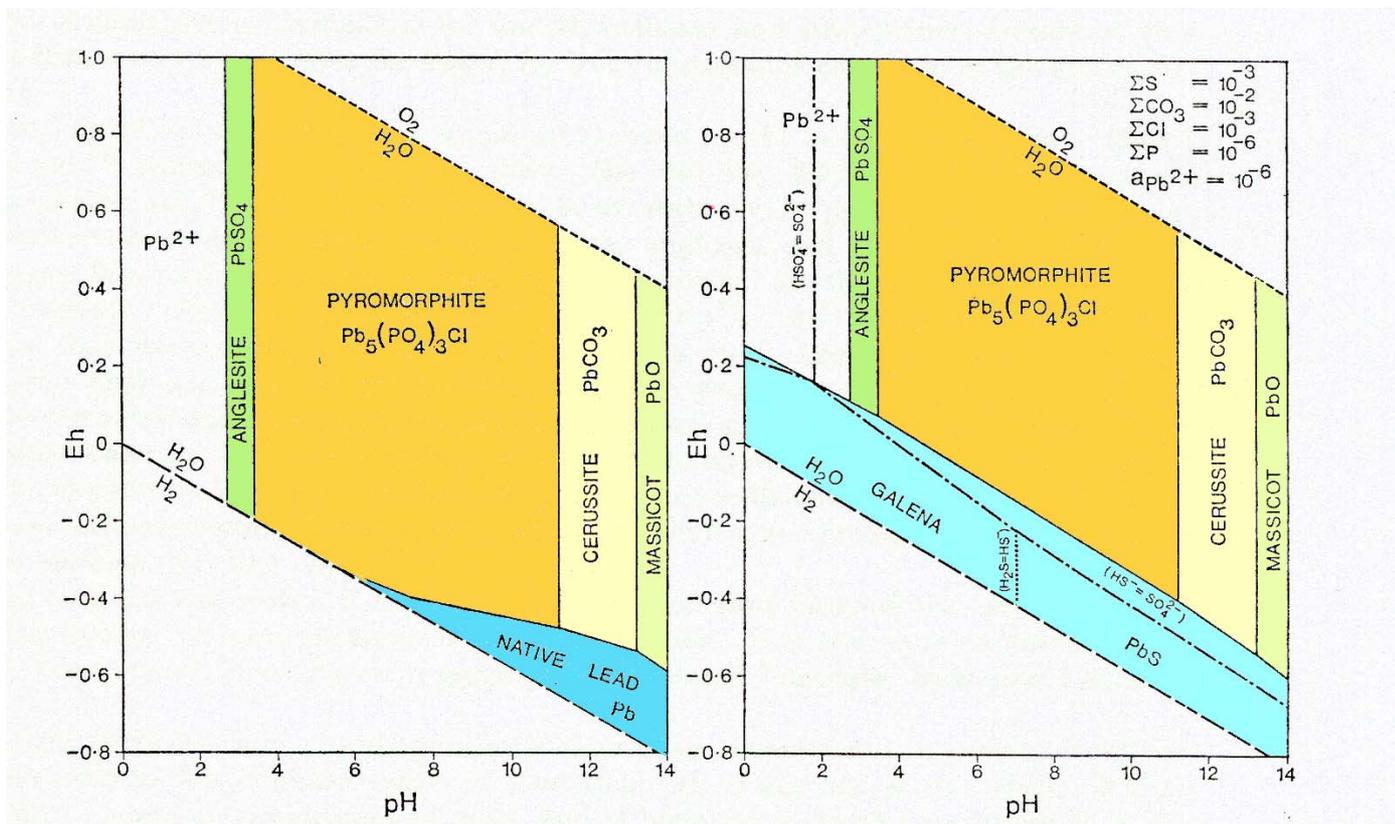
L'illustration 17 présente les principaux minerais naturels identifiés comme étant porteurs de plomb, nickel, cadmium, mercure ou arsenic.

Illustration 17 - Principales espèces minérales naturelles identifiées comme étant porteuses de Pb, Ni, Cd, Hg et As

Elément	Principaux minéraux naturels et fréquence relative (%)	Commentaires
Pb	37 % : sulfures (galène) 19 % : phosphates (pyromorphite, plumbogummite) 17 % : oxydes et halides (quenselite, ...) 4 % : sulfates (anglésite) 3% : carbonates (cérusite et hydrocérusite).	452 espèces minérales identifiées. Elément chalcophile. Après les sulfures, les phosphates de plomb constituent la deuxième famille de minéraux naturels en nombre d'espèces.
Ni	42 % : sulfures (secondaires, Millerite, ...) 11% : phosphates 11% : sulfates 11 % : élément natif 7% : carbonates (Gaspeite).	166 espèces minérales identifiées. Elément chalcophile. Il n'existe pas de sulfures de nickel stables en milieu superficiel.
Cd	50% : Sulfures (Greenockite et Hawleyite), généralement associés aux minéraux (sulfures et carbonates) de zinc, 16 % : Phosphates (keyite, ...), 11 % : Sulfates (Niedermartyte). 6 % : Carbonates (Otavite).	18 espèces minérales identifiées. Elément chalcophile. Malgré une très faible teneur naturelle en Cd comprise entre 0 et 23 ppm, il semblerait que le carbonate de calcium joue un rôle non négligeable dans la régulation du cadmium dans le milieu naturel.
Hg	42% : Sulfures (Cinabre) 28 % : Halides et oxyhalides 14 % : Elément natif 4% : Phosphates	92 espèces minérales identifiées Elément chalcophile. Le Cinabre [HgS] est exploité pour extraire le mercure. Dans le milieu naturel superficiel, outre les composés organo-mercurés, le mercure sera essentiellement présent sous forme gazeuse et métal produite par l'oxydation du sulfure de mercure, et également sous forme chlorurée et oxydée.
	58 % : Phosphates (scorodite, ...) 29 % : Sulfures (arsénopyrite)	491 espèces minérales identifiées. Elément chalcophile.

Annexe 2

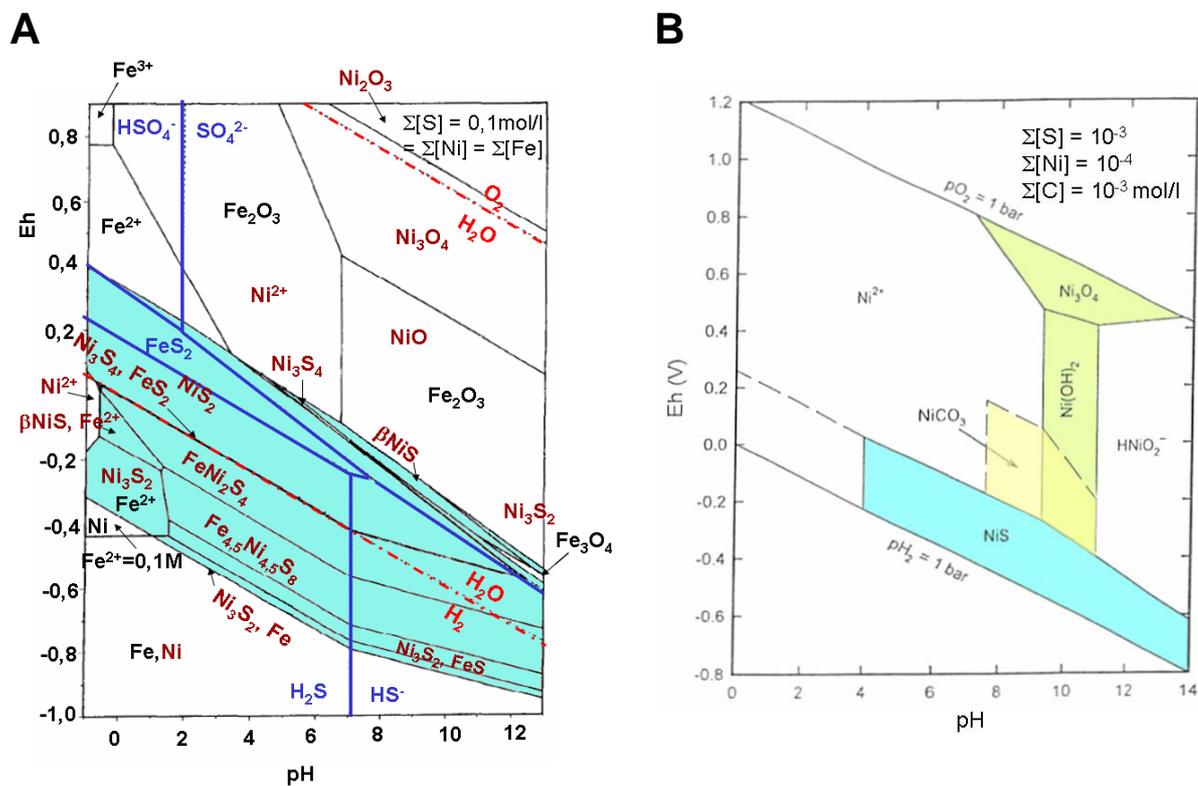
Diagramme de stabilité pour différents minéraux de plomb secondaires à 25°C et 1 bar pour le système Pb – S - C- P – O - H.



D'après Nriagu, 1974

Annexe 3

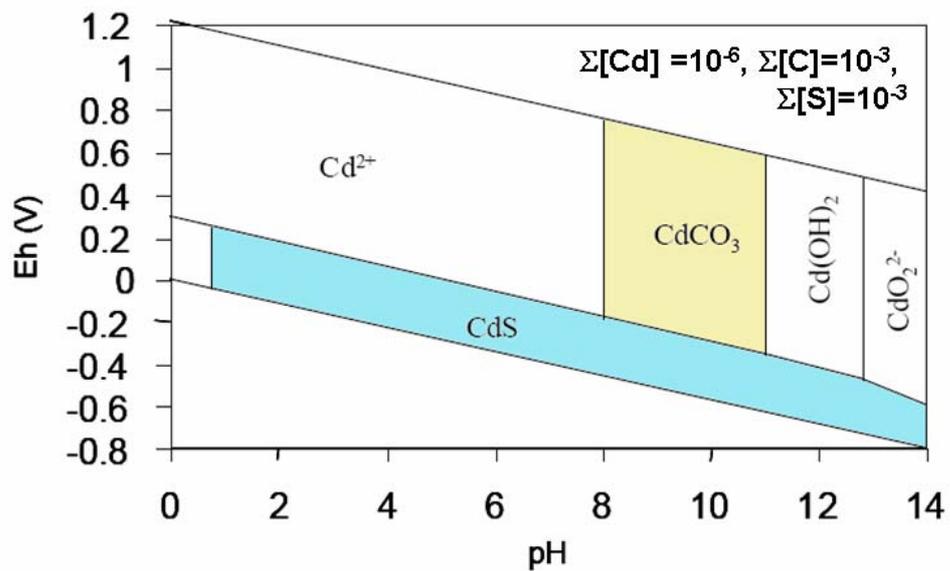
Diagramme Eh-pH à 298 °K et 1 bar pour le système Ni-Fe-S-O-H et le système Ni-C-S-O-H.



D'après Warner et al., 1996.

Annexe 4

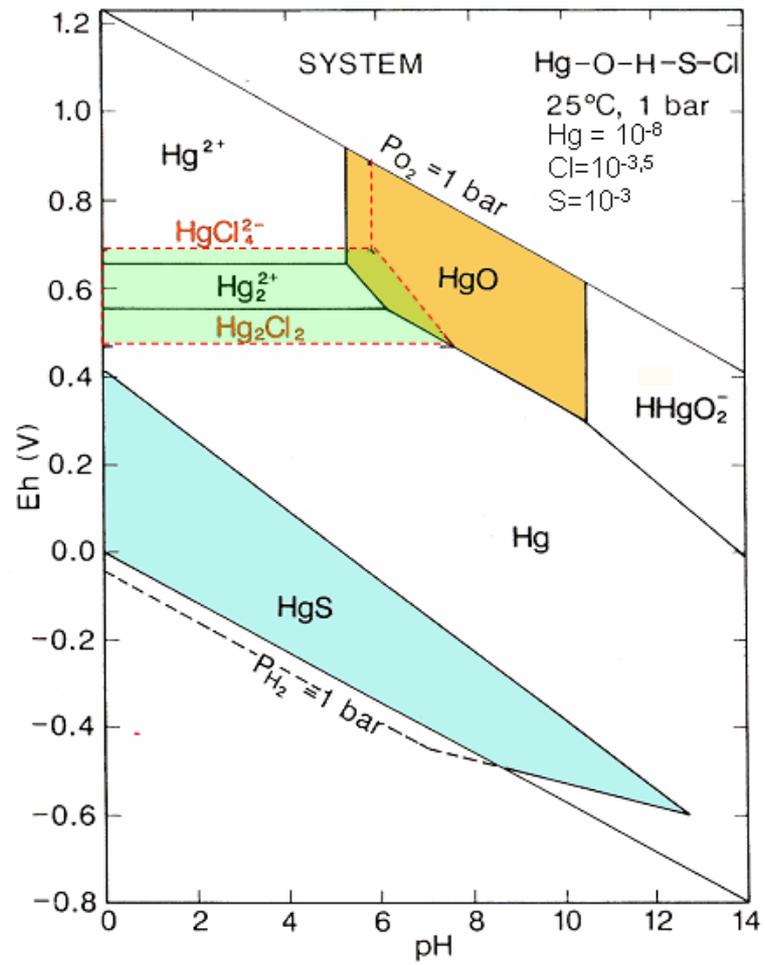
Diagramme Eh-pH à 298 °K et 1 bar pour le système du diagramme Cd-S-O-H



Annexe 5

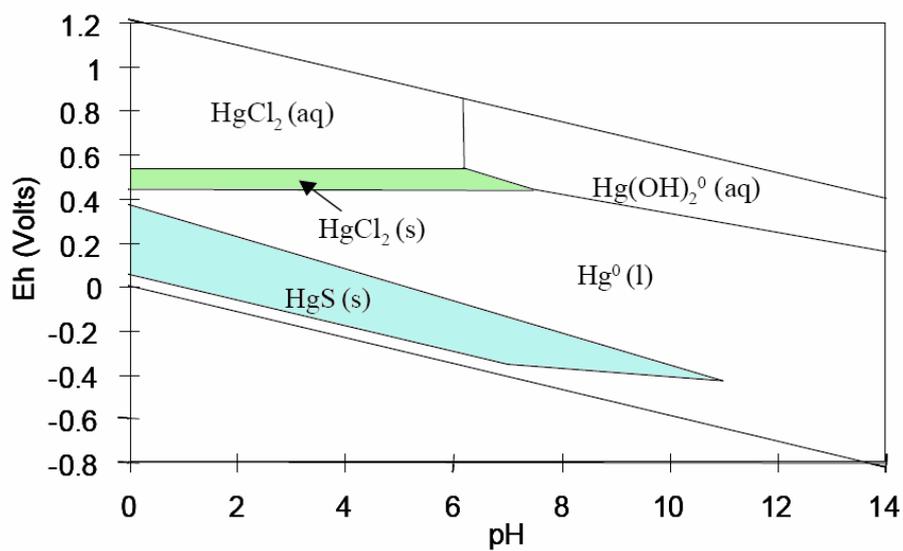
Diagramme de stabilité des espèces majeures du mercure à 25°C en fonction du Eh et du pH

A) Système Hg-O-H-S-Cl (Brookins, 1988)



A

B) système B système Hg-H-Cl-O (Davis *et al.*, 1997)



B

Annexe 6

Contexte et intérêt des études de cas relatives aux sites de tirs

Si les conséquences des activités de tirs de loisirs (chasse, ball-trap, stands de tirs) sur la santé des animaux sont connues depuis plus d'un siècle, ce n'est que depuis une trentaine d'années que les conséquences sur les écosystèmes terrestres sont largement examinées (Jorgensen et Willems, 1987 ; Lin *et al.*, 1995 ; Lin, 1996 ; Migliorini *et al.*, 2005).

a) Contamination des sites (sols et eaux)

La contamination des sites (*cf.* Illustration 19) dédiés à ces activités par des métaux lourds est attribuée à la dispersion des munitions principalement composées de **plomb** et d'autres métaux comme le cuivre, le nickel, l'antimoine, le zinc ou le manganèse. L'arsenic peut également être présent dans la composition des munitions.

Composition moyenne des munitions utilisées dans les activités de tirs de loisirs
(d'après Tanskanen *et al.*, 1991 ; Lin *et al.*, 1994 ; Migliorini *et al.*, 2004)

Teneurs (% m/m) des métaux et métalloïdes dans les munitions	Balles (stands de tirs)	Cartouches (chasse, ball-trap)
Pb	97	90
Sb	2	-
Ni	0,5	Traces
Cu	-	9 *
Zn	-	1 *
As	0,5	-
Mn	Traces	Traces

* Cu et Zn proviennent des douilles constituées de laiton.

Les quantités de plomb répandues ont été estimées à des valeurs moyennes comprises entre 500 et 60 000 t.an⁻¹ selon les pays (*cf.* Illustration 18). En France, les 250 millions de cartouches tirées par an génèrent une masse annuelle d'environ 8 000 t de Pb dispersés sur les sols, dont les $\frac{3}{4}$ proviennent des activités de chasse et le $\frac{1}{4}$ du ball-trap.

A titre d'exemple, sur la base d'une masse moyenne d'une munition comprise entre 30 et 36 g (contenant 300 billes de plomb), un parcours classique de ball-trap comprenant 25 tirs entraîne la dispersion d'une masse de 750 à 900 grammes de plomb sur le site. **Certains sites peuvent recevoir jusqu'à 15 t.an⁻¹ de plomb** (Darling et Thomas, 2003 ; Lin *et al.*, 1995 ; Tanskanen *et al.*, 1991).

En France, la région la plus touchée semble être la Camargue avec une masse de 18 t de plomb dispersé annuellement (MEDD, 2002).

Illustration 18 - Estimations des quantités de Pb répandu sur les sites dédiés aux activités de tirs de loisirs

Pays	Quantités annuelles (t.an ⁻¹)	Référence
Etats-Unis	60 000 †	Craig <i>et al.</i> , 1999
France	8 000	Miquel, 2001
Canada	2 000	Scheuhammer <i>et al.</i> , 1995
Danemark	800	Jorgensen et Willems, 1987
Suède	500 à 600	Comet, 1992
Finlande	536	Mukherjee, 1993

† D'après Craig *et al.* (1999), la quantité totale de plomb issu des activités de tirs de loisirs répandue aux Etats-Unis durant le 20^{ème} siècle est supérieure à 3 millions de tonnes.

b) Saturnisme chez les animaux

La littérature fournit également de nombreuses études de cas mettant en évidence les effets des billes de plomb sur la santé des animaux (saturnisme) :

- Les oiseaux d'eau confondent les billes de plomb avec de la nourriture ou des "grits" utilisés pour le broyage des graines. La bille de plomb ingérée met alors seulement une vingtaine de jours pour se dissoudre dans le corps de l'animal. L'ingestion de billes de plomb provoque des taux élevés de mortalité (avec quatre plombs de chasse ingérés, la mortalité est quasi-certaine), des effets sur le comportement (mauvaise orientation, difficulté pour voler et se nourrir) et sur la reproduction des oiseaux (Miquel, 2001). Scheuhammer et Norris (1995) ont révélé que l'ingestion de billes de plomb est la première cause d'empoisonnement au plomb du gibier d'eau au Canada.
- Les rapaces (aigles, faucons et grands hiboux), en se nourrissant de gibier à plumes et de petits mammifères, sont exposés au risque d'empoisonnement au plomb par l'ingestion de billes de plomb ou par la consommation de fragments de plomb dans la chair de proies mortes ou blessées (Battaglia *et al.*, 2005, Miller *et al.*, 2001 ; Scheuhammer *et al.*, 1998).

Face à ce constat, plusieurs pays ont interdit dès les années 1990 l'utilisation des plombs dans les activités de chasse dans les zones humides : Etats-Unis, Danemark, Finlande, Pays-Bas, Norvège, Suisse, Royaume-Uni, Belgique (Flandres) et Suède (Baron, 2001, Scheuhammer *et al.*, 1998). En France, l'interdiction du plomb de chasse dans les zones humides vient d'être récemment soumise à une période de transition de onze mois à partir du 1er juillet 2005. L'usage de nouvelles munitions sans plomb (grenaille d'acier) est encouragé (MEDD 2005).

Illustration 19 - Photographie d'un champ de tir situé à Blacksburg, Etat de Virginie, Etats-Unis (Craig et al., 1999)





Centre scientifique et technique
Service environnement et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34