Document public

Traitabilité par des méthodes physiques, chimiques et biologiques de sols contaminés

Rapport final

BRGM/RP-52065-FR
décembre 2002

ADEME

Document public

Traitabilité par des méthodes physiques, chimiques et biologiques de sols contaminés

Rapport final

BRGM/RP-52065-FR
décembre 2002

Convention d'étude ADEME-BRGM n° 9974039

B. Clozel, F. Battaglia, P. Conil, I . Ignatiadis
Avec la collaboration de
G. Braibant, D. Breeze, C. Crouzet, P. Jézéquel, F. Joublin, J.P. Gourmel, M. Gamet, F. Pillard

ADEME

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots clés : Traitabilité, Métaux lourds, Sols, Polluants, Fer, Zinc, Plomb, Arsenic, Arsénite, Arséniate, Réduction biologique, Biolixiviation, Procédé physique, Procédé chimique, Procédé biologique.

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

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

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le projet « traitabilité des sols », cofinancé par l'ADEME, regroupe un ensemble de laboratoires partenaires, dont le BRGM.

L'ADEME, en plus de son intérêt pour la problématique de réhabilitation des sols pollués, apporte une contribution financière (convention n° 9974039 du 10 septembre 1999 et avenant n° 1 du 28 décembre 2000 entre le BRGM et l'ADEME).

Par traitabilité, nous entendons une méthodologie permettant de déterminer, sur un échantillon, si un procédé de traitement est envisageable et avec quelle gamme de performances prévisionnelles. Les informations qui découlent des essais servent à aiguiller le choix d'un ou plusieurs procédés potentiels.

Ce rapport présente la synthèse des travaux menés par le BRGM dans le cadre du projet.

Dans cette étude, le BRGM a en charge l'évaluation de protocoles de traitabilité pour la décontamination des sols par les méthodes suivantes :

- les procédés de tri physiques ou physico-chimiques des constituants des sols : séparations granulométriques (par trommel, crible, hydrocyclone, etc.), séparations gravimétriques (par spirale, table à secousse, etc.), séparations magnétiques (basse intensité, haute intensité, etc.), flottation ;
- les extractions chimiques (lessivage acide, basique…) ;
- les traitements biologiques de sols basés sur l'extraction de métaux après leur réduction directe ou indirecte par des bactéries sulfato-réductrices.

Quatre échantillons de sol ont été soumis au BRGM. La nature et la teneur en contaminants des sols est variée ainsi que le degré d'approfondissement du protocole de traitement appliqué sur chaque sol selon les demandes de l'ADEME. Pour tous, une quantité minimale de quinze kilos de sol issus des traitements a été envoyée à INSAVALOR/POLDEN afin que soient réalisés des essais standards d'écotoxicité.

- **Sol S4** : cet échantillon de sol présente des contaminations métalliques (Pb, Zn, …) d'origine atmosphérique. Il a fait l'objet de travaux de caractérisation complémentaire et de comportement, à l'échelle du laboratoire, en vue d'évaluer sa traitabilité par des procédés physiques, chimiques et biologiques. Des essais de tri (traitement physique) à l'échelle pilote ont également été entrepris. Une centaine de kilo de sol traité a été fournie à l'équipe de l'ENSAIA afin qu'elle réalise des essais de phytoextraction (phytodisponibilité). Ce sol a également fait l'objet d'essai pilote de biolixiviation anaérobie.

- **Sol S6** : cet échantillon de sol, issu d'un ancien site d'exploitation minière, présente une très forte contamination en arsenic. Il a fait l'objet de travaux de caractérisation

complémentaire et de comportement, à l'échelle du laboratoire, en vue d'évaluer sa traitabilité par des procédés physiques, chimiques ou biologiques. Ce sol a également fait l'objet d'essai pilote de lavage basique et de biolixiviation anaérobie.

- **Sol S8** : cet échantillon correspond à un sol contaminé par des Poly Chloro Biphényles (PCB). Il a fait l'objet de tests paramétriques au laboratoire, en vue d'évaluer sa traitabilité par des extractions par solvant.

- **Sol S5** : cet échantillon correspond à un sol contaminé par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), issu d'un ancien site de traitement du bois. Il a fait l'objet de tests paramétriques au laboratoire, en vue d'évaluer sa traitabilité par des extractions par solvant.

Ce programme a donné lieu à trois rapports d'avancement (BRGM/RP-50004-FR, janvier 2000 ; BRGM/RP-50369-FR, juillet 2000 ; BRGM/RP-50930-FR, mai 2001). Le présent rapport regroupe et synthétise ces trois rapports d'avancement et inclut les derniers résultats obtenus, constituant ainsi le rapport final des essais. Les destinataires de ce rapport final, édité en décembre 2002, sont les deux financeurs du projet, c'est-à-dire, l'ADEME et le BRGM.

Après une brève introduction (chapitre n° 1), une synthèse bibliographique (chapitre n° 2) présente l'état de l'art des essais de traitabilités pour des procédés par des techniques physiques ou physico-chimiques, chimiques et biochimiques. Les principes des procédés sont présentés, ainsi que les paramètres principaux d'évaluation de la traitabilité de sols et les paramètres limitants la traitabilité.

Les résultats des essais réalisés par le BRGM sur les quatre sols qui lui ont été confiés sont présentés en détail dans quatre chapitres de ce rapport (chapitres 3, 4, 5 et 6) et dans les neuf annexes. Ces résultats permettent d'évaluer l'applicabilité des méthodologies de traitement testées par le BRGM. De paramètres communs d'évaluation ont été choisis, comme par exemple la cinétique d'extraction du polluant et le taux d'extraction final. Notamment, lorsqu'un test à l'échelle pilote a eu lieu, les conditions de ce test d'évaluation de performances permettent de calculer la vitesse d'extraction du polluant métal ou métalloïde dans la phase liquide. Cette vitesse et la concentration initiale en polluants dans le sol permettent d'estimer la durée de traitement. L'analyse chimique finale du sol permet de déterminer le taux d'extraction du polluant. Ce taux d'extraction est comparé à l'objectif de traitement et une conclusion est émise sur l'application de la méthode testée au sol traité.

Un dernier chapitre (7) présente les références bibliographiques utilisées durant ce travail.

Il est important de noter que la totalité des résultats et conclusions de ce rapport ont été utilisées comme la contribution du BRGM à la rédaction du « **Guide méthodologique des essais de traitabilité de sols** ». La publication de ce guide, réalisé pour l'ADEME par le partenariat du programme « Essais de traitabilité de sols » est prévue au printemps 2003.

Sommaire

1. Introduction 15

2. Synthèse bibliographique 17

2.1. Introduction 17

2.2. Essais de traitabilité pour des procédés de tri par des techniques physiques ou physico-chimiques 17

2.2.1. Principes des procédés de tri physiques ou physico-chimiques 17
2.2.2. Paramètres principaux 18
2.2.3. Acquisition de données de traitabilité 19

2.3. Essais de traitabilité pour des procédés chimiques 22

2.3.1. Principes des procédés chimiques 22
2.3.2. Paramètres principaux 23
2.3.3. Acquisition de données de traitabilité 24

2.4. Essais de Traitabilité pour des procédés biochimiques 26

2.4.1. Réduction des métaux et métalloïdes par les bactéries sulfato-réductrices (BSR) 26
2.4.2. Types de sols qui pourraient être soumis au traitement par bio-réduction 28

2.5. Conclusion 29

3. Problématique « métallurgie des métaux non ferreux » : essais de traitabilité sur le sol S4 31

3.1. Contexte 31

3.1.1. Objectifs de traitement 31
3.1.2. Préparation de l'échantillon S4 31

3.2. Essais de traitabilité pour des procédés de tri par des techniques physiques ou physico-chimiques 32

3.2.1. Rappel des principes des procédés de tri physiques ou physico-chimiques 32
3.2.2. Caractérisations complémentaires du Sol S4 32
3.2.3. Essais paramétriques en laboratoire 61

3.2.4. Essais de traitement physique à l'échelle pilote 69
3.2.5. Conclusions des procédés de tris physiques ou physico-chimiques appliqués au sol S4 74

3.3. Essais de traitabilité pour des procédés chimiques 75
3.3.1. Rappel des principes des procédés chimiques 75
3.3.2. Caractérisation chimique complémentaire du sol S4 76

3.4. Essai de traitabilité du sol S4 par biolixiviation 86
3.4.1. Rappel du contexte 86
3.4.2. Matériel et Méthodes 87
3.4.3. Pilote de traitement du sol S4 91
3.4.4. Résultats et Discussion 94
3.4.5. Conclusion sur l'application de la biolixiviation au sol S4 106

4. Problématique « ancienne exploitation minière » : essais de traitabilité sur le sol S6 109

4.1. Contexte de l'étude de l'échantillon S6 109
4.1.1. Objectifs de traitement 109
4.1.2. Préparation de l'échantillon S6 110

4.2. Rappel bibliographique sur l'arsenic en contexte minier, son comportement dans les sols et sur la bioréduction 110
4.2.1. L'arsenic, un polluant au comportement anionique 110
4.2.2. l'arsenic dans le contexte minier et principales phases porteuses – naturelles ou anthropiques- d'arsenic rencontrées 112
4.2.3. Toxicité de l'Arsenic 119
4.2.4. Réduction bacterienne de l'arsenic 122

4.3. Essais de traitabilité pour des procédés de tri par des techniques physiques ou physico-chimiques 126
4.3.1. Rappel des principes des procédés de tri physiques ou physico-chimiques 126
4.3.2. Caractérisations complémentaires du Sol S6 127
4.3.3. Essais paramétriques en laboratoires 153
4.3.4. Conclusion sur l'applicabilite des procedes de tris physiques au Sol S6 156

4.4. Essais de traitabilité par des méthodes chimiques 157
4.4.1. Rappel des principes des procédés chimiques 157

4.4.2. Caractérisation chimique complémentaire du sol S6 158
4.4.3. Essais paramétriques en laboratoire et pilote 166
4.4.4. Conclusion sur l'applicabilité de lavage chimique sur le Sol S6 169

4.5. Essais de traitabilité par biolixiviation 169
4.5.1. Rappel du contexte 169
4.5.2. Matériels et méthodes 170
4.5.3. Résultats et discussion 175

5. Problématique « pollution accidentelle par des PCB » : essais de traitabilité sur le sol S8 187

5.1. Contexte de l'étude de l'échantillon S8 187
5.1.1. Objectifs de traitement 187
5.1.2. Préparation de l'echantillon S8 188

5.2. Essais de traitabilité pour des procédés de lavage chimiques 188
5.2.2. Rappels et compléments bibliographiques 188
5.2.2. Caractérisations complémentaires du sol S8 189
5.2.3. Essais paramétriques de lavage par solvant 192
5.2.4. Production du lot de 20 kg de sol S8 lavé 195
5.2.5. Conclusion du lavage de sol S8 198

6. Problématique « produits de traitement du bois » : essais de traitabilité sur le sol S5 199

6.1. Contexte de l'étude de l'échantillon S5 199
6.1.1. Objectifs de traitement 199
6.1.2. Préparation de l'echantillon S5 199

6.2. Essais de traitabilité pour des procédés de lavage chimiques 199
6.2.1. Caractérisations complémentaires du sol S5 200
6.2.2. Essais paramétriques de lavage par solvant 201
6.2.3. Production du lot de 20 kg de Sol S5 lavé 206
6.2.4. Conclusion du lavage de Sol S5 207

7. Références bibliographiques 209

Liste des figures

Fig. 1 - Exemple de circuit industriel de traitement de sols par des techniques physiques : schéma du circuit de l'usine de Weert (Pays-Bas) de BSN. (Source : plaquette de présentation BSN). 19

Fig. 2 - Opération de traitement gravimétrique de sols par spirale. 20

Fig. 3 - Facteurs d'enrichissement des éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques. 43

Fig. 4 - Facteurs d'enrichissement des métaux et métalloïdes en fonction des tranches granulométriques. 44

Fig. 5 - Distribution des éléments Cr, As, Pb au sein du sol S4. 45

Fig. 6 - Facteurs d'enrichissement des éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques. 47

Fig. 7 - Facteurs d'enrichissement des éléments traces en fonction des tranches granulométriques. 47

Fig. 8 - Distribution des éléments Cr, Zn, As et Pb au sein de la fraction fine du sol S4. 48

Fig. 9 - Teneur (%) en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO et Perte de Poids à 450 °C en fonction des différentes tranches granulométriques du sol S4. 54

Fig. 10 - Photo MEB, électrons secondaires. Grandissement X300. Sphère noire magnétique à inclusions métalliques. 56

Fig. 11 - Photo MEB, électrons secondaires. Grandissement X100. Grain mixte : verre « vert bouteille » à droite et crème opaque à gauche 57

Fig. 12 - Spectre EDS, partie droite de la particule présentée figure 9 : verre « vert bouteille » bulleux, au plomb. 57

Fig. 13 - Coupe schématique d'un hydrocyclone (d'après la documentation Mozley). 62

Fig. 14 - Courbes de partage des hydrocyclones T54B et U1 64

Fig. 15 - Essais de floculation avec les réactifs suivants : A: C577 ; B : AN934 ; C : FO 9290 ; D : FA920 ; E : témoin. 68

Fig. 16 - Essais d'optimisation du dosage de floculant AN934 : les chiffres blancs correspondent au dosage exprimé en g/t de matière sèche (0 : témoin). 69

Fig. 17 - Schéma du circuit de traitement à échelle pilote du sol S4. 71

Fig. 18 - Courbe de partage de l'atelier d'hydrocyclonage. 72

Fig. 19 - Distribution granulométrique de la fraction grenue (sol S4 traité). 74

Fig. 20 - Répartition des métaux de l'échantillon de sol S4 au cours d'une extraction sélective. 80

Fig. 21 - Formule de l'EDTA et structure d'un chélate métallique. 82

Fig. 22 - Évolution de la concentration en zinc lorsque l'acétate est apporté en tant que substrat carboné. 94
Fig. 23 - Évolution de la concentration en zinc lorsque l'éthanol est apporté en tant que substrat carboné. 94
Fig. 24 - Évolution de la concentration en zinc lorsque le méthanol est apporté en tant que substrat carboné. 94
Fig. 25 - Évolution de la concentration en fer ferreux lorsque l'acétate est apporté en tant que substrat carboné. 95
Fig. 26 - Évolution de la concentration en fer ferreux lorsque l'éthanol est apporté en tant que substrat carboné. 95
Fig. 27 - Évolution de la concentration en fer ferreux lorsque le méthanol est apporté en tant que substrat carboné. 96
Fig. 28 - Sol S4, influence de la concentration en urée sur les concentrations en zinc et fer ferreux. 98
Fig. 29 - Sol S4, influence de la concentration en DAP sur les concentrations en zinc et fer ferreux. 98
Fig. 30 - Sol S4, influence de la concentration en magnésium sur les concentrations en zinc et fer ferreux. 99
Fig. 31 - Sol S4, influence de la concentration en potassium sur les concentrations en zinc et fer ferreux. 99
Fig. 32 - Test d'orientation sur sol S4 : effet de la température sur la mise en solution du zinc et du fer sous forme Fe(II). 101
Fig. 33 - Évolution de la concentration en zinc, dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique, dans les quatre réacteurs. 102
Fig. 34 - Évolution de la concentration en fer total, dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique, dans les quatre réacteurs. 103
Fig. 35 - Évolution de la concentration en fer ferreux, dosé par colorimétrie, dans les quatre réacteurs. 103
Fig. 36 - Évolution du pH et de la concentration en zinc dans les réacteurs : (A) réacteur 1 ; (B) réacteur 2 ; (C) réacteur 3 ; (D) réacteur 4. Les flèches indiquent les ajouts de glucose. 104
Fig. 37 - Évolution de la concentration en zinc dans les phases solide et liquide du réacteur 1. 106
Fig. 38 - Diagramme Eh-pH. Système As-O-H, activité As = 10-6 (extrait de Brookins, 1988). 111
Fig. 39 - Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans le sol (d'après Bhumbla et Keefer, 1994). 119
Fig. 40 - Proposition d'un modèle biochimique de la respiration arséniate de la souche SES – 3 (d'après Newman et al., 1998). 126

Fig. 41 - Les différentes étapes de la caractérisation (initiale et complémentaire) et leurs principaux apports pour évaluer la traitabilité d'un sol. 128

Fig. 42 - Schéma du protocole de tamisage appliqué au sol S6. 132

Fig. 43 - Courbe granulométrique du sol S6. 134

Fig. 44 - Distribution des éléments As, Pb et Zn au sein du sol S6. 138

Fig. 45 - Facteurs d'enrichissement des éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques. 138

Fig. 46 - Facteurs d'enrichissement des métaux en fonction des tranches granulométriques. 139

Fig. 47 - Schéma de séparations densimétrique et magnétique. 141

Fig. 48 - Teneur en arsenic des différentes sous-fractions issues des tris densimétriques et magnétiques et distribution de l'arsenic correspondante entre ces sous-fractions. 144

Fig. 49 - Teneur (%) en SiO2, Al2O3, Fe2O3, CaO et Perte de Poids À 450 °C en fonction des différentes fractions granulométriques du sol S6. 147

Fig. 50 - Cartographie élémentaire : As, Fe, S, Si réalisée à la microsonde électronique. 151

Fig. 51 - Essai d'attrition : protocole de tamisage et de regroupement des fractions tamisées. 154

Fig. 52 - Essai d'attrition : évolution du d50 en fonction de la durée d'attrition. 155

Fig. 53 - Représentation schématique de l'effet de l'attrition sur un grain. 156

Fig. 54 - Représentation schématique du protocole expérimental de distinction entre la sorption et la coprécipitation de l'arsenic. 160

Fig. 55 - Protocole expérimental de désorption de l'arsenic par ajout d'anions compétiteurs. 163

Fig. 56 - A : Pourcentage d'arsenic extrait du solide au cours du temps. B : Pourcentage de phosphate extrait de la solution. 164

Fig. 57 - Évolution des teneurs As et PO_4 en solution lors de l'essai de compétition. 168

Fig. 58 - Protocole appliqué pour le renouvellement du milieu dans les cultures en mode fed-batch. FB : Fed-Batch. 173

Fig. 59 - Schéma du dispositif de traitement par percolation pour 20 kg de sol. 174

Fig. 60 - Influence de l'inoculum et de la source de carbone. (A), méthanol ; (B), éthanol ; (C) acétate. 175

Fig. 61 - Influence de la concentration en urée (source d'azote) sur la mise en solution du fer et de l'arsenic. 176

Fig. 62 - Influence de la concentration en DAP (source de phosphore) sur la mise en solution du fer et de l'arsenic. 176

Fig. 63 - Influence de la concentration en $MgSO_4$ sur la mise en solution du fer et de l'arsenic. 177

Fig. 64 - Influence de la concentration en KOH sur la mise en solution du fer et de l'arsenic. 177

Fig. 65 - Influence de la nature de la phase gazeuse sur la mise en solution de l'arsenic. 178

Fig. 66 - Influence de la température et de l'agitation sur la mise en solution de l'arsenic et du fer. 179

Fig. 67 - Culture en mode fed-batch à 36 °C. Evolution de la concentration en arsenic. 180

Fig. 68 - Culture en mode fed-batch à 36 °C. Evolution de la concentration en fer... 180

Fig. 69 - Culture en mode fed-batch à 36 °C. Evolution de la concentration en sulfate. 181

Fig. 70 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : évolution de la concentration en arsenic total en sortie de colonne et débit d'alimentation. 183

Fig. 71 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : évolution des concentrations en arsenic total et fer total en sortie de colonne..... 183

Fig. 72 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : arsenic extrait cumulé et débit d'alimentation. 184

Fig. 73 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : diminution du temps de traitement estimé liée à l'accélération de la vitesse d'extraction. 184

Fig. 74 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : évolution du potentiel redox. 185

Fig. 75 - Courbe granulométrique de l'échantillon S8. 191

Fig. 76 - Influence du ratio solide / solvant sur la masse de PCB extraite. 194

Fig. 77 - Concentration en solution en fonction du temps pour une concentration solide de 33 %. 195

Fig. 78 - Photographie de la cellule de filtration sous pression. 196

Fig. 79 - Courbe granulométrique de l'échantillon S5. 202

Fig. 80 - Influence du ratio solide / solvant sur la masse de HAP extraite. 204

Fig. 81 - Masse de HAP extrait en fonction du temps pour une concentration solide de 9 %. 205

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Tableau récapitulatif des minéraux cités dans le texte et de leurs formules chimiques..... 30

Tabl. 2 - Résultats de l'analyse multiélémentaire par ICP du lot de Sol S4 et teneurs en soufre total et carbone organique..... 35

Tabl. 3 - Analyse chimique de la solution et bilan, après mise en pulpe d'un échantillon de sol S4..... 36

Tabl. 4 - Distribution granulométrique obtenue par tamisage du sol S4. 37

Tabl. 5 - Pourcentages pondéraux des fractions inférieures à 36 µm (fraction < 36 µm : 100 %)..... 39

Tabl. 6 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S4. Éléments majeurs..... 41

Tabl. 7 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S4. Métaux..... 42

Tabl. 8 - Analyse granulochimique de la fraction fine (< 36 µm) du sol S4. 46

Tabl. 9 - Pourcentage de particules denses (partie A) et de particules magnétiques (partie B) des tranches granulométriques (> 36 µm) et relativement au sol total. 52

Tabl. 10 - Distribution des métaux, pour les trois fractions grenues, selon que la séparation est magnétique ou densimétrique..... 52

Tabl. 11 - Composition chimique des deux produits de la coupure par hydrocyclone (1,5 bar, T54B). 65

Tabl. 12 - Résultats de l'analyse multiélémentaire par ICP du lot de sol S4 traité par le circuit pilote..... 73

Tabl. 13 - Rendements (%) de lixiviation du sol S4 par différents extractants (eau, HNO_3, acide citrique, EDTA). 84

Tabl. 14 - Sol S4, tests d'orientation, étape 1 : influence de la nature de l'inoculum et de la source de carbone et d'énergie..... 89

Tabl. 15 - Sol S4, tests d'orientations, étape 2 : influence des substrats ajoutés secondaires. 90

Tabl. 16 - Quantités de sol et de nutriments pesées pour chaque réacteur. 92

Tabl. 17 - Sol S4, tests d'orientation, étape 1, concentration en sulfate dans les cultures après inoculation. 96

Tabl. 18 - Sol S4, tests d'orientation, étape 1, valeurs de pH et de potentiel électrochimique en fin d'expérience. 97

Tabl. 19 - Sol S4, tests d'orientation, étape 2, valeurs de pH et de potentiel électrochimique en fin d'expérience. 100

Tabl. 20 - Diversité des bactéries respirant l'arséniate (d'après Stolz et Oremland, 1999)..... 125

Tabl. 21 - Résultats de l'analyse multiélémentaire par ICP du Sol S6 (majeurs et traces) et teneur en soufre total..... 129

Tabl. 22 - Analyse chimique de la solution et calcul du taux de dissolution, après mise en pulpe d'un échantillon de sol S6. 131

Tabl. 23 - Distribution granulométrique obtenue par tamisage du sol S6. 133

Tabl. 24 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S6. Eléments majeurs.... 135

Tabl. 25 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S6. Métaux..... 136

Tabl. 26 : Contribution pondérale des fractions densimétriques et magnétiques. 142

Tabl. 27 - Teneurs et distributions des métaux, pour quatre fractions grenues, lors des tris densimétriques et magnétiques. 143

Tabl. 28 - Les phases cristallisées observées par DRX (évaluation qualitative de leurs présences)..... 146

Tabl. 29 - Description sous loupe binoculaire des principaux types de grains (toutes fractions densimétriques confondues). 149

Tabl. 30 - Teneur et bilan de répartition de l'arsenic lors des essais d'attrition (référence et durées 3 et 15 mn). 155

Tabl. 31 - Résultats des extractions chimiques réalisées en vue d'une distinction entre As sorbé et coprécipité. 161

Tabl. 32 - Résultat de l'essai de sorption de phosphate au cours du temps. Teneurs dans les solutions extractantes et pourcentage extrait du sol. 164

Tabl. 33 - Influence de la nature de l'inoculum et du substrat carboné..... 172

Tabl. 34 - Influence des substrats secondaires..... 172

Tabl. 35 - Concentrations en substrats organiques dans l'alimentation et en sortie de colonne..... 186

Tabl. 36 - Teneur de l'échantillon S8 en PCB (analyse des 7 PCB congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180)..... 190

Tabl. 37 - Analyse granulométrique par tamisage de l'échantillon S8..... 191

Tabl. 38 - Teneurs en PCB des solutions à différents ratio solide /solvant. 194

Tabl. 39 - Essais cinétique : analyse des 7 congénères..... 195

Tabl. 40 - Teneurs en PCB du sol S8 lavé. 197

Tabl. 41 - Bilan du lavage par solvant du sol S8. 197

Tabl. 42 - Teneur de l'échantillon S5 en HAP (analyse des 16 HAP de la liste EPA)..... 200

Tabl. 43 - Analyse granulométrique par tamisage de l'échantillon S5..... 202

Tabl. 44 - Teneurs en HAP des solutions À différents ratio solide /solvant..... 203

Tabl. 45 - Essais cinétiques : analyse des 16 HAP (ratio solide/solvant constant), pour les durées 2, 6 et 24 h. 205
Tabl. 46 - Teneurs en HAP du Sol S5 lavé. 206
Tabl. 47 - Bilan du lavage par solvant du sol S5. 207

Liste des annexes

Ann. 1 - Les métaux lourds, plomb, zinc et cadmium dans les sols : géochimie, localisation et mobilité 221
Ann. 2 - Sol S4 : observations minéralogiques sous loupe binoculaire 229
Ann. 3 - Sol S4 : observations au MEB + EDS 241
Ann. 4 - Identification des phases du sol S4 par diffractométrie de rayons X 259
Ann. 5 - Extractions séquentielles 279
Ann. 6 - Sol S4 : Analyses des essais chimiques 285
Ann. 7 - Bilan du pilote de traitabilité biologique du sol S4D 291
Ann. 8 - Observations minéralogiques sous loupe binoculaire et au MEB des fractions séparées par densimétrie. 295
Ann. 9 - Identification des phases cristallisées par diffraction des rayons X : diffractogrammes 311

1. Introduction

Le projet sur la traitabilité des sols, cofinancé par l'ADEME, regroupe un ensemble de laboratoires partenaires, dont le BRGM, et a débuté en septembre 1999.

Par traitabilité, nous entendons une méthodologie permettant de déterminer, sur un échantillon, si un procédé de traitement est envisageable et avec quelle gamme de performances prévisionnelles. Les informations qui découlent des essais servent à aiguiller le choix d'un ou plusieurs procédés potentiels.

Au sein du projet, le BRGM a pour objectif d'examiner les protocoles correspondant à un ensemble de techniques physiques ou chimiques de traitement de sols. Plus précisément, ce sont les protocoles liés :

- aux techniques utilisées soit seules soit en combinaison dans les procédés de tri des constituants des sols : séparations granulométriques (par trommel, crible, hydrocyclone, etc.), séparations gravimétriques (par spirale, table à secousse, etc.), séparations magnétiques (basse intensité, haute intensité, etc.), flottation ;
- aux extractions chimiques (lessivage acide, basique, utilisation de chélatants, …) pour une mise en œuvre par des procédés « statiques » (lessivage en tas, en stalle, etc.) ou « dynamiques » (en réacteur agité).

Toutefois, le BRGM n'aborde ni les traitabilités correspondant aux procédés d'extraction par tensioactifs, décrites par un autre partenaire, ni celles relatives aux extractions électrocinétiques.

Par ailleurs le BRGM intervient également pour évaluer certains des traitements biologiques de sols, correspondant à l'extraction de métaux après leur réduction directe ou indirecte par des bactéries sulfato-réductrices.

Ce programme a donné lieu à trois rapports d'avancement (BRGM/RP-50004-FR, janvier 2000 ; BRGM/RP-50369-FR, juillet 2000 ; BRGM/RP-50930-FR, mai 2001). Le présent rapport regroupe et synthétise ces trois rapports d'avancement et inclut les derniers résultats obtenus, constituant ainsi le rapport final des essais.

- **Sol S4 « problématique : métallurgie des métaux non ferreux ».** Cet échantillon de sol présente des contaminations métalliques (Pb, Zn, …) d'origine atmosphérique. Il a fait l'objet de travaux de caractérisation complémentaire et de comportement, à l'échelle du laboratoire, en vue d'évaluer sa traitabilité par des procédés physiques, chimiques ou biologiques. Des essais de tri (traitement physique) à l'échelle pilote ont également été entrepris. Une centaine de kilos de sol traité a été fournie à l'équipe de l'ENSAIA afin qu'elle réalise des essais de phytoextraction (phytodisponibilité). Les résultats des travaux sur le sol S4 sont décrits dans le chapitre 3.

- **Sol S6 « problématique : ancienne exploitation minière, pollution à l'arsenic » :** cet échantillon de sol, issu d'un ancien site d'exploitation minière, présente une très forte contamination en arsenic. Dans le cadre du projet, le BRGM réalise l'évaluation de la traitabilité de ce sol par les voies de traitements physique et chimique, ainsi que par biolixiviation. Les résultats des travaux sur le sol S6 sont décrits dans le chapitre 4.

- **Sol S8 « problématique : pollution accidentelle par des PCB »**. Pour ce sol, le BRGM a en charge l'évaluation de la traitabilité par lavage par solvant. Il a fait essentiellement l'objet de tests paramétriques au laboratoire, en vue d'évaluer sa traitabilité par des extractions par solvant. Les résultats des travaux sur le sol S8 sont décrits dans le chapitre 5.

- Enfin, le **sol S5 « problématique : produits de traitement du bois, contamination par des HAP »** a fait l'objet d'analyse chimique et caractérisation préliminaire ainsi que de tests paramétriques afin d'évaluer la traitabilité par lavage au solvant. Les résultats des travaux sur le sol S5 sont décrits dans le chapitre 6.

2. Synthèse bibliographique

2.1. INTRODUCTION

Cette synthèse bibliographique vise à établir l'état de l'art des protocoles expérimentaux de traitabilité correspondant aux domaines techniques dont le BRGM a la charge dans le cadre du projet, c'est-à-dire les protocoles correspondant à un ensemble de techniques physiques ou chimiques de traitement de sols. Plus précisément, ce sont les protocoles liés :

- aux techniques utilisées soit seules soit en combinaison dans les procédés de tri des constituants des sols : séparations granulométriques (par trommel, crible, hydrocyclone, etc.), séparations gravimétriques (par spirale, table à secousse, etc.), séparations magnétiques (basse intensité, haute intensité, etc.), flottation ;
- aux extractions chimiques (lessivage acide, basique, utilisation de chelatans, …) pour une mise en œuvre par des procédés « statiques » (lessivage en tas, en stalle, etc.) ou « dynamiques » (en réacteur agité).

Par ailleurs, le BRGM intervient également pour évaluer certains des traitements biologiques de sols, correspondant à l'extraction de métaux après leur réduction directe ou indirecte par des bactéries sulfato-réductrices.

Toutefois, le BRGM n'aborde ni les traitabilités correspondant aux procédés d'extraction par tensioactifs, décrites par un autre partenaire, ni celles relatives aux extractions électrocinétiques.

Les aspects de caractérisation du site (étendue des contaminations, etc.) et d'échantillonnage, qui sont importants dans le choix technico-économique de la filière de remédiation du site ne font pas partie des protocoles de traitabilité considérés dans le cadre du projet.

2.2. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS DE TRI PAR DES TECHNIQUES PHYSIQUES OU PHYSICO-CHIMIQUES

2.2.1. Principes des procédés de tri physiques ou physico-chimiques

L'objectif des traitements par tri est de réduire la masse de matériaux contaminés en séparant les particules contaminantes des particules « propres ». Cela permet, à partir des sols initiaux, d'obtenir deux matériaux distincts :

- d'un côté, un produit correspondant à une part importante des solides du sol, ne contenant plus qu'une infime proportion des contaminants présents au départ, avec une teneur permettant de banaliser ces matériaux ;

- d'un autre côté, un résidu, de volume réduit, renfermant la quasi-totalité des polluants. Le confinement ou l'inertage ne porte alors que sur cette fraction résiduelle, d'où une réduction importante des coûts.

Ces techniques peuvent s'utiliser pour une large gamme de contaminants : pollutions métalliques, organiques ou mixtes (organiques et métalliques) ou même radioactives (Anderson *et al.*, 1999). Mann (1999), par exemple, rappelle dans son article les résultats d'un ensemble de projets réalisés aux USA et pour lesquels des mélanges de contaminants métalliques (chrome-nickel-cuivre, cuivre-plomb-zinc), des contaminants organiques (naphtalène, etc.) ou des pollutions mixtes ont été traités.

Les techniques de tri physiques et physico-chimiques sont employées dans de nombreux procédés de traitement de sols ou de sédiments, à une échelle industrielle (usine de Moerdijk d'Arcadis, de Weert de BSN, procédé Lurgi Deconterra, etc.). Souvent ces procédés combinent plusieurs de ces techniques, comme le montre l'exemple du circuit présenté en figure 1.

Outre les techniques de tri, ces procédés comportent généralement des opérations complémentaires de préparation mécanique (attrition, débourbage) et/ou de traitement des rejets (séparation solide-liquide,…). Ces opérations font partie intégrante des procédés et doivent être prises en compte dans l'évaluation technico-économique de ceux-ci. Elles sont donc parfois abordées lors de l'évaluation de la traitabilité.

Parfois les procédés combinent des méthodes physiques et des extractions chimiques (Kuhlman et Greenfield, 1999), qui seront décrites au paragraphe 2.3. **Essais de traitabilité pour des procédés chimiques**.

2.2.2. Paramètres principaux

Compte tenu des techniques utilisées dans les procédés mentionnés ci-dessus, les paramètres principaux qui ont une influence sur les performances de dépollution sont :

- la nature et la concentration des polluants ;
- la granulométrie du sol ;
- la répartition chimique des contaminants en fonction de la granulométrie ;
- l'existence et l'amplitude de critères discriminants entre les porteurs de polluants et les autres constituants du sol :
  - densité,
  - susceptibilité magnétique,
  - hydrophobie, chimie de surface.

Remarque : cela implique que, outre celle des phases porteuses de contaminants, la connaissance/caractérisation des constituants principaux des sols est également une information précieuse.

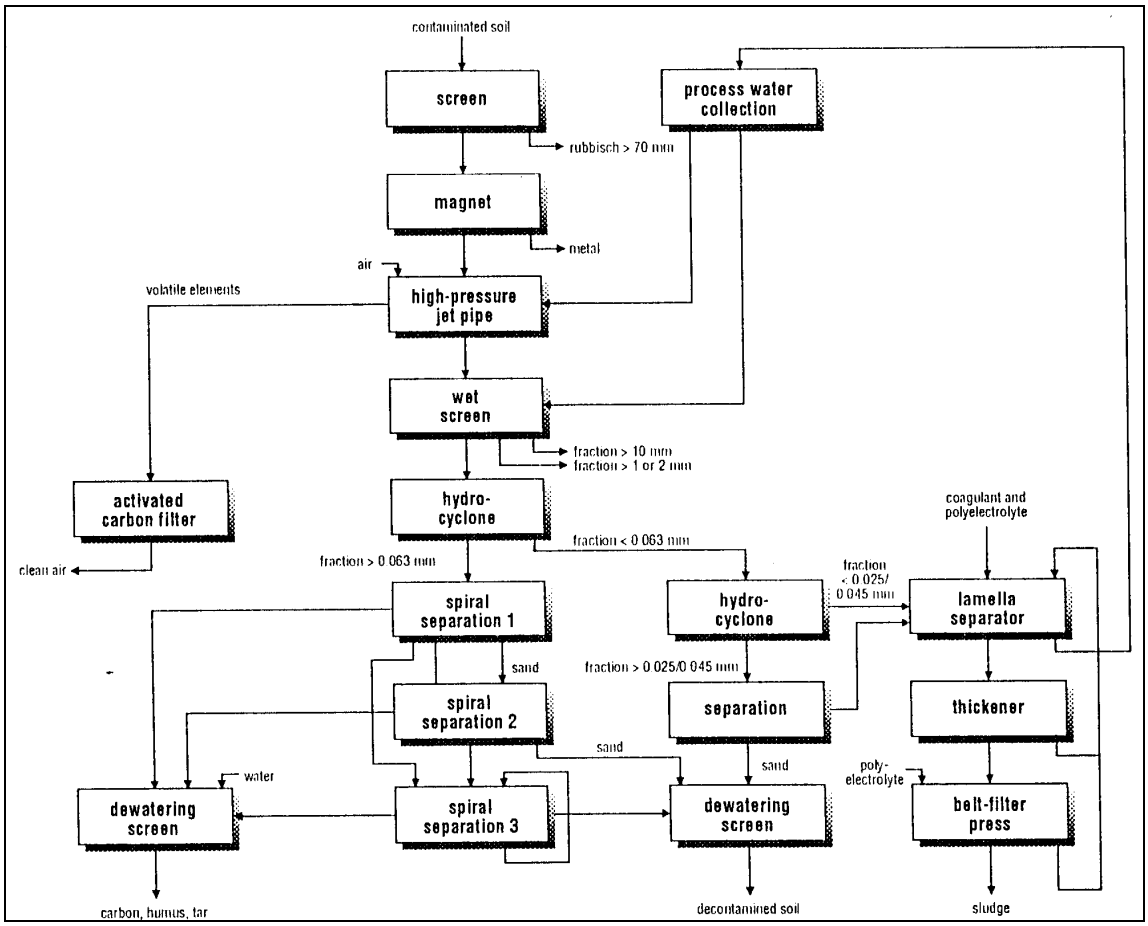


Fig. 1 - Exemple de circuit industriel de traitement de sols par des techniques physiques : schéma du circuit de l'usine de Weert (Pays-Bas) de BSN. (Source : plaquette de présentation BSN).

2.2.3. Acquisition de données de traitabilité

La traitabilité d'un sol, en vue d'un procédé physique donné, dépend d'un ensemble d'informations que l'on peut classer schématiquement en deux grandes catégories :

- les informations relevant de la caractérisation du matériau ;
- les informations sur son comportement, lors de tests spécifiques.

Par exemple si l'on considère la gravimétrie (séparation des constituants en fonction de leur densité), la densité des porteurs de polluants et des autres constituants est une information importante de caractérisation du sol. Elle permettra de savoir si on peut espérer pouvoir réaliser un tri, mais ne permettra pas d'évaluer avec précision les résultats d'une séparation par spirale (équipement présenté en fig. 2). En effet, ces derniers dépendent d'un ensemble très complexe de facteurs (densités, coefficients de forme, etc.) et seuls des essais de spirale (essais « de comportement ») permettent une quantification précise de la séparation.

Fig. 2 - Opération de traitement gravimétrique de sols par spirale.

a) Caractérisations

L'intérêt de la classification granulométrique et de l'analyse chimique des différentes fractions obtenues (analyse granulochimique), pour identifier la répartition des contaminants en fonction de la taille des particules, est reconnu depuis de nombreuses années (Neesse et Feil, 1983, …). Usuellement, la classification granulométrique s'effectue par tamisage (Jezequel, 1990), réalisé de préférence en voie humide pour les sols, compte tenu de la maille des tamis utilisés. Parfois les coupures sont faites par classification hydraulique (sédimentation, élutriation). Dans ce cadre Williford *et al.*, 1999, proposent un équipement d'hydroclassification en colonne et un protocole expérimental, qui semblent toutefois moins pratiques et performants que les élutriateurs.

La caractérisation minéralogique et surtout la localisation des porteurs de polluants au sein d'un échantillon de sol (en fonction de leur taille - cf. paragraphe précédent -, densité, susceptibilité magnétique, etc.), peut s'effectuer par le couplage de méthodes (Conil et Clozel, 1999) :

- de séparation (basées sur des tris physiques) ;
- d'identification (chimie, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge,…) ;
- d'observation/analyse par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage ou par microsonde.

b) Essais de comportement

• Techniques de tri

Il n'existe pas de protocole normalisé, pour les procédés reposant sur des techniques de tri physique, pour l'évaluation de la traitabilité d'un sol. Toutefois d'assez nombreuses pratiques expérimentales combinent de la caractérisation et des essais de comportement.

Neesse (1990) par exemple, propose un protocole dans lequel l'échantillon, préalablement criblé à 10 mm, est tout d'abord mis en pulpe dans de l'eau, pendant une heure, puis filtré. Cette première opération permet d'identifier et de quantifier les éléments solubles à l'eau. Puis les solides sont tamisés à 2 et 0,6 mm, et les trois fractions granulométriques ainsi obtenues sont séchées, pesées et analysées. Elles font ensuite l'objet de séparations densimétriques (à deux densités d = 1,8 et d = 2,8). Des essais de flottation peuvent également être réalisés sur un sous-échantillon < 0,10 mm. Des coupures granulométriques supplémentaires ou des extractions chimiques peuvent aussi compléter cet ensemble.

Aux Pays-Bas, pour déterminer si les lots de sols contaminés pouvaient être traités dans leurs unités de lavage, les industriels hollandais ont mis au point plusieurs tests, dont les plus connus sont le « fingerprint » (développé par Heidemij -devenue maintenant Arcadis-) et le « TDG-test » (développé par TNO et Heidemij). Ces tests comportent à la fois des caractérisations et des essais de comportement et se basent sur des séparations granulométriques, suivies de séparations densimétriques, avec analyse chimique des différents produits.

L'essai fingerprint repose principalement sur un ensemble de coupures granulométriques réalisées par hydrocyclone (Bovendeur *et al*., 1991), suivi le plus souvent par des coupures densimétriques. Ces tris peuvent être complétés par des séparations par flottation (Bovendeur et Mozley, 1993), des essais de biodégradation, etc. Initialement principalement développé pour déterminer la traitabilité de sédiments, il est également largement utilisé pour des sols. Les coupures par hydrocyclone sont fréquemment précédées d'une première étape de criblage à 2 mm ou, parfois, à 4 mm.

Le TDG-test (Technologie 2000 Deeltjesscheiding Geschiktheidstest) se base sur le tamisage à 500 et 63 µm, en voie humide, d'un échantillon de 0,5 kg. La tranche granulométrique intermédiaire, + 63 – 500 µm, fait l'objet de deux séparations densimétriques, aux densités 2,0 et 2,9, ce qui donne trois fractions : légère, intermédiaire et lourde. On obtient donc, *in fine*, un total de cinq produits qui sont analysés, et dont le bilan masse - chimie permet une appréciation de la traitabilité du sol.

Pour la séparation physico-chimique par flottation, les divers auteurs mentionnent des essais d'évaluation en laboratoire, à l'aide de cellules à fonctionnement discontinu d'un volume de l'ordre du litre. Les séparations sont généralement réalisées en plusieurs étapes de flottations successives. Par contre, les réactifs utilisés peuvent être très divers : collecteurs, moussants, agents modificateurs du pH, etc… Par exemple Clifford, 1993, mentionne l'utilisation d'un surfactant, le Triton RW, pour séparer des HAP et PCB des

autres constituants d'un sédiment ; le Cerchar, 1999, lui, utilise du fuel comme collecteur pour des HAP.

• Opérations complémentaires aux techniques de tri

La désagglomération du sol et le nettoyage des encroûtements de fines plus ou moins argileuses autour des particules grenues sont parfois abordés par des essais de laboratoire en cellule d'attrition. Cet équipement permet de faire frotter les particules du sol entre elles, ce qui érode et détache les encroûtements. En cellule de laboratoire (fonctionnement discontinu), les essais d'attrition s'effectuent sur des lots de l'ordre du kilogramme (Williford *et al.*, 1999). Pour déterminer l'intérêt de l'attrition d'un sol et l'optimum de fonctionnement de cette opération, Hanket *et al.*, 1992, proposent des essais en laboratoire dans lesquels la variable étudiée est l'énergie d'attrition.

Le traitement des sols par des méthodes physiques ou physico-chimiques comporte souvent une ou plusieurs étapes où interviennent des mélanges avec de l'eau ou des solutions diverses. L'évaluation de la traitabilité selon de tels procédés doit donc obligatoirement prendre en compte l'étude d'étapes de séparation solide-liquide et de gestion des effluents liquides (neutralisation, élimination de contaminants dissous, etc.).

Les étapes de séparation solide-liquide des procédés de traitement de sol étant classiques (Neesse et Grohs, 1991), elles sont abordées par un ensemble de tests usuels, pour évaluer l'efficacité de :

- la décantation : essais de sédimentation en éprouvette, … Ces essais peuvent faire intervenir ou non une coagulation ou une floculation préliminaire des fines (évaluation en jar test, etc.) ;
- la filtration : essais de filtration sous vide, sous pression, … ;
- la centrifugation : essais en centrifugeuse batch de laboratoire.

2.3. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS CHIMIQUES

2.3.1. Principes des procédés chimiques

L'extraction chimique est une méthode de dépollution de sols qui consiste à extraire le ou les polluants par dissolution à l'aide d'un réactif approprié dans le but de « laver » le sol en mobilisant le contaminant sans le détruire ou dans certains cas en le transformant par réaction chimique.

Les agents d'extraction utilisés dans des opérations de dépollution ou en cours d'évaluation sont extrêmement variés (eau seule, acides, bases, oxydants, réducteurs, complexants, solvants organiques, …) (US EPA, 1997 ; Peters, 1999, …) et sont sélectionnés selon la nature du sol et de la pollution.

Le sol et le réactif sont mis en contact :

- soit par percolation (lessivage en tas, en stalle, en colonne, pour du traitement de sol excavé ; lessivage *in situ* -soil flushing- pour du traitement de sol en place) ;
- soit par agitation (réacteur agité).

Les deux phases, solide et liquide, sont ensuite séparées, opération qui s'effectue par drainage du sol (cas du lessivage en tas, etc.) ou par des méthodes usuelles de séparation solide-liquide : décantation, filtration, centrifugation,… La phase liquide, qui contient les contaminants extraits, fait généralement l'objet d'un traitement d'épuration.

Par exemple, Anjou Recherche a développé un procédé de traitement du chrome par extraction chimique en réacteur agité. Il a été testé à une échelle pilote semi-industrielle de débit nominal 100 kg/h (Chauzy *et al.*, 1999). Il comporte une première étape de tri granulométrique pour enlever la fraction grenue (> 100 µm) non polluée, puis une mise en solution, par un agent oxydant, du chrome contenu dans la fraction fine. Ces opérations sont suivies d'une séparation solide-liquide par filtre presse. Le traitement de la phase liquide est ensuite effectué par procédé physico-chimique : acidification, réduction, précipitation et floculation, avec de nouveau une séparation solide-liquide pour séparer l'effluent traité du précipité renfermant le chrome.

Pour traiter des contaminations par des polluants organiques, l'extraction est parfois réalisée par un solvant. En France, une unité industrielle, gérée par Géoclean, utilise ce principe pour le traitement des HAP, hydrocarbures et PCB. Le solvant utilisé est du dichlorométhane. Après les étapes d'extraction des polluants et de séparation liquide - solide, une distillation de la phase liquide est effectuée pour permettre le recyclage du solvant dans le circuit. Le solvant résiduel encore présent dans les terres est éliminé par une extraction par de la vapeur (Guyard, 1999).

2.3.2. Paramètres principaux

Compte tenu des techniques utilisées dans les procédés mentionnés ci-dessus, les paramètres principaux qui ont une influence sur les performances de dépollution sont :

- la granulométrie, et en particulier la proportion de fines ;
- la chimie globale du sol (majeurs et contaminants), y compris la teneur en carbone organique (TOC) ;
- la minéralogie du sol et la spéciation des contaminants ;
- le pH et le pouvoir tampon du sol ;
- la quantité d'argiles et de substances humiques (Barona *et al.*, 1999), la capacité d'échange cationique (CEC).

La proportion de fines, la quantité d'argiles, d'oxy-hydroxydes métalliques et de substances humiques, la TOC et la capacité d'échange cationique sont autant d'informations,

complémentaires, pour essayer d'apprécier la présence et l'importance de phases réactives, ayant une importante capacité de piégeage et de rétention des contaminants.

Pour les traitements par lessivage statique (lessivage *in-situ*, lessivage en tas ou en stalle,…) la bonne percolation des solutions, pour atteindre et extraire les contaminants, est un facteur clé, dont l'influence est détaillée par de nombreux auteurs (Bartlett, 1993, …).

2.3.3. Acquisition de données de traitabilité

a) Caractérisations

La granulométrie du sol est un paramètre important pour les extractions chimiques et sa caractérisation s'effectue selon les protocoles déjà décrits au paragraphe 2.3.

• Minéralogie/spéciation

Deux voies complémentaires principales permettent d'approcher la spéciation dans les sols : les protocoles de caractérisation minéralogique et les méthodes d'extraction séquentielle.

- La spéciation par minéralogie et physico-chimie, cf. § 2.3, est parfois employée en vue de procédés chimiques. Par exemple Chauzy *et al.*, 1999, la décrivent comme la méthode ayant permis de localiser le chrome d'un sol, adsorbé sur de la vermiculite et principalement présent dans la fraction -100 µm.

  Cette caractérisation minérale ne doit pas se limiter aux porteurs de polluants mais également décrire les autres phases. En effet ces dernières peuvent réagir avec certains réactifs et rendre le procédé envisagé moins performant ou non économique (trop grande consommation de réactif). Ainsi, Papassiopi *et al.*, 1999, mettent en évidence l'importance de la teneur en calcite, qui, dans certains cas, consomme 90 % de l'EDTA destiné à extraire les métaux lourds (plomb, zinc, cadmium).

- L'extraction chimique séquentielle est d'un usage courant pour déterminer la spéciation des constituants et donne également des informations pour évaluer leur mobilité potentielle (Barona *et al.*, 1999 ; Peters, 1999). Parmi les principaux protocoles, la méthode de Tessier (Tessier *et al.*, 1979), plus ou moins modifiée, est une des plus employées.

  Bruell *et al.*, 1999, mentionnent une variante (modification pour première étape) de l'extraction en quatre étapes développée par Asiken et Nikolaidis, 1994, pour la caractérisation d'une contamination par du plomb. Leur protocole comprend :

  1. 0,4 M chlorure de magnésium (fraction échangeable) ;
  2. 0,1 M pyrophosphate de sodium (fraction liée à la matière organique) ;
  3. 0,1 M hydrochlorure d'hydroxylamine (fraction liée aux oxydes de fer) ;
  4. dissolution du résidu par HNO_3, H_2O_2 à 30 % et HCl, selon la méthode EPA 3050.

b) Essais de comportement

• Opérations d'extraction chimique

De nombreux extractants ont été et sont utilisés pour mettre en solution les divers contaminants. Peters (1999) présente une revue exhaustive des chelatants : EDTA, oxalate, citrates, … Il décrit également l'influence du pH du milieu et les effets d'ajout d'oxydants, etc. Pour des PCB et HAP contenus dans des sédiments, Mazza et Jacobson, 1993, mentionnent des essais de traitabilité pour le procédé BEST (extraction par solvant organique). Le mode opératoire est indiqué comme reproduisant le procédé, avec extraction par du triethylamine, en réacteur agité, mais sans fournir plus de détail sur le protocole.

Pour un premier choix rapide entre ces nombreux réactifs, les essais se réalisent en batch, soit en fiole (agitation le plus souvent par table à secousses) (Elliott et Shastri, 1999 ; Peters, 1999) soit en réacteur agité. Chaque condition opératoire fait l'objet d'un batch, qui pourra être dupliqué, d'où la réalisation fréquente d'un grand nombre d'essais en parallèle.

Pour éviter le problème de la saturation de la solution de lavage, lorsque les contaminants sont présents à des teneurs élevées, des essais séquentiels sont parfois proposés. Dans ces essais, le même échantillon de sol est soumis à plusieurs cycles d'extraction puis lavage du solide à l'eau déionisée (Peters, 1999).

Des essais en batch peuvent également être réalisés pour obtenir une première idée des performances d'un lavage à contre-courant. Rappelons que l'intérêt de procédés utilisant cette technique est de limiter le volume de solution de lessivage, l'inconvénient étant de nécessiter une séparation entre solide et liquide à chaque étage). Par exemple Khodadoust *et al.*, 1999, présentent une telle procédure pour un lavage de sol, contaminé par du pentachlorophénol, par une solution aqueuse d'éthanol, en trois étages.

Masscheleyn *et al.*, 1999, proposent l'utilisation d'un modèle simple, pour évaluer la traitabilité d'un sol par un procédé d'extraction à contre-courant comportant trois étapes successives : décarbonatation, solubilisation des métaux et lavage à l'eau. Ce modèle se base sur des bilans de masse et sur des coefficients de distribution solide-solution, déterminés expérimentalement en batch à différents pH pour chaque étape. Il permettrait de prédire les performances de l'ensemble de l'extraction et d'optimiser les conditions opératoires. Cette approche n'est pour l'instant validée que sur un domaine expérimental limité.

Pour évaluer le comportement des contaminants lors de lessivages statiques (lessivage *in situ*, lessivage en tas, …), dans des conditions proches de celles des traitements effectifs, les méthodologies reposent sur la réalisation d'essais en colonne (Peters, 1999), sur quelques kilogrammes, ou en tas pilote, sur une masse alors beaucoup plus importante.

• Opérations complémentaires

Séparation solide-liquide

Ces opérations s'évaluent principalement 1) pour des procédés où les extractions sont effectuées en réacteurs agités, ou 2) pour séparer les précipités qui se forment lors d'étapes de traitement des effluents. Ces techniques sont identiques à celles décrites au paragraphe 2.3.

Régénération de la solution ou traitement des effluents

Ces opérations ne sont pas spécifiques au traitement des sols. Elles s'évaluent par les essais usuels du génie chimique pour valider les différentes techniques potentielles, c'est-à-dire évaporation/condensation, neutralisation, précipitation, adsorption sur charbon actif, échange sur résine, etc.

En particulier, Peters, 1999, mentionne les travaux de plusieurs auteurs sur la régénération de solutions de chélatants, par variation du pH et donc précipitation des métaux, ou, pour l'EDTA, par précipitation au sulphite de sodium, en milieu alcalin (pH de l'ordre de 10).

2.4. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS BIOCHIMIQUES

2.4.1. Réduction des métaux et métalloïdes par les bactéries sulfato-réductrices (BSR)

Le groupe des bactéries sulfato-réductrices rassemble les micro-organismes capables d'utiliser le sulfate (SO_4^{2-}) comme accepteur terminal d'électrons. Au cours de cette « respiration », le sulfate est converti en sulfure d'hydrogène (H_2S, HS^-, S^{2-}). Jusqu'aux travaux de l'équipe du Pr. Pfenning (1981), seuls deux genres de bactéries sulfato-réductrices étaient connus : Desulfovibrio et Desulfotomaculum. Ces deux genres ont fait l'objet de nombreuses études physiologiques et biochimiques. Ces bactéries en forme de virgules ne peuvent utiliser que quelques composés carbonés en C3 (lactate, pyruvate) ou l'hydrogène moléculaire comme donneurs d'électrons. Dans tous les cas, l'oxydation de ces composés s'arrête à l'acétate qui n'est pas dégradé. La découverte toute récente de plusieurs nouveaux genres de BSR par Widdel et Pfenning (1977) bouleverse les connaissances établies. Il existe une grande variété de bactéries respirant le sulfate, qui peuvent oxyder anaérobiquement un grand nombre de composés carbonés jusqu'au stade final du CO_2. De plus, la diversité des formes (cocci, bâtonnets plus ou moins allongés, bactéries filamenteuses) indique que ces bactéries sulfato-réductrices n'ont pas de parenté phylogénique étroite, la réduction dissimulatrice du sulfate étant partagée par des genres bactériens très éloignés les uns des autres. Pour le développement de procédés industriels, cette diversité est providentielle. Il a été possible de sélectionner des souches ou populations de BSR utilisant des substrats peu onéreux (éthanol, acétate...) et dégradés jusqu'au stade CO_2, ce qui évite la production

d'effluents chargés en matière organique dissoute. Des populations utilisant des substrats gazeux (H_2 + CO_2, gaz naturel) ont également été sélectionnées.

Divers traitements biologiques utilisant des BSR ont été élaborés depuis plusieurs années. Dès 1977, Ilyaletdinov *et al.* montrent que les BSR sont plus efficaces que le traitement chimique par le sulfure d'hydrogène non biologique pour l'élimination du cuivre dans les effluents miniers. En parallèle, la technologie des « terres humides » (wetlands) se développe : il s'agit d'un traitement extensif consistant à faire circuler les eaux sulfatées acides chargées en métaux lourds à travers des zones marécageuses. Dans la zone aérobie du « wetland », certains cations métalliques, oxydés, précipitent au contact des végétaux (Fe^{3+}, Al^{3+}). Dans la zone anaérobie, des BSR se développent aux dépens des débris organiques et achèvent le processus d'épuration par l'immobilisation des cations métalliques résiduels sous forme de sulfures (Machemer *et al*., 1993).

Jusqu'à une date récente, il était généralement admis que la précipitation des métaux résultait du métabolisme bactérien de façon indirecte, par l'effet conjugué d'une alcalinisation du milieu (production et enrichissement en HCO_3^-) et de la production de sulfure d'hydrogène. Cependant, la réduction des métaux catalysée enzymatiquement en milieu anaérobie a été mise en évidence depuis le début des années 90.

En 1991, Lovley *et al.* signalent que la réduction des oxyanions (exemple CrO_4^{2-}) ou oxycations (exemple UO_2^{2+}) ou cations métalliques dans les milieux anaérobies est souvent le résultat d'une réduction enzymatique directe par les bactéries. La réduction de l'uranium VI en uranium IV par des suspensions bactériennes d'*Alteromonas putrefasciens* est beaucoup plus rapide qu'en présence de concentrations élevées en sulfure d'hydrogène.

Par la suite, Lovley et Phillips (1992) montrent que *Desulfovibrio desulfuricans*, une BSR, est capable de réduire enzymatiquement l'uranium. L'U(VI) précipite sous forme d'uraninite (UO_2). Le sulfate et l'uranium VI sont réduits simultanément. Bien que l'U(VI) ne soit pas utilisé par cette bactérie en tant qu'accepteur terminal d'électrons, le processus enzymatique est plus efficace que la réduction indirecte par le sulfure d'hydrogène. Le cytochrome c3, cytochrome multihémique présent chez toutes les BSR du genre *Desulfovibrio*, grâce à son activité métal réductase est responsable de cette réduction enzymatique des métaux. Il est à noter que les cytochromes multihémiques des BSR constituent un groupe particulier dans la classification des cytochromes de type c. Outre la possession de plusieurs hèmes par molécule, ils sont caractérisés par un potentiel d'oxydo réduction très bas, et des ligands du fer de l'hème particuliers (Bruschi *et al.,* 1992 ; Bruschi, 1994).

L'étude des cytochromes extraits de la bactérie ferri-réductrice *Geobacter metallireductens* (Lovley *et al.*, 1993) a montré que d'autres métaux sont des substrats potentiels pour les cytochromes de type c 3: Mn(IV), Au(III), Ag(I), Hg(II), Co(III)-EDTA.

Certaines bactéries sulfato-réductrices pourraient utiliser des métaux ou métalloïdes en tant qu'accepteurs terminaux d'électrons. Coleman *et al.* (1993) ont montré que *Desulfovibrio desulfuricans* peut réduire en FeII un oxyde de fer ferrique faiblement cristallin. La source

d'énergie fournie aux micro-organismes lors des essais de Coleman *et al.* est de l'hydrogène. Lorsque la disponibilité de l'hydrogène est limitante, *Desulfovibrio* réduit plus rapidement le fer ferrique que le sulfate. Ce résultat suggère qu'aux faibles concentrations en H_2 trouvées dans les sédiments aquatiques, Fe(III) pourrait être l'accepteur d'électron préférentiel pour cet organisme, malgré la présence de sulfate.

Par ailleurs, la bactérie nommée MIT-13, isolée par Ahmann *et al.* (1994), se développe aussi bien sur sulfate que sur arseniate (AsO_4^{3-}). Ce résultat montre que certaines BSR sont capables d'utiliser l'As(V) comme accepteur d'électrons : elles peuvent se multiplier tout en réduisant l'As(V) en As(III).

La capacité des BSR à se développer en utilisant des métaux comme accepteurs terminaux d'électrons est extrêmement importante dans la perspective de l'extraction des métaux à partir de sols contaminés. En effet, les métaux réduits et solubilisés par les BSR devront rester dans la phase liquide tant que l'extraction et la séparation sol/lixiviat ne seront pas achevées. Or, si les micro-organismes produisent de l'H_2S au cours du traitement, la plupart des métaux précipiteront sous forme de sulfures métalliques. Par contre, si la sulfato-réduction est négligeable par rapport à la métal-réduction, les métaux pourront être récupérés dans l'effluent.

2.4.2. Types de sols qui pourraient être soumis au traitement par bio-réduction

Le premier groupe de sols qui pourraient être traités par bio-réduction directe comprend les matériaux pollués par des éléments plus solubles sous forme réduite que sous forme oxydée, tels que l'arsenic. Outre le fait que certaines BSR semblent capables de « respirer » l'arsenic (Ahmann *et al.*, 1994), cet élément toxique est toléré à des concentrations relativement élevées. Dinsdale *et al.* (1992) ont cultivé des BSR en présence de 144 ppm d'arsenic. D'autre part, des BSR ont été isolées à partir de milieux d'enrichissement contenant 500 ppm d'arsenic (BRGM, 1998, résultats non publiés).

Le deuxième groupe de sols susceptibles d'être lixivié par bio-réduction directe comprend les matériaux au sein desquels les polluants métalliques (Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Hg, As…) sont associés à des oxydes de fer ou de manganèse. De nombreux métaux lourds sont fixés sur les oxy-hydroxydes de fer ou de manganèse. La réduction biologique de ces complexes conduit à la solubilisation des polluants métalliques.

Le fer, qui se trouve au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre, joue un rôle prépondérant quant à la fixation des métaux lourds dans les sols. Présent sous forme d'oxydes, il s'organise en nodules, concrétions ou pellicules à la surface des particules du sol, et constitue parfois un ciment, liant ces particules entre elles. Ces oxydes de fer, par leurs multiples charges de surface, négatives dans des conditions de pH généralement rencontrées dans la nature, adsorbent de grandes quantités de métaux lourds et en incorporent au sein de leur structure (Veglia *et al.*, 1997).

Le fer précipité se trouve dans un premier temps sous forme d'oxyde hydraté (ferrihydrite), qui se déshydrate graduellement pour donner des formes plus stables comme la goethite. La ferrihydrite coprécipite d'autres métaux, tels que Cu, Mn, Mo, Ni, V et Zn, et possède des propriétés d'adsorbant vis-à-vis des cations métalliques et des anions (tel l'AsO_4^{3-}).

Les oxydes hydratés d'aluminium, de fer et de manganèse sont les principaux constituants du sol impliqués dans la réaction d'adsorption. Les métaux peuvent être classés par ordre de capacité croissante à s'adsorber : Cd (pK = 10,1) < Ni (pK = 9,9) < Co (pK = 9,7) < Zn (pK = 9) << Cu (pK = 7,7) <Pb (pK = 7,7) < Hg (pK = 3,4). Outre leur adsorption sur les surfaces minérales, les métaux lourds peuvent diffuser dans les minéraux tels que la goethite, les oxydes de manganèse, les argiles et quelques autres composés (Alloway, 1990).

Parallèlement aux phénomènes de co-précipitation, adsorption et diffusion associés aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les mécanismes suivants sont susceptibles de retenir les métaux lourds dans les sols :

- l'échange cationique avec les argiles et les polymères organiques (humus) ;
- la co-précipitation dans les argiles et les carbonates ;
- la complexation avec des ligants organiques.

Les oxy-hydroxydes de fer jouent un rôle majeur dans le phénomène de rétention des métaux dans les sols. Le traitement indiqué ne serait pas efficace pour tous les types d'associations sol/polluant métallique, mais une part non négligeable d'entre elles est concernée.

Il faut cependant préciser que si la bio-réduction directe pour le traitement des sols avec des bactéries ferri-réductrices a déjà été étudiée (Veglia *et al.*, 1997), aucune application utilisant des bactéries sulfato-réductrices n'a pour l'instant été mise en œuvre sur des sols.

2.5. CONCLUSION

Les protocoles initialement prévus par le BRGM pour l'évaluation de la traitabilité de sols en vue de traitement par des techniques de tri physique, d'extraction chimique ou de traitement biologique par bactéries sulfato-réductrices ont été présentés en annexe technique de la convention ADEME - BRGM. Le complément d'étude bibliographique décrit dans le présent document confirme les protocoles qui avaient été proposés. Par rapport à cette définition initiale, il permet de préciser certaines conditions expérimentales ou paramètres à évaluer. En particulier :

- pour la distribution granulométrique et l'analyse granulochimique, la maille de 63 µm fera partie de la série de coupures réalisées. Cela permettra de comparer et replacer nos observations par rapport aux résultats des tests néerlandais (TDG test) ;
- pour les extractions sélectives, des variantes entre les protocoles devront être évaluées et discutées lors de l'étude des échantillons correspondants.

Noms (famille en gras)	Formules	
Silicates		
Quartz	SiO_2	
Feldspaths calco-sodiques	$CaAl_2Si_2O_8$ – $NaAlSi_3O_8$	
Feldspaths potassiques	$KAlSi_3O_8$	
Illite/mica	$(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Chlorite	$(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$	
Arséniates		
Symplesite	$Fe^{II}_3(AsO_4)_2.8H_2O$	rAs/Fe : 0,33
Scorodite	$Fe(AsO_4).2H_2O$	rAs/Fe : 1
Kankite	$Fe(AsO_4).3,5H_2O$	rAs/Fe : 1
Pharmacosidérite	$(K,H_3O)Fe_4(AsO_4)_3(OH)_4.6H_2O$	rAs/Fe : 0,75
Pharmacolite	$CaH(AsO_4).2\ H_2O$	
Pitticite	$[Fe, AsO_4, SO_4, H_2O]$?	
Angelelitte	$Fe_4O_3(AsO_4)_2$	rAs/Fe : 0,5
Bukovskyite	$Fe_2(AsO_4)(SO_4)(OH).7H_2O$	rAs/Fe : 0,5
Beudandite	$PbFe_3(AsO_4,SO_4)_2(OH)_6$	rAs/Fe < 0,66
Mimétite	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	
Sulfates		
Gypse	$CaSO_4.2H_2O$	
Jarosite	$(K, H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	
Anhydrite	$CaSO_4$	
Plumbojarosite	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$	
Sulfures		
Pyrite	FeS_2	
Marcassite	FeS_2	
Löllingite	$FeAs_2$	
Orpiment	As_2S_3	
Réalgar	AsS	
Arsénopyrite	$FeAsS$	
Carbonates		
Calcite	$CaCO_3$	
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	
Ankérite	$Ca(Fe, Mg, Mn)(CO_3)_2$	
Phosphates		
Apatite	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	
Oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes		
Hématite	Fe_2O_3	
Maghémite	$Fe_{x<3}O_4$	
Goethite	$FeO(OH)$	
Arsénolite	As_2O_3	

Tabl. 1 - Tableau récapitulatif des minéraux cités dans le texte et de leurs formules chimiques.

Pour les minéraux d'arsenic pentavalent (arséniates) ferrifères, le rapport As/Fe est indiqué.

3. Problématique « métallurgie des métaux non ferreux » : essais de traitabilité sur le sol S4

3.1. CONTEXTE

3.1.1. Objectifs de traitement

Le sol S4 est un sol à vocation agricole ayant subi une pollution d'origine atmosphérique (fumées, poussières, envolement de stériles proches) en plomb (≈ 1 000 mg/kg), zinc (≈ 1 700 mg/kg), arsenic (≈ 45 mg/kg), cadmium (≈ 22 mg/kg). Cette pollution est limitée en profondeur mais relativement étendue en surface. Des généralités sur la géochimie des éléments Pb, Zn, Cd, peuvent être consultées dans l'annexe 1.

Deux objectifs de traitement ont été fixés par INSAVALOR/POLDEN. L'atteinte de ces objectifs est définie au moyen de valeurs seuils de concentrations obtenues par un essai de percolation en colonne.

Pour les métaux cadmium, zinc, plomb, les valeurs seuils des percolats sont les suivantes :

Paramètres	Objectif 1 (ancien classe 3) mg/l	Objectif 2 (ancien talus routier) mg/l
Cadmium	0,03	0,01
Zinc	1,5	5
Plomb	0,3	0,05

Pour faciliter l'auto-évaluation des partenaires du projet, les valeurs de références en terme de concentration dans le sol ont été définies :

Paramètres	Objectif 1 (ancien classe 3) mg/kg	Objectif 2 (ancien talus routier) mg/kg
Cadmium	20	6
Zinc	1 000	400
Plomb	700	300

3.1.2. Préparation de l'échantillon S4

Le sol du site a été prélevé et tamisé à 20 mm par INSAVALOR/POLDEN, puis réparti entre les différents laboratoires partenaires. Six fûts de sol humide, représentant un total de 470 kg environ, ont été reçus au BRGM. Leur contenu a été regroupé, homogénéisé, puis quarté à l'aide d'un diviseur à rifles en vue d'obtenir :

- une souche ;

- un lot de masse importante, qui servira d'alimentation aux essais à échelle pilote ;
- des sous-échantillons destinés aux travaux de laboratoire, ensachés par lots d'environ 1,5 kg.

3.2. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS DE TRI PAR DES TECHNIQUES PHYSIQUES OU PHYSICO-CHIMIQUES

3.2.1. Rappel des principes des procédés de tri physiques ou physico-chimiques

Comme indiqué au chapitre bibliographique (§ 2.2.1. Principes des procédés de tri physiques ou physico-chimiques), l'objectif des traitements par tri est de réduire la masse de matériaux contaminés en séparant les particules contaminantes des particules « propres ». Cela permet, à partir des sols initiaux, d'obtenir deux matériaux distincts :

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

Les paramètres principaux qui ont une influence sur les performances de dépollution sont :

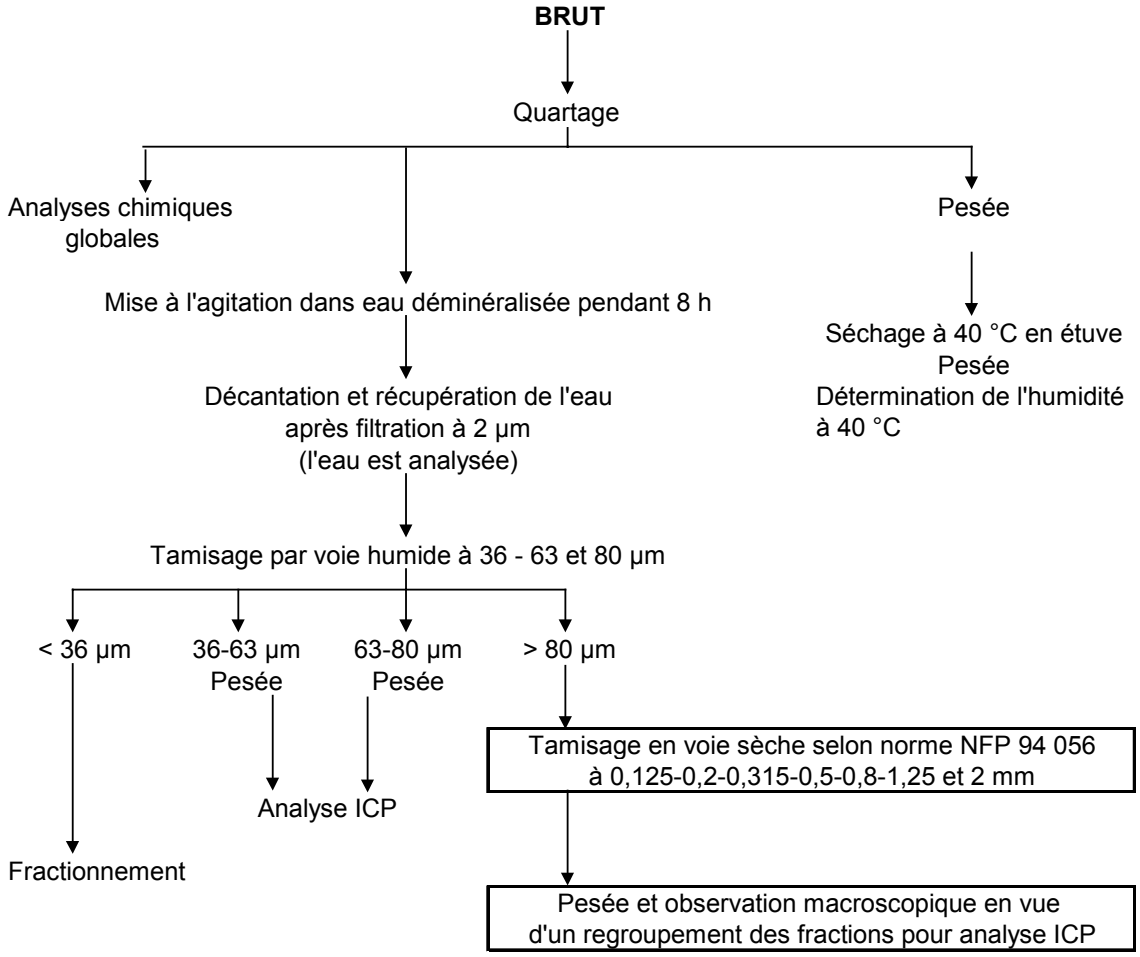
- la nature et la concentration des polluants ;
- la granulométrie du sol ;
- la répartition chimique des contaminants en fonction de la granulométrie ;
- l'existence et l'amplitude de critères discriminants entre les porteurs de polluants et les autres constituants du sol :
  - densité,
  - susceptibilité magnétique,
  - hydrophobie, chimie de surface.

La détermination de ces paramètres constitue la phase de caractérisation complémentaire.

3.2.2. Caractérisations complémentaires du Sol S4

Le prélèvement et la caractérisation initiale ont été réalisés par INSAVALOR/POLDEN. Cette caractérisation préliminaire a consisté en une analyse du solide et en l'analyse des lixiviats issus de différents tests de lixiviation en batch ou en colonne.

Pour le lot de sol reçu au BRGM, les premières étapes de caractérisation après les phases de quartage décrites précédemment ont consisté en une détermination du taux d'humidité du matériau, un ensemble d'analyses chimiques de l'échantillon brut et une analyse granulométrique. Ces premières étapes sont résumées dans le schéma ci-après.



a) Pourcentage d'humidité dans l'échantillon de sol

Pour une meilleure précision cette mesure a été réalisée sur deux sous-échantillons distincts, représentant chacun une masse significative (supérieure à 500 g). Les deux sous-échantillons ont été séchés en étuve, à 40 °C, pendant 24 h. La différence de masse, avant et après séchage, rapportée au poids total humide, donne le taux d'humidité (cf. tableau ci-après) :

	S4-A	**S4-B**
Poids total humide :	700,61 g	799,44 g
Poids total sec :	596,58 g	678,01 g
% humidité :	14,8 %	15,2 %

Les deux mesures sont cohérentes et montrent une humidité de l'échantillon de l'ordre de 15 %.

b) Analyse chimique globale

Une analyse chimique globale, multiélémentaire, par ICP/AES (Induced Coupled Plasma Spectrometry, spectrométrie d'émission à plasma d'argon) a été effectuée. En effet cette analyse donne simultanément :

- une analyse des éléments traces métalliques et donc des polluants. Cette information permet un contrôle de l'échantillon fourni, un calage analytique par rapport aux analyses des laboratoires partenaires (INSAVALOR/POLDEN,…), et donne une analyse de l'échantillon brut par une méthode similaire à celle employée dans la suite des travaux (ce qui permettra de vérifier le bouclage des bilans chimiques sans qu'il y ait un biais lié à un changement de protocole analytique) ;
- une analyse des majeurs (avec teneurs exprimées en pourcentage d'oxyde : Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, K_2O, MgO, MnO, SiO_2, TiO_2, P_2O_5), importante pour les bilans de la suite de l'étude.

Préalablement à cette analyse, l'échantillon de sol est porté à 450 °C pour éliminer les fractions volatiles (eau, matière organique...). Ce chauffage provoque donc une perte de poids (PP à 450 °C) qui est quantifiée. D'expérience, cette perte de poids dans les fractions grossières des sols est liée presque exclusivement à l'oxydation de la matière organique (CO_2, H_2O…).

Ces informations ont été complétées par une analyse du soufre total (analyse Leco) et du carbone organique total -COT- (exprimé par différence entre le carbone total et le carbone minéral, suivant la norme NF ISO 10694).

L'ensemble des résultats de ces analyses, tous exprimés par rapport au sol sec, est présenté dans le tableau 2. Les valeurs obtenues par INSAVALOR/POLDEN lors de la caractérisation initiale sont également rappelées. On observe globalement, à part pour le zirconium, une bonne cohérence entre les teneurs mesurées par les deux laboratoires.

c) Analyse granulométrique

Cette analyse vise deux objectifs :

- obtenir une information sur la granulométrie du sol ;
- fournir des fractions granulométriques pour les caractérisations prévues dans les étapes suivantes (granulochimie, minéralogie, essais de comportement par fraction,…).

Pour réaliser cette analyse, il est nécessaire d'opérer en voie humide, pour éviter en particulier le collage des particules fines sous l'effet des phénomènes d'électricité statique. Cela amène à réaliser, en préliminaire une mise en pulpe du solide et donc à analyser l'eau surnageante pour évaluer si une partie significative des éléments et/ou contaminant est passée en phase liquide.

Elément Unité	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	K_2O %	MnO %	TiO_2 %	P_2O_5 ppm	Li Ppm
Sol S4	**71,3**	**8,9**	**3,8**	**1,5**	**< 1,0**	**2,20**	**0,06**	**0,70**	**1 921**	**27**

Elément Unité	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm
Sol S4	**2**	**53**	**72**	**90**	**14**	**30**	**63**	**1 682**	**44**	**85**
Analyses POLDEN			60	< 60 > 20		< 60 > 20	145	2 000	< 60 > 20	91

Elément Unité	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm
Sol S4	**26**	**< 20**	**< 5**	**1,4**	**21**	**< 10**	**13**	**425**	**31**	**72**
Analyses POLDEN					< 20	< 60 > 20	< 60 > 20	386	< 60 > 20	< 60 > 20

Elément Unité	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm	PP* %			S total %	COT %
Sol S4	**< 10**	**1 014**	**< 10**	**405**	**7,01**			**0,07**	**3,42**
Analyses POLDEN		1 300		< 60 > 20				< 0.1	2,98

* PP = perte de poids à 450 °C

Tabl. 2 - Résultats de l'analyse multiélémentaire par ICP du lot de Sol S4 et teneurs en soufre total et carbone organique.

• Mise en pulpe et analyse de la solution

Avant tamisage en voie humide, l'échantillon de sol est mélangé à de l'eau déminéralisée, à un rapport pondéral liquide/solide de 2,5. La pulpe ainsi constituée est agitée pendant 8 h. Après décantation, un échantillon de la solution surnageante est filtré dans un premier temps à 2 µm, puis à 0,45 µm et est ensuite analysé. Le tableau 3 ci-après présente les teneurs observées.

Eléments	Solution	
	Unité	Teneur
Calcium	mg/l	77,5
Magnésium	mg/l	3,6
Sodium	mg/l	10,7
Potassium	mg/l	14,1
Bicarbonates	mg/l	161
Carbonates	mg/l	< 3
Chlorures	mg/l	19,9
Nitrates exp. en NO_3	mg/l	35,3
Nitrates exp. en NO_2	mg/l	0,23
Ammonium exp. en NH_4	mg/l	< 0,1
Sulfates	mg/l	39,9
Fluorures	mg/l	0,6
Orthophosphate exp PO_4	mg/l	3,8
Silice	mg/l	21,9
Aluminium	mg/l	< 0,03
Fer	mg/l	0,05
Lithium	mg/l	0,02

Eléments	Solution		Solide		Taux
	Unité	Teneur	Unité	Teneur	dissolution %
Strontium	mg/l	0,18	mg/kg	85	0,53
Argent	µg/l	< 5	mg/kg	1,4	
Arsenic	µg/l	61	mg/kg	44	0,35
Bore	µg/l	156	mg/kg	53	0,74
Baryum	µg/l	43	mg/kg	425	0,03
Béryllium	µg/l	< 5	mg/kg	2	
Cadmium	µg/l	4	mg/kg	21	0,05
Cobalt	µg/l	< 2	mg/kg	14	
Chrome	µg/l	< 5	mg/kg	90	
Cuivre	µg/l	36	mg/kg	63	0,14
Manganèse	µg/l	< 5	mg/kg		
Nickel	µg/l	7	mg/kg	30	0,06
Plomb	µg/l	29	mg/kg	1 014	0,01
Zinc	µg/l	83	mg/kg	1 682	0,01
Mercure	µg/l	< 0,5			

rapport solide/liquide : 0,4

Tabl. 3 - Analyse chimique de la solution et bilan, après mise en pulpe d'un échantillon de sol S4.

À partir de ces analyses, compte tenu du ratio solide/liquide et des teneurs initiales du sol, le calcul montre que, pour les principaux contaminants (Pb, Zn, Cd, As,…), les proportions qui passent en solution sont inférieures à 0,5 %. Il n'y aura donc pas de biais sensible lié à une dissolution au cours du tamisage en voie humide, lors des bilans chimiques qui seront réalisés après cette opération.

• Analyse par tamisage

La granulométrie de l'échantillon S4 a été déterminée par tamisage pour les particules de diamètre supérieur à 36 µm. Le tamisage a été réalisé en voie humide pour obtenir les fractions suivantes : -36 µm ; 36-63 µm ; 63-80 µm ; +80 µm.

La fraction +80 µm a fait, après séchage, l'objet d'un tamisage à sec pour obtenir les fractions : 80-125 µm ; 125-200 µm ; 200-315 µm ; 315-500 µm ; 0,5-1,25 mm ; 1,25-2 mm ; +2 mm.

Résultats

La répartition granulométrique obtenue par ces tamisages est présentée dans le tableau 4 ci-après.

Fraction	Poids	Poids
	g	%
>2000 µm	48,77	8,24
+1250 -2000 µm	7,64	1,29
+ 800 -1250 µm	6,19	1,05
+ 500 -800 µm	6,44	1,09
+ 315 -500 µm	5,18	0,88
+ 200 - 315 µm	16,25	2,75
+ 125 - 200 µm	16,55	2,80
+ 80 - 125 µm	44,22	7,47
+ 63 - 80 µm	71,31	12,05
+36 - 63 µm	91,99	15,54
< 36 µm	277,40	46,86
Total	591,94	100,00

Tabl. 4 - Distribution granulométrique obtenue par tamisage du sol S4.

Le sol S4 est un sol fin. Son d_{80}, diamètre en dessous duquel 80 % de la masse du sol sont passés, est de seulement 100 µm.

• Étude de la fraction fine (< 36 µm)

La fraction fine des sols mérite souvent une attention particulière. En effet, elle contient fréquemment une part importante des contaminants. Toutefois, en dessous de 20 microns, le tamisage usuel en voie humide devient beaucoup moins précis (nombreuses particules déclassées) et est donc évité. Les autres protocoles de fractionnement granulométrique de ces fines sont relativement lourds et donc assez peu employés.

Les coupures granulométriques fines sont généralement réalisées par classification hydrodynamique selon différentes techniques (sédimentation, centrifugation, élutriation…) toutes fondées sur le principe de la loi de Stockes. Il est également possible d'opérer par micro-tamisage, technique qui nécessite un protocole particulier pour amener les particules à passer à travers le tamis sans colmater celui-ci.

Protocole

La pulpe de granulométrie inférieure à 36 µm a été quartée en voie humide à l'aide d'un répartiteur d'échantillons. Puis elle a fait l'objet d'une part d'une élutriation pour obtenir les coupures suivantes : < 2 µm ; 2-7,5 µm ; 7,5-15 µm ; 15-36 µm, et d'autre part d'un micro-tamisage à 15 µm sous ultrasons.

Micro-tamisage

Le dispositif s'applique à des tamisages de faible volume dans les granulométries fines (< 20 µm). Il est composé de :

- une cuve à ultrasons Retsch à puissance réglable ;
- un dispositif d'immersion des micro-tamis dans la cuve.

Lors des essais, le tamisage a eu lieu avec un micro-tamis de 15 µm. Celui-ci est placé sous dépression d'eau, de manière à assurer un flux continu à travers les mailles du micro-tamis, et est immergé dans la cuve à ultrasons (ultrasons en position 35 KHz). Après tamisage, les produits sont récupérés puis séchés en étuve.

Élutriation

Dans un liquide au repos, la vitesse de chute de petites particules, sous l'effet de leur poids, est fonction de leur taille et se calcule à partir de la formule de Stockes :

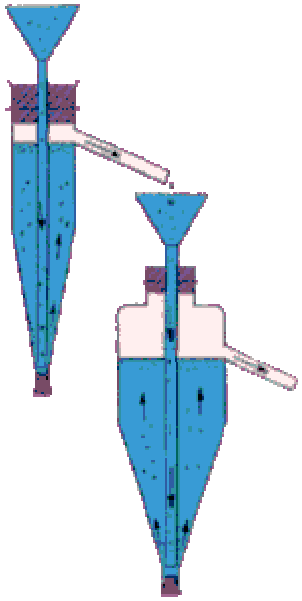
$$\boxed{v = \frac{2}{9} r^2 \frac{(D1 - D2)g}{n}}$$

où : v = vitesse de sédimentation en m/s
r = rayon de la sphère en cm
n = viscosité du fluide en g/cm.s
D1 = poids spécifique de la sphère qui tombe en g/cm^3
D2 = poids spécifique du milieu en g/cm^3
g = constante de gravitation = 981 cm/s^2

En élutriation, le liquide est animé d'un écoulement ascensionnel laminaire. L'élutriateur est composé d'une cascade de tubes de diamètre croissant, chacun assurant une coupure hydrodynamique. L'élutriateur est alimenté par un débit stable de liquide et l'échantillon est introduit dans le premier tube. En fonction du diamètre, on obtient une vitesse ascensionnelle du liquide différente dans chaque tube, décroissante le long de la cascade. Les particules dont la vitesse de chute (loi de Stokes) est supérieure à la vitesse ascensionnelle du liquide vont sédimenter et rester piégées, alors que les autres seront entraînées et passeront dans le tube suivant de la cascade. Le réglage du diamètre de coupure hydrodynamique s'effectue en jouant sur le débit d'alimentation en liquide. Le schéma ci-après présente le montage utilisé.

Composition de l'élutriateur :

- un vase de Mariotte (alimentation stable)
- un débitmètre
- deux élutriateurs : 1 de 12,5 cm^2 de surface, et 1 de 50 cm^2
- béchers de récupération



élutriateurs

Deux passages successifs ont été effectués, le premier pour obtenir les coupures 15 µm et 7,5 µm et le deuxième, reprenant la fraction inférieure à 7,5 µm, pour effectuer une coupure à 2 µm.

Résultats

Pour la fraction fine, < 36 µm, les pourcentages pondéraux de chacune des fractions obtenues par tamisage et par élutriation sont présentés dans le tableau 5 :

- les mesures obtenues par élutriation et par tamisage, pour la fraction +15 -36 µm sont concordantes et montrent que cette dernière constitue environ 50 % de la fraction fine ;
- parmi les fractions inférieures obtenues par élutriation, c'est la fraction 2-7,5 µm qui est la plus représentée.

	< 36 µm			
	< 15 µm			15-36 µm
	< 2 µm	2-7,5 µm	7,5-15 µm	
tamisage ultrasons % pondéral mesuré	47,7			52,3
élutriation % pondéral mesuré	50,6			49,4
	4,9	24,1	21,6	

Tabl. 5 - Pourcentages pondéraux des fractions inférieures à 36 µm (fraction < 36 µm : 100 %).

d) Granulochimie du sol S4

L'analyse granulochimique a pour but de déterminer la répartition des éléments chimiques, et en particulier des contaminants, en fonction de la taille des particules du sol. Il est alors possible d'évaluer si le sol présente une ségrégation des polluants et, par exemple, si les contaminants sont contenus majoritairement dans les fractions fines du sol.

Pour cette détermination, des échantillons des fractions granulométriques obtenues précédemment, lors des travaux décrits ci-dessus, ont fait l'objet d'analyses multi-élémentaires par ICP/AES. Les teneurs correspondantes ont été reportées dans les tableau 6 et 7 et, pondérées par la fraction pondérale de sol que représente chaque tranche granulométrique, permettent de calculer :

- la teneur globale calculée du sol (ligne « total recalculé » des tableaux), reconstituée à partir de l'analyse chimique de ses fractions ;
- la répartition des éléments dans les différentes fractions granulométriques, (colonne « distribution % »).

La teneur globale analysée du sol S4, déterminée précédemment (cf. § b) Analyse chimique globale page 34) est rappelée dans ces tableaux afin de pouvoir être comparée à la teneur reconstituée. La similitude entre les valeurs mesurées et calculées permet de valider la qualité de l'analyse de chaque fraction ainsi que l'homogénéité entre les prélèvements ayant servi à l'analyse du sol total et à la séparation granulométrique.

Pour aider à interpréter ces résultats granulochimiques, la concentration de chaque élément chimique dans une tranche granulométrique par rapport à la concentration dans le sol total est calculée : c'est le « *facteur d'enrichissement* ». Si le facteur d'enrichissement est supérieur à 1, cela traduit que la tranche considérée est plus riche par rapport à l'ensemble du sol. Un facteur inférieur à 1 traduit, au contraire, une tranche plus pauvre. Ce facteur permet de comparer la répartition granulométrique des différents éléments indépendamment de leur teneur absolue, ce qui est important pour préciser les éventuelles similitudes de localisation des contaminants au sein du sol, et donc les corrélations potentielles.

Les facteurs d'enrichissement des principaux éléments majeurs pour les différentes tranches granulométriques du sol S4 sont présentés sur la figure 3.

Les éléments majeurs, à l'exception de Si, montrent tous un enrichissement dans les fractions grossières (> 500 µm). Pour les éléments Al, K, Ti, cet enrichissement est environ le même pour les deux fractions. Le fer et le manganèse, eux, sont particulièrement enrichis (× 3,5) dans la fraction > 1,25 mm. Enfin, le facteur d'enrichissement de la perte de poids à 450 °C, qui traduit indirectement la matière organique, est significativement plus fort pour la fraction +500 µm -1,25 mm.

Fractions	Pourcentage pondéral %	SiO2 %	distribution%	Al2O3 %	distribution%	Fe2O3 %	distribution%
< 36µm	46.9	67.5	44.6	9.6	52.3	4.2	48.9
36 - 63 µm	15.6	82.4	18.1	5.4	9.8	1.2	4.6
63 - 80 µm	12.1	82.7	14.1	4.7	6.6	1.4	4.2
80 - 200 µm	10.3	81.0	11.8	4.3	5.1	1.6	4.1
200 - 500 µm	3.6	69.7	3.5	8.6	3.6	3.0	2.7
500µm - 1,25 mm	2.1	43.9	1.3	17.7	4.3	6.3	3.3
> 1,25 mm	9.4	49.3	6.5	16.7	18.2	13.8	32.2
S4, total recalculé	100.0	70.9	100.0	8.6	100.0	4.0	100.0
S4, total mesuré		71.3		8.9		3.8	

Fractions	Pourcentage pondéral %	CaO %	distribution%	P2O5 ppm	distribution%	PP %	distribution%
< 36µm	46.9	2.4	62.4	2468	61.6	7.5	52.4
36 - 63 µm	15.6	1.0	8.6	735	6.1	2.8	6.5
63 - 80 µm	12.1	1.0	6.7	896	5.8	3.3	5.9
80 - 200 µm	10.3	1.0	5.7	1565	8.6	5.6	8.6
200 - 500 µm	3.6	1.4	2.8	2102	4.0	11.0	5.9
500µm - 1,25 mm	2.1	2.0	2.3	2612	2.9	19.6	6.1
> 1,25 mm	9.4	2.2	11.5	2186	10.9	10.4	14.6
S4, total recalculé	100.0	1.8	100.0	1878	100.0	6.7	100.0
S4, total mesuré		1.5		1921		7.0	

Fractions	Pourcentage pondéral %	K2O %	distribution%	MnO %	distribution%	TiO2 %	distribution%
< 36µm	46.9	2.3	51.2	0.06	44.6	0.93	61.7
36 - 63 µm	15.6	1.8	13.3	0.02	4.9	0.60	13.2
63 - 80 µm	12.1	1.6	9.2	0.02	3.8	0.44	7.5
80 - 200 µm	10.3	1.4	6.8	0.03	4.9	0.23	3.4
200 - 500 µm	3.6	1.7	2.9	0.06	3.4	0.33	1.7
500µm - 1,25 mm	2.1	3.2	3.2	0.12	4.0	0.70	2.1
> 1,25 mm	9.4	3.0	13.4	0.23	34.3	0.78	10.4
S4, total recalculé	100.0	2.1	100.0	0.06	100.0	0.71	100.0
S4, total mesuré		2.2		0.06		0.70	

Tabl. 6 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S4. Éléments majeurs.
En grisé : valeur inférieure à la limite de dosabilité et distribution estimée à partir de la valeur limite.

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cr ppm	distribution%	Co ppm	distribution%	Ni ppm	distribution%
< 36µm	46.9	105	56.3	16	55.0	32	52.1
36 - 63 µm	15.6	75	13.4	6	6.9	16	8.7
63 - 80 µm	12.1	56	7.8	6	5.3	13	5.5
80 - 200 µm	10.3	43	5.1	9	6.8	15	5.4
200 - 500 µm	3.6	66	2.7	16	4.2	33	4.1
500µm - 1,25 mm	2.1	117	2.8	30	4.6	60	4.4
> 1,25 mm	9.4	111	11.9	25	17.2	61	19.9
S4, total recalculé	100.0	87	100.0	14	100.0	29	100.0
S4, total mesuré		90		14		30	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cu ppm	distribution%	Zn ppm	distribution%	As ppm	distribution%
< 36µm	46.9	94	62.8	2817	77.4	59	60.7
36 - 63 µm	15.6	35	7.8	626	5.7	26	8.9
63 - 80 µm	12.1	47	8.1	736	5.2	30	8.0
80 - 200 µm	10.3	60	8.8	677	4.1	31	7.0
200 - 500 µm	3.6	66	3.4	765	1.6	41	3.2
500µm - 1,25 mm	2.1	96	2.9	1168	1.4	63	2.9
> 1,25 mm	9.4	47	6.3	818	4.5	45	9.3
S4, total recalculé	100.0	70	100.0	1707	100.0	46	100.0
S4, total mesuré		63		1682		44	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cd ppm	distribution%	Sn ppm	distribution%	Pb ppm	distribution%
< 36µm	46.9	36	76.6	13	-	1612	73.6
36 - 63 µm	15.6	5	3.5	< 10	-	384	5.8
63 - 80 µm	12.1	7	3.8	< 10	-	499	5.9
80 - 200 µm	10.3	10	4.7	< 10	-	691	6.9
200 - 500 µm	3.6	16	2.6	< 10	-	881	3.1
500µm - 1,25 mm	2.1	25	2.4	11	-	1107	2.3
> 1,25 mm	9.4	15	6.4	< 10	-	257	2.4
S4, total recalculé	100.0	22	100.0	-	-	1027	100.0
S4, total mesuré		21		< 10		1014	

Tabl. 7 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S4. Métaux.

Les éléments majeurs sont peu ou pas enrichis dans la fraction fine (< 36 µm). C'est le cas du fer et du manganèse qui sont particulièrement enrichis dans la fraction granulométrique la plus grossière au contraire des descriptions courantes de la littérature où ces éléments sont particulièrement enrichis dans la fraction fine.

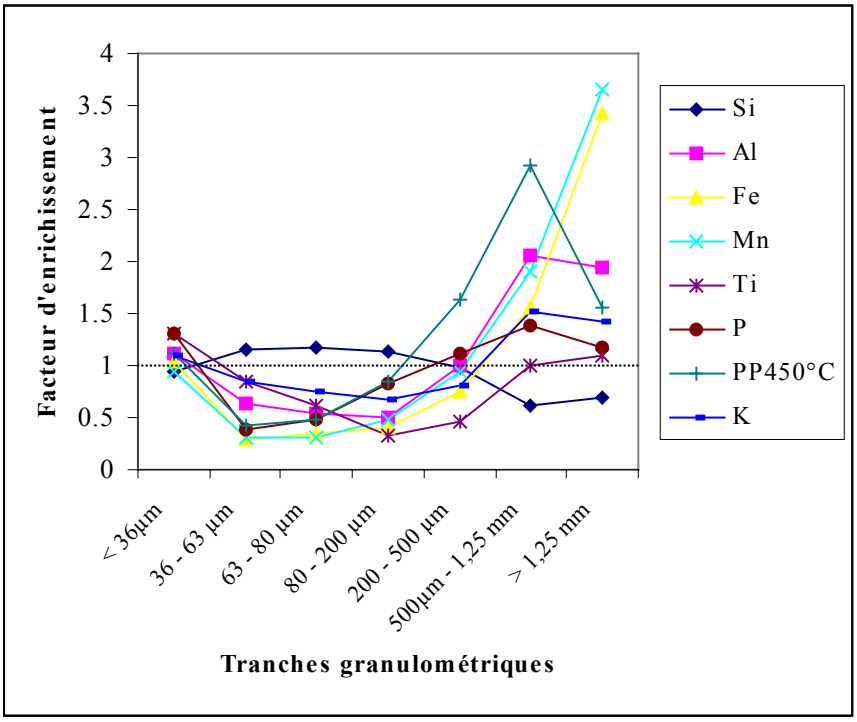


Fig. 3 - Facteurs d'enrichissement des éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques.

Les facteurs d'enrichissement des métaux et métalloïdes (fig. 4) selon les différentes fractions granulométriques montrent que les métaux présentent tous un enrichissement dans la fraction fine (< 36 µm) et dans la fraction de granulométrie 0,5-1,25 mm ; à l'exception du Zn, qui est plus présent dans cette fraction relativement aux autres fractions qui l'encadrent, mais qui est appauvri par rapport à l'ensemble du sol.

Trois groupes de métaux semblent se distinguer :

- Pb, Cd, Zn sont particulièrement enrichis dans la fraction inférieure à 36 µm (facteur d'enrichissement ≈ 1,7) ;
- Cr, Co, Ni sont particulièrement enrichis dans les fractions supérieures à 500 µm ;
- As et Cu sont intermédiaires entre les deux groupes précités ;

L'enrichissement systématique des métaux dans la fraction 0,5-1,25 mm est à mettre en perspective avec celui de la matière organique, un rôle de celle-ci dans le piégeage de métaux étant possible.

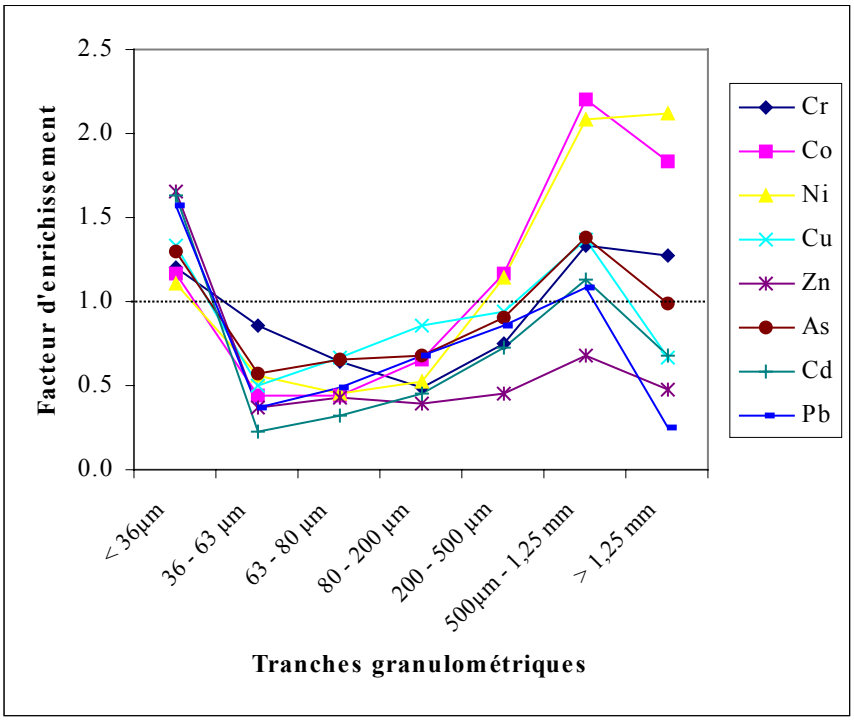


Fig. 4 - Facteurs d'enrichissement des métaux et métalloïdes en fonction des tranches granulométriques.

En terme de distribution[1] (fig. 5), ces distinctions se maintiennent, en particulier pour le groupe Pb, Cd, Zn particulièrement enrichi dans la fraction la plus représentée : la fraction inférieure à 36 µm qui constitue près de 47 % du sol S4 et contient plus de 75 % des métaux tels que Pb, Zn, Cd ; elle contient entre 52-56 % des métaux Cr, Co, Ni et 60-63 % pour As, Cu.

En conclusion, comme la fraction fine (< 36 µm) contient près de 70 % des principaux métaux et représente près de la moitié du sol S4, il apparaît indispensable, pour évaluer les potentialités des techniques de tris granulométriques, de préciser la distribution des métaux au sein de cette tranche. Une recherche des phases qui contribuent à ces teneurs élevées sera réalisée à cette occasion.

[1] La distribution (exprimée en %) d'un élément chimique donné au sein d'un sol est obtenue en multipliant la concentration de cet élément (exprimée en % ou ppm) par la contribution massique de la tranche à l'ensemble du sol (exprimée en %). Une représentation de la distribution pondérale en fonction des tranches granulométriques permet de visualiser les tranches qui contiennent le plus d'un polluant donné et donc d'évaluer si une séparation simple (dans cet exemple, de type granulométrique) pourrait permettre d'isoler une proportion significative du polluant contenu dans le sol.

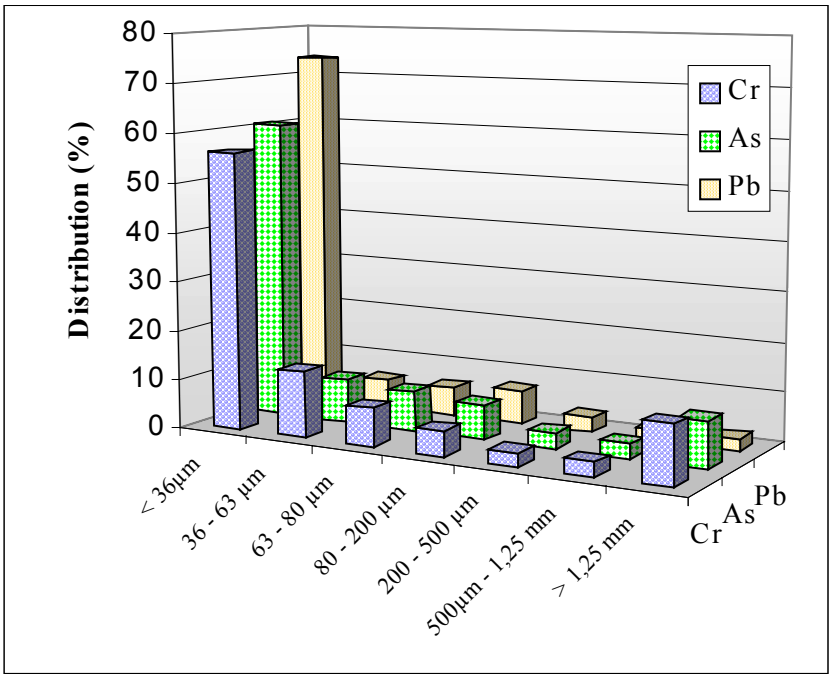


Fig. 5 - Distribution des éléments Cr, As, Pb au sein du sol S4.

• Caractérisation de la fraction fine (< 36 µm) du sol S4

Les analyses des fractions, présentées dans le tableau 8, et les facteurs d'enrichissement des éléments majeurs et traces (fig. 6 et 7) montrent que les teneurs des métaux évoluent selon deux groupes :

- les éléments (As, Cr, Co, Pb) dont la teneur augmente avec la finesse du sol ;
- les éléments (Ni, Cu) dont la teneur la plus élevée est relevée dans la fraction 2-7,5 µm. Le zinc est inclus à ce groupe en raison de la faible différence de teneur entre cette fraction et la fraction < 2 µm.

Les teneurs des métaux dans les sols et les sédiments sont contrôlées :

- d'une part par l'augmentation de la surface spécifique qui accompagne la finesse des grains et qui, à minéralogie équivalente, favorisera les mécanismes de sorption dans les fractions les plus fines ;
- et d'autre part, par la nature minéralogique des phases présentes ; soit parce que certaines phases sont plus susceptibles de fixer des éléments (plus de sites de sorption disponibles), soit que certaines phases contiennent des métaux dans leur structure. Dans ce dernier cas, à minéralogie équivalente, les teneurs seraient les mêmes indépendamment de la fraction granulométrique.

Fractions	Pourcentage pondéral %	SiO2 %	distribution%	Al2O3 %	distribution%	Fe2O3 %	distribution%
< 2µm	4.9	48.6	3.6	14.3	8.4	7.7	10.7
2 - 7,5 µm	24.1	36.6	13.4	12.2	35.5	6.8	46.9
7,5 - 15 µm	21.6	63.8	21.0	7.8	20.4	3.2	19.8
15 - 36 µm	49.4	82.7	62.0	6	35.7	1.6	22.6
S4 < 36µm, recalculé	100.0	65.8	100.0	8.3	100.0	3.5	100.0
S4 < 36µm, mesuré		67.5		9.6		4.2	

Fractions	Pourcentage pondéral %	CaO %	distribution%	P2O5 ppm	distribution%	PP %	distribution%
< 2µm	4.9	3.9	5.3	5145	10.1	-	-
2 - 7,5 µm	24.1	8.3	56.3	3853	37.6	15.65	-
7,5 - 15 µm	21.6	3.8	23.1	3428	30.0	10.45	-
15 - 36 µm	49.4	1.1	15.3	1114	22.3	3.16	-
S4 < 36µm, recalculé	100.0	3.6	100.0	2471	100.0	7.6	100.0
S4 < 36µm, mesuré		2.4		2468		7.5	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cr ppm	distribution%	Co ppm	distribution%	Ni ppm	distribution%
< 2µm	4.9	127	6.9	27	10.2	59	8.7
2 - 7,5 µm	24.1	113	30.6	21	39.4	70	51.1
7,5 - 15 µm	21.6	75	18.2	14	23.6	27	17.7
15 - 36 µm	49.4	80	44.3	7	26.9	15	22.4
S4 < 36µm, recalculé	100.0	89	100.0	13	100.0	33	100.0
S4 < 36µm, mesuré		105		16		32	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cu ppm	distribution%	Zn ppm	distribution%	As ppm	distribution%
< 2µm	4.9	207	6.4	5791	11.0	99	9.3
2 - 7,5 µm	24.1	368	55.9	5507	51.9	64	29.6
7,5 - 15 µm	21.6	133	18.1	2404	20.3	58	24.1
15 - 36 µm	49.4	63	19.6	864	16.7	39	37.0
S4 < 36µm, recalculé	100.0	159	100.0	2557	100.0	52	100.0
S4 < 36µm, mesuré		94		2817		59	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cd ppm	distribution%	Sn ppm	distribution%	Pb ppm	distribution%
< 2µm	4.9	60	10.6	20	8.2	3806	11.8
2 - 7,5 µm	24.1	41	35.8	16	32.3	2560	39.2
7,5 - 15 µm	21.6	50	39.2	10	18.1	2271	31.2
15 - 36 µm	49.4	8	14.3	10	41.4	569	17.8
S4 < 36µm, recalculé	100.0	28	100.0	12	100.0	1575	100.0
S4 < 36µm, mesuré		36		13		1612	

Tabl. 8 - Analyse granulochimique de la fraction fine (< 36 µm) du sol S4.

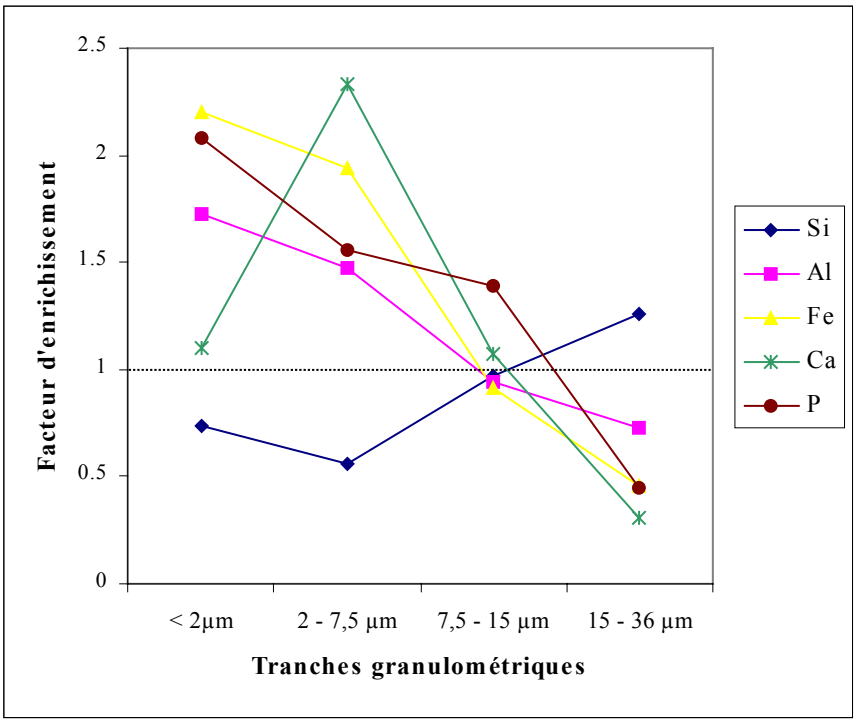


Fig. 6 - Facteurs d'enrichissement des éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques.

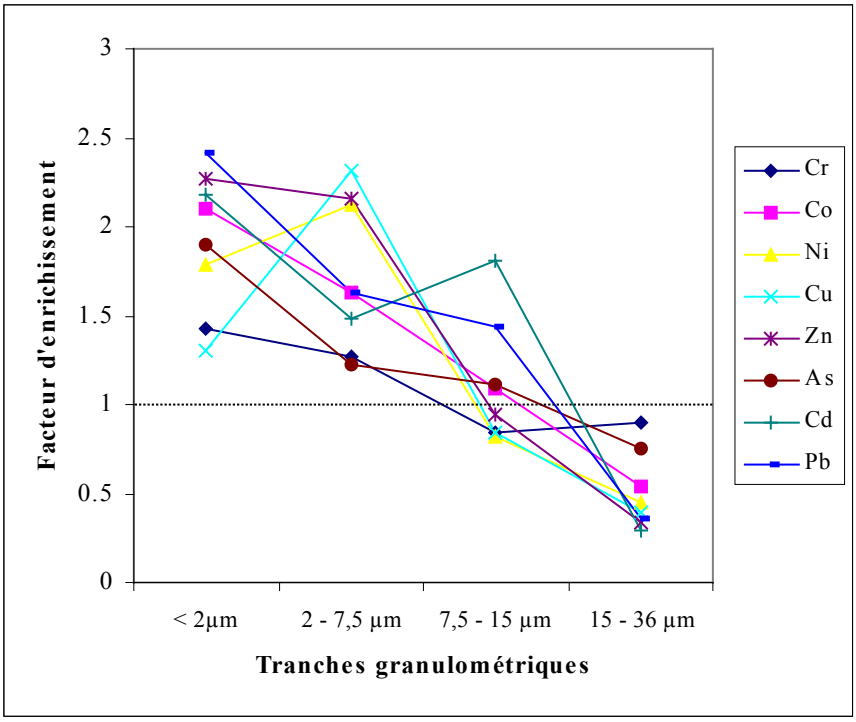


Fig. 7 - Facteurs d'enrichissement des éléments traces en fonction des tranches granulométriques.

Ainsi le premier groupe d'éléments peut-il relever principalement du premier mécanisme ; pour le deuxième groupe d'éléments, la contribution de phases spécifiques dans la fraction 2-7,5 µm est incontestable.

En terme de distribution (fig. 8), la fraction 2-7,5 µm est significativement plus représentée que la fraction < 2 µm et elle contient ainsi à elle seule entre 31 et 56 % des métaux présents dans la fraction < 36 µm. La fraction 0-15 µm qui constitue 50 % de la fraction < 36 µm contient plus de 80 % des métaux Cu, Zn, Pb, Cd et environ 60 % de l'arsenic.

Ainsi, 24 % du sol (la fraction 0-15 µm) contient environ 60 % des métaux Cu, Zn, Pb, Cd et 35 % de l'arsenic.

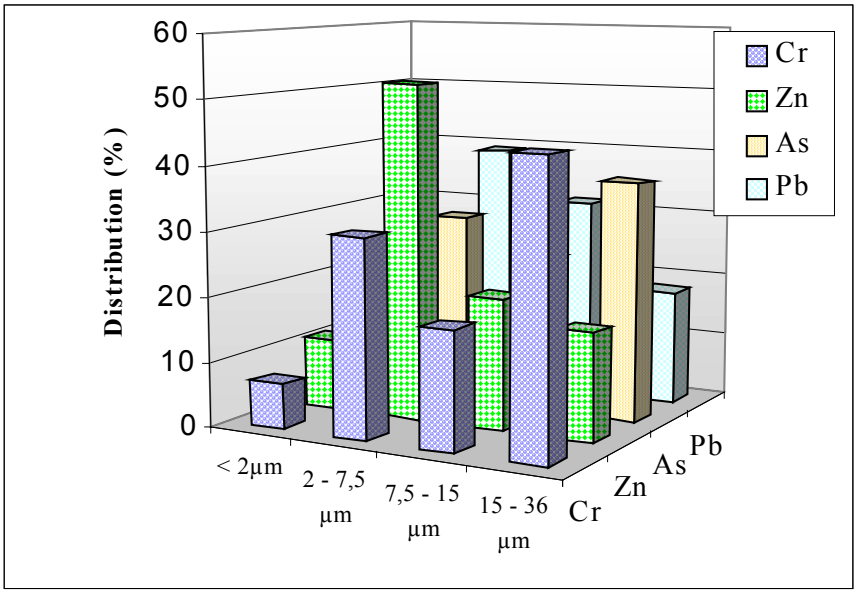


Fig. 8 - Distribution des éléments Cr, Zn, As et Pb au sein de la fraction fine du sol S4.

e) Caractérisation physique par tri densimétrique ou magnétique

• Protocole général

Après la séparation granulométrique (qui a permis la granulochimie présentée précédemment), le tri des particules en fonction de leur densité puis de leur propriété magnétique a été effectué sur les fractions de granulométrie supérieure à 36 µm. **Cette étape de tri permet de regrouper les particules par classes de caractéristiques physiques communes, facilitant ainsi leur identification.** Les sous-fractions ainsi obtenues peuvent ainsi faire l'objet d'observation à la loupe binoculaire avec complément d'observation et d'analyses qualitatives ponctuelles au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur EDS (Energy Dispersive

Spectrum). Certaines de ces sous-fractions sont analysées afin d'établir un bilan de la contribution des phases identifiées aux teneurs en métaux dans le sol.

La fraction inférieure à 36 µm, bien que représentant une forte proportion du sol S4 (47 % pondéral environ) est trop fine pour faire l'objet des étapes de tris densimétriques et magnétiques. Elle pourra néanmoins faire l'objet d'observation au MEB comme cela sera décrit ultérieurement.

La fraction de granulométrie supérieure à 1,25 mm, très hétérogène d'un point de vue granulométrique et contenant peu de métaux, n'a pas fait l'objet de tris complémentaires.

• Principe du tri densimétrique : avantages/limites – nature des phases séparées

Le tri densimétrique est effectué au moyen de liquides organiques lourds (ou liqueurs denses). Les particules sont mélangées à l'un de ces liquides. Celles qui sont plus légères que lui vont flotter alors que celles qui sont plus denses vont couler. Le tri par liqueur dense est indépendant de la granulométrie des particules mais, en dessous d'une certaine finesse de grains, qui se situe vers 40 µm environ, la viscosité de la liqueur rend la séparation difficile et donc moins précise. En effet pour les fines, les forces liées à la surface (et donc la résistance au déplacement dans le liquide) deviennent prépondérantes par rapport aux forces liées au volume de la particule (notamment le poids), d'où des déplacements des particules très lents et sensibles à la moindre turbulence (courants de convection, etc.) du liquide dense.

Dans le cadre de l'étude du sol S4, une coupure densimétrique au bromoforme ($CHBr_3$, densité = 2,89) a été réalisée. Ce tri permet de concentrer les phases de densité supérieure à 2,89 en les séparant des principales phases communes d'un sol comme le quartz (d = 2,65), les feldspaths (d = 2,56-2,76), la calcite (d = 2,71), les argiles (d = 2-2,8) ainsi que la matière organique.

Les **phases denses** (de densité supérieure à 2,9) peuvent être des phases minérales naturelles constituées d'éléments chimiques lourds, ou simplement, à composition chimique équivalente, de plus grand compactage atomique (cas de l'aragonite $CaCO_3$ de densité égale à 2,94 alors que la densité de la calcite $CaCO_3$ est égale à 2,71). Les phases naturelles denses susceptibles d'être trouvées dans un sol sont des minéraux de la famille des sulfures, des phosphates, des oxydes, des silicates souvent ferrifères issus du métamorphisme ou du magmatisme basique. Certaines phases naturelles peuvent contenir d'assez forte proportion de métaux comme par exemple Pb et Zn dans la galène (PbS) et la blende (ZnS) ou Cr dans chromite ($FeCr_2O_4$). Mais, en général, ces phases naturelles sont présentes en faible proportion dans un sol et la plus grosse proportion des phases denses sont d'origine anthropique. Il s'agit fréquemment de fragments de laitiers[2] contenant des éléments chimiques lourds, de débris métalliques ou d'alliages.

[2] laitier : co-produit de la métallurgie constitué, dans le cas de la métallurgie des non-ferreux, par les « résidus » oxydes de la gangue minérale. De chimie majoritairement contrôlée par SiO_2, FeO (ou Fe_2O_3), CaO, Al_2O_3, MgO, constitué essentiellement d'une phase vitreuse et d'une proportion plus ou moins grande de phases cristallisées

Les métaux peuvent être présents dans toutes ces phases denses :

- dans les verres et laitiers, où les métaux peuvent être présents dans différents environnements tels que :
  - · la phase vitreuse : verre au plomb, à zinc, à arsenic…,
  - · des billes de métal ou de sulfures métalliques (mattes) ; des exemples ont été décrits dans les laitiers anciens (Mahé Le Carlier, 1997) et les vitrifiats de déchets (Clozel et Legendre, 1995),
  - · de phases minérales qui ont cristallisé dans le laitier (exemple : spinelle à Zn, Cr ; mélilite à Zn…) ;
- dans les alliages où les métaux peuvent être des constituants majeurs (exemple des produits de soudure à l'étain ou au plomb…).

• Principe du tri magnétique : avantages /limites – nature des phases séparées

Ces techniques de tri réalisent une séparation en appliquant aux particules une force magnétique qui est fonction du volume et de la susceptibilité magnétique de chaque particule. Cette force est proportionnelle au produit de l'intensité du champ magnétique et du gradient de ce champ. Ainsi l'efficacité d'une séparation magnétique dépendra-t-elle de la nature de la particule et du type de séparateur magnétique utilisé.

En raison de l'influence du volume sur la force magnétique appliquée, il est préférable d'utiliser cette méthode sur des fractions présentant des fuseaux granulométriques resserrés, plutôt que sur un échantillon brut présentant un large spectre granulométrique. Cela permet d'adapter les conditions opératoires des équipements à la taille des particules et ainsi de garantir la qualité de la séparation. Toutefois, pour les fractions fines (< 40 µm), la séparation devient généralement peu efficace : il y a prédominance de l'entraînement, lié à la surface des particules, par rapport aux forces magnétiques, liées au volume de celles-ci.

Dans le cadre de l'étude du sol S4, deux aimants ont été utilisés successivement pour les séparations magnétiques en laboratoire : un barreau aimanté pour séparer la fraction dite « ferromagnétique (FM) » et un aimant permanent aux terres rares séparant la fraction dite « peu magnétique (PM) ». La fraction des particules n'ayant pas été séparée par le passage successif de ces deux aimants est dite « non magnétique (NM) ». La coupure magnétique ainsi effectuée permet de séparer les phases ferro et ferrimagnétiques ainsi que certaines phases paramagnétiques.

Les **phases susceptibles d'être séparées lors du tri magnétique** sont d'origines naturelle et/ou anthropique. Elles se caractérisent toutes par la présence et la concentration d'un des cinq principaux éléments à forte susceptibilité magnétique qui sont Fe, Mn, Co, Ni, Cr.

Les phases magnétiques naturelles susceptibles d'être trouvées dans un sol, sont des minéraux de la famille des oxydes et hydroxydes de fer et manganèse (hématite,

birnassite, chromite, magnétite…) ou des silicates ferrifères. À l'exception des oxyhydroxydes Fe-Mn, ces phases magnétiques naturelles sont généralement peu représentées.

Les phases magnétiques d'origine anthropique fréquemment rencontrées sont :

- les alliages de type acier (les alliages tels que le laiton - Cu, Zn- ou le bronze - Cu, Sn, Pb, Zn - ne seront pas séparés). Ces alliages contiennent souvent des proportions importantes de Ni, Co et Cr ;
- les laitiers et scories riches en fer ;
- les fragments de fer métalliques plus ou moins oxydés.

Ces principales phases anthropiques peuvent, à priori, également être séparées lors d'un tri densimétrique. L'expérience montre que la séparation magnétique est plus efficace à séparer ce type de phases ; en particulier, la séparation magnétique permet d'extraire des scories que leur porosité élevée rend inapte à la séparation densimétrique.

À la différence de la séparation densimétrique où les métaux lourds « contribuaient » à leur concentration, les métaux comme Pb, Zn, As, Cd, Cu… sont concentrés par la séparation magnétique lorsqu'ils sont présents dans des phases contenant Fe, Mn, Co, Ni, Cr.

• Résultats

La contribution pondérale des phases magnétiques est plus forte que celle des phases denses (tabl. 9). Pour les tranches granulométriques inférieures à 80 µm, la seule séparation efficace est la séparation densimétrique.

On observe une diminution du pourcentage pondéral des fractions extraites que ce soit par densité ou magnétisme, des tranches grossières vers les fines. Seules les trois fractions grenues (80-200 µm, 200-500 µm et 500-1 250 µm) permettent une séparation suffisamment significative pour que les produits obtenus soient représentatifs. C'est donc sur les matériaux correspondant à ces trois tranches qu'une analyse chimique par ICP a été effectuée. Ces informations permettent ensuite de calculer la répartition des majeurs et métaux au cours des séparations, et dont les résultats sont présentés dans le tableau 10.

Ce tableau montre que, si le pourcentage pondéral des produits séparés (produits denses ou magnétiques) diminue fortement avec la granulométrie (de la tranche 500-1 250 µm à la tranche 80-200 µm), la répartition des métaux ne suit pas cette tendance (décroissance moins marquée, voire parfois augmentation). En effet, ces produits fins sont en contrepartie globalement plus riches en métaux. C'est particulièrement le cas pour la séparation densimétrique.

A	denses (%) d > 2,9	légères (%) d < 2,9	denses % / total S4
36-63 µm	0.05	99.95	0.01
63-80µm	0.14	99.86	0.02
80-200µm	0.75	99.25	0.08
200-500µm	1.68	98.32	0.06
500-1250µm	3.42	96.58	0.07
			0.23

B	magnétique (%) (FM + PM)	non magnétique (%)	magnétique % / total S4
36-63 µm	0.00	100.00	0.00
63-80µm	0.00	100.00	0.00
80-200µm	2.33	97.67	0.23
200-500µm	10.00	90.00	0.36
500-1250µm	19.00	81.00	0.40
			0.99

Tabl. 9 - Pourcentage de particules denses (partie A) et de particules magnétiques (partie B) des tranches granulométriques (> 36 µm) et relativement au sol total.

	Pourcentage pondéral %	Si distribution %	Al distribution %	Fe distribution %	Ca distribution %	P distribution %	PP 450°C distribution %	Cr distribution %	Co distribution %	Ni distribution %	Cu distribution %	Zn distribution %	Cd distribution %	As distribution %	Pb distribution %
80-200µm, dense	0.6	0.1	1.0	19.8	3.6	6.2	0.5	22.8	9.3	9.5	11.2	16.0	6.6	6.4	3.2
80-200µm, léger	99.3	99.9	99.0	80.2	96.4	93.8	99.5	77.2	90.7	90.5	88.8	84.0	93.4	93.6	96.8
200-500µm, dense	1.5	0.3	0.9	29.8	5.6	10.1	2.1	4.4	8.5	12.2	6.4	14.8	10.0	11.7	10.3
200-500µm, léger	98.5	99.7	99.1	70.2	94.4	89.9	97.9	95.6	91.5	87.8	93.6	85.2	90.0	88.3	89.7
0.5-1.25mm, dense	3.1	1.2	1.0	29.2	6.0	9.5	1.4	3.3	6.8	7.3	7.8	23.4	13.3	14.8	11.1
0.5-1.25mm, léger	96.9	98.8	99.0	70.8	94.0	90.5	98.6	96.7	93.2	92.7	92.2	76.6	86.7	85.2	88.9

	Pourcentage pondéral %	Si distribution %	Al distribution %	Fe distribution %	Ca distribution %	P distribution %	PP 450°C distribution %	Cr distribution %	Co distribution %	Ni distribution %	Cu distribution %	Zn distribution %	Cd distribution %	As distribution %	Pb distribution %
80-200µm, magnétique	2.3	1.1	6.2	29.3	7.4	13.1	4.7	31.8	22.9	19.1	21.4	24.0	15.3	11.6	10.3
80-200µm, non magnétique	97.5	98.9	93.8	70.7	92.6	86.9	95.3	68.2	77.1	80.9	78.6	76.0	84.7	88.4	89.7
200-500µm, magnétique	10.2	6.1	23.8	49.8	19.1	28.6	11.3	24.6	36.8	40.1	34.1	32.0	26.6	21.1	28.2
200-500µm, non magnétique	89.8	93.9	76.2	50.2	80.9	71.4	88.7	75.4	63.2	59.9	65.9	68.0	73.4	78.9	71.8
0.5-1.25mm, magnétique	19.4	20.0	22.2	45.4	21.1	30.8	8.9	22.3	25.6	32.5	31.1	37.2	24.2	23.4	24.7
0.5-1.25mm, non magnétique	80.6	80.0	77.8	54.6	78.9	69.2	91.1	77.7	74.4	67.5	68.9	62.8	75.8	76.6	75.3

Tabl. 10 - Distribution des métaux, pour les trois fractions grenues, selon que la séparation est magnétique ou densimétrique.

La fraction 0,5-1,25 mm contient la plus forte proportion de phases denses ou magnétiques (présence de scories) mais la proportion de métaux contenus est faible. Parmi les phases légères qui peuvent contribuer aux teneurs de métaux, la matière organique semble être un bon candidat potentiel.

En terme de bilan de distribution des métaux, la séparation magnétique, en prélevant également les scories « légères » assure une meilleure récupération des métaux au détriment du rendement (distribution/pourcentage pondéral) de la séparation.

f) Analyses minéralogiques

L'analyse minéralogique a pour objectif d'identifier les principales phases composant le sol et si possible, celles qui sont porteuses des polluants métalliques. Dans le cas présent, l'analyse minéralogique fait appel à différentes techniques complémentaires qui sont :

- la diffractométrie des rayons X qui permet de mettre en évidence les phases minérales cristallisées présentes à hauteur de quelques pour-cent ;
- des étapes de tris et d'observation des particules, par séparation densimétrique et magnétique qui permettent de regrouper les phases par classes de caractéristiques physiques communes, facilitant ainsi leur identification. C'est, aussi et surtout en couplant les observations et déterminations minérales avec l'étude des pourcentages pondéraux des phases ainsi séparées et de leurs analyses chimiques, qu'une première évaluation des tris physiques est réalisée.

- **Les principales phases constituantes du sol S4 telles que déterminées par diffraction des rayons X**

Principe et protocole

La diffractométrie des rayons X permet de mettre en évidence les phases minérales cristallisées présentes à hauteur d'au minimum quelques pour-cent. Ainsi, l'existence de scories, essentiellement vitreuses ou d'oxyhydroxydes mal cristallisés et/ou celle de phases présentes à de faibles pourcentages ne seront pas détectées.

Résultats

Trois fractions issues du tamisage ont été étudiées :

- la fraction inférieure à 36 µm en raison de sa représentativité massique (et également en terme de distribution des métaux) ;
- la fraction 80-200 µm, car elle constitue une fraction intermédiaire du sol ;
- la fraction 500 µm-1,25 mm qui est enrichie en métaux.

Les **principales phases minérales cristallisées** présentes sont des constituants classiques d'un sol. Il s'agit du quartz, de feldspaths (plagioclases et orthose), de micas plus ou moins altérés en illite, d'un peu de calcite et d'argiles (smectite, kaolinite) probablement restées collées aux particules des fractions grossières.

Quelques phases mineures sont à signaler :

- la présence de pyrite en très petite quantité (à limite de la détection) dans la fraction < 36 µm ;
- la présence, dans la fraction 500 µm-1,25 mm de :
  - · mullite, phase aluminosilicatée de haute température, artificielle dans ce contexte et fréquente dans les céramiques. Il est intéressant de noter que cette phase cristallisée est généralement générée dans des conditions favorables également à l'élaboration de phases amorphes,
  - · apatite, phosphate de calcium, également présente en très faible quantité.

Enfin, les diagrammes de diffraction des rayons X des fractions < 36 µm et 500 µm-1,25 mm montrent un fond continu élevé qui traduit **la présence d'amorphes** (verre ou matière organique).

Ces observations permettent, pour partie, d'interpréter **les variations de composition chimique**, donc de la proportion des principaux constituants, en fonction de la taille des particules du sol (fig. 9).

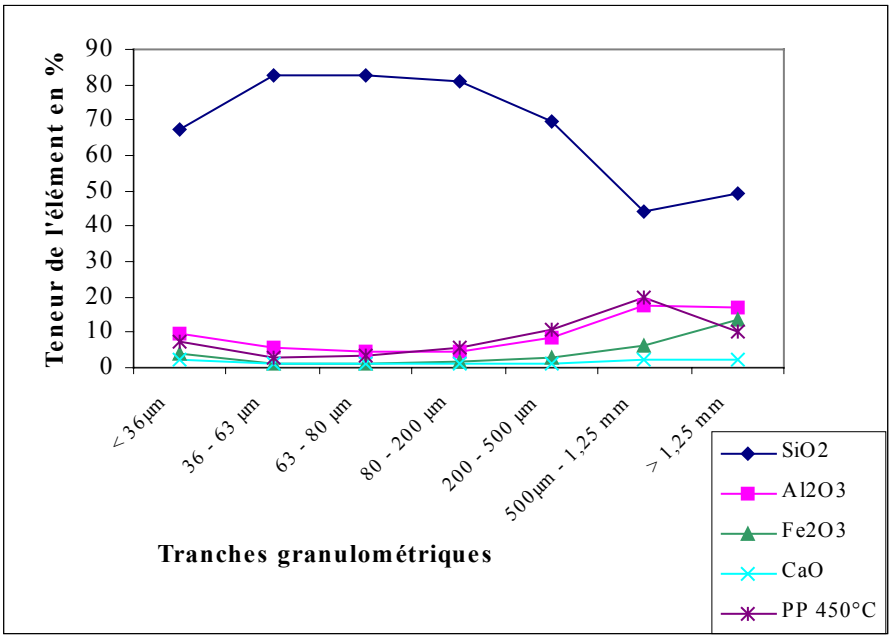


Fig. 9 - Teneur (%) en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO et perte de poids à 450 °C en fonction des différentes tranches granulométriques du sol S4.

Les tranches de granulométrie comprises entre 36 et 200 µm sont essentiellement constituées de quartz. La proportion de matière organique (débris végétaux) croît avec la taille des particules.

Dans la fraction fine (< 36 µm), la teneur en quartz diminue logiquement au profit des argiles (légère augmentation des teneurs en Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO) et d'oxyhydroxydes de fer. La perte de poids dans cette fraction fine traduit pour partie la présence d'argiles (tout début de deshydroxylation de la kaolinite), mais surtout la présence d'une matière organique fine.

Dans les tranches supérieures à 200 µm, l'évolution des compositions chimiques traduit un mélange en proportions diverses :

- d'une fraction minérale représentée par SiO_2 essentiellement (quartz, feldspaths, mullite) ;
- de la matière organique, représentée par la PP à 450 °C ;
- d'une fraction, non cristallisée, de phases riches qui se distinguent par leurs teneurs élevées en Fe_2O_3 et Al_2O_3 ; ces dernières étant particulièrement présentes dans les plus grosses particules. Il s'agit très probablement de fragments de briques.

• Analyses minéralogiques des différentes fractions obtenues par les tris physiques

L'observation à la loupe binoculaire des fractions denses et magnétiques, couplée aux analyses chimiques de certaines de ces fractions permet de mieux comprendre la contribution des phases anthropiques à la pollution des fractions grossières du sol S4. Le détail des observations des différents produits est présenté en annexe 2.

Pour certaines sous-fractions ou types de particules, des compléments d'observation et d'analyses qualitatives ponctuelles au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrum) ont été effectuées. Elles ont pour objectif, en particulier, de vérifier la présence de contaminants dans les particules observées. L'ensemble de ces observations est détaillé en annexe 3. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images contrastées en fonction de la masse atomique des éléments qui constituent les phases minérales (plus les éléments sont lourds, plus l'image est claire) et de faire des analyses qualitatives sur de très faibles volumes (quelques μm^3) à l'aide du détecteur EDS. La limite de détection, fonction de l'élément, est d'environ 5 000 mg/kg. Le MEB permet ainsi d'identifier les métaux lorsqu'ils constituent un élément majeur des minéraux ou lorsqu'ils sont présents en substitution, coprécipités ou sorbés à des teneurs significatives.

Résultats

Les fractions denses sont essentiellement constituées d'esquilles métalliques plus ou moins oxydées (cf. ex. : fig. 10), d'oxyhydroxydes de fer, de verre ambré ou scories de teinte claire ; ainsi que de minéraux lourds (apatite, pyrite). La proportion des phases naturelles relativement aux phases anthropiques augmente avec la finesse de la granulométrie (NB : observation réalisée jusqu'à 36 µm).

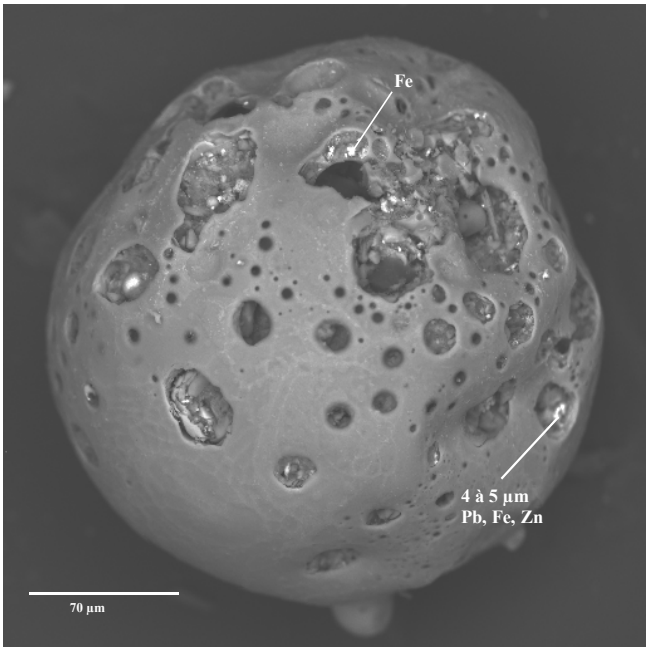


Fig. 10 - Photo MEB, électrons secondaires. Grandissement ×300. Sphère noire magnétique à inclusions métalliques.

Une partie des particules de verre observées dans le sol S4 contient du plomb, soit sous forme d'inclusions, soit sous forme diffuse et, moins fréquemment, du zinc ou du cuivre. La figure 11 présente l'exemple d'une de ces particules, en photographie MEB. La présence de plomb dans la partie droite de cette particule mixte est attestée par une analyse ponctuelle par EDS, dont le spectre est présenté figure 12.

Les fractions légères sont majoritairement constituées de minéraux naturels ou de débris organiques proches du charbon, mais également d'esquilles ou scories vitreuses bulleuses. Ces scories peuvent être rapprochées des scories présentes dans les fractions denses, mais la présence de bulles les rendent inaptes au tri densimétrique. Elles sont bien individualisées, au sein des fractions denses, par séparation magnétique. Une diminution de leur proportion est observée des fractions grossières vers les fractions fines. Cette diminution est en partie liée à la baisse d'efficacité du tri magnétique vers les fractions fines.

• Analyses minéralogiques des fractions fines

Les trois fractions étudiées (15-36 µm ; 7,5-2 µm et < 2 µm) sont constituées des minéraux résiduels tels que le quartz, les feldspaths (potassique et plagioclases) et d'une fraction argileuse composée majoritairement de smectite, illite, kaolinite avec des traces de chlorite. On notera également la présence de calcite ($CaCO_3$) issue probablement du processus sédimentaire à l'origine de la roche mère.

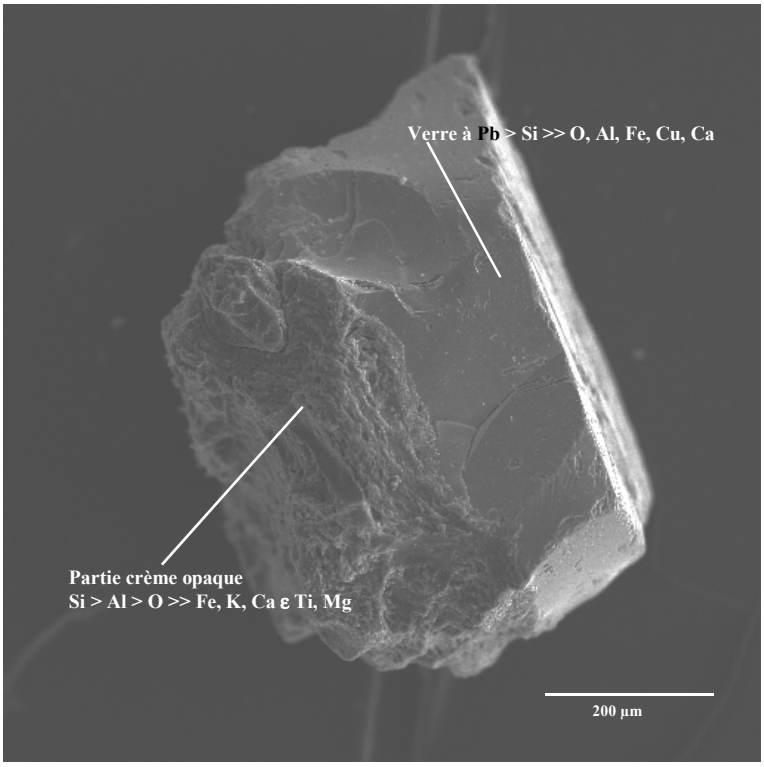


Fig. 11 - Photo MEB, électrons secondaires. Grandissement ×100. Grain mixte : verre « vert bouteille » à droite et crème opaque à gauche

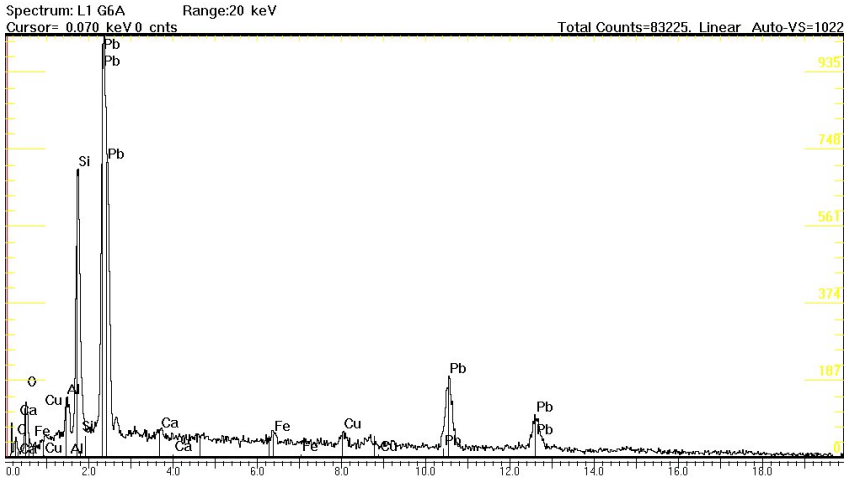


Fig. 12 - Spectre EDS, partie droite de la particule présentée figure 9 : verre « vert bouteille » bulleux, au plomb.

La fraction < 2 µm, est logiquement constituée en majorité de phases argileuses. Elle contient spécifiquement du gypse ($CaSO_4.2H_2O$) et de la halite (NaCl). Ces phases

cristallines sont issues de la précipitation d'éléments qui avaient été dissous lors des essais d'élutriation.

La fraction 2-7,5 µm, la plus riche en métaux, présente de la pyrite (sulfure de Fe) en traces. D'expérience, dans les sédiments pollués, ce sulfure peut être un indicateur de la possible présence d'autres sulfures métalliques.

À ce stade de la caractérisation minéralogique des fractions fines, aucune phase porteuse de polluant n'a été clairement identifiée, soit que celles-ci sont peu ou mal cristallisées (donc non détectables par diffraction des rayons X), soit qu'elles sont présentes en trop faibles proportions pour être observées. Bien que les fractions fines soient plus contaminées que les grenues, les métaux restent à des teneurs plutôt faibles et il est probable que même s'ils sont des constituants majeurs de phases, celles-ci seront présentes en trop faibles proportions pour être observées par diffraction. Ainsi, une recherche des phases porteuses de métaux lourds tels que Pb et Zn a été réalisée au moyen du microscope électronique à balayage.

Recherche des éléments lourds Pb, Zn au microscope électronique à balayage (MEB) dans la fraction 2 – 7,5 µm

Les photos et analyses qualitatives EDS sont détaillées dans l'annexe 3. Elles permettent de mettre en évidence les phases suivantes :

- présence de sulfures de Zn ;
- présence d'oxydes de Fe et Zn, présentant parfois un peu de S ; leur forme cubique et la présence de soufre font penser à de l'altération de sulfures en oxydes ; ces oxydes plus ou moins bien cristallisés sont également susceptibles de piéger des métaux par adsorption ;
- présence de petites particules contenant Pb, P, Ca, Cl. Il s'agit probablement d'un minéral de la famille des apatites [$Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$] où le plomb est présent dans le site du calcium. L'existence de phosphates de plomb naturels a été décrite dans des sols pollués (Cotter–Howells *et al.*, 1994, etc.) Ces phases sont peu solubles dans les conditions naturelles et il est envisagé de stabiliser des sols pollués au Pb par l'apport de phosphates (PO_4) en solution (Laperche *et al.*, 1997, etc.).

Néanmoins, si un certain nombre de phases a été identifié, il n'en reste pas moins que certains métaux peuvent être présents dans des phases où ils ne seront pas détectables avec ces moyens analytiques simples et rapides. Par exemple la présence de carbonate est vraisemblable, en raison de l'association fréquente de Fe avec Ca et Mg. Notons que la présence d'hydroxycarbonate comme l'hydrotalcite [$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$ avec Mg ✷ Ca, Zn, Fe, Ni, Cd et Al ✷ Fe, Ga] a été décrite dans un sol pollué par la métallurgie des non-ferreux par Morin *et al.*, 1998.

La caractérisation minéralogique permet d'identifier de nouvelles phases porteuses de métaux spécifiques aux faibles granulométries. Si cette caractérisation n'est pas déterminante pour les procédés physiques en raison de la faible granulométrie des

phases observées. Elle permet d'affiner la compréhension des phénomènes et mécanismes à l'origine de la pollution du sol.

g) Conclusion de la caractérisation complémentaire réalisée en vue d'un traitement physique

Les caractérisations réalisées permettent de dégager, conformément à leur objectif, un ensemble d'informations quant aux caractéristiques des constituants du sol, en vue de leur tri. Elles fournissent de plus des éléments qui éclairent l'origine de certains contaminants et aident à évaluer leurs comportements dans le sol.

• Informations en vue d'un traitement

L'essai de solubilité dans l'eau montre que pour les principaux contaminants (Pb, Zn, Cd, As,…), les proportions qui passent en solution sont inférieures à 0,5 %. Il n'y aura donc pas de dissolution sensible au cours d'un traitement en voie humide, à pH naturel, et donc il ne sera pas *a priori* nécessaire de prévoir un traitement chimique lourd des effluents aqueux.

L'analyse granulométrique confirme que le sol est très fin. Son d_{80}, diamètre en dessous duquel 80 % de la masse du sol sont passés, est de seulement 100 µm et 62,4 % de la masse du sol correspondent à des particules inférieures à 63 µm.

Dès cette information granulométrique les pratiques usuelles conduiraient à considérer ce sol comme non traitable par des techniques de tri physique dans des conditions économiquement viables. En effet, les entreprises de traitement de sol qui gèrent les unités industrielles utilisant des procédés de tris physiques et physico-chimiques considèrent que le seuil d'acceptation se situe vers 30 à 40 % de -63 µm. Pour des sols plus fins (proportion de -63 µm > 40 %), ces procédés qui tous éliminent les fines avec les matériaux contaminés, ne sont plus rentables.

Toutefois, en accord avec les partenaires du projet, il a été convenu de poursuivre les travaux sur le sol S4 car, l'objectif du projet étant de définir/valider une méthodologie de détermination de traitabilité, cette dernière peut être étudiée sans que le sol cible soit économiquement traitable.

L'étude granulochimique a permis de préciser que la pollution est essentiellement concentrée sur la partie la plus fine du sol avec un enrichissement net au-dessous de 15 µm. En effet, la fraction 0-15 µm représente 24 % de la masse du sol et contient environ 60 % des métaux Cu, Zn, Pb, Cd et 35 % de l'arsenic. La fraction grenue + 500-1 250 µm présente, elle, un léger enrichissement en contaminants, alors que les fractions intermédiaires ont des teneurs plus faibles, de l'ordre de 380 à 880 ppm Pb et 630-770 ppm Zn.

La séparation de la fraction fine du sol S4 peut donc être un moyen de réduire la teneur en contaminants.

L'analyse minéralogique, et les caractérisations physiques qui l'accompagnent, montre que, dans les fractions > 80 µm, les contaminants sont portés par un ensemble de types de particules : esquilles métalliques plus ou moins oxydées, oxyhydroxydes de fer, verres et scories.

Une partie de ces porteurs de polluants peut être extraite par une séparation magnétique ou densimétrique. Toutefois, vraisemblablement du fait du caractère bulleux/poreux de certaines scories, qui contiennent du plomb, les performances de la séparation densimétrique sont peu intéressantes en terme de procédé. La séparation magnétique, quant à elle, nécessite des essais complémentaires pour évaluer son intérêt. Elle ne portera, de toute façon, que sur une fraction réduite du sol, la fraction grenue. Cette évaluation sera menée lors des essais paramétriques en laboratoire.

• Informations sur l'origine et le comportement des contaminants

La présence de scories dans les fractions grossières indique que la pollution de ce sol n'est pas seulement liée à la présence d'une pollution atmosphérique au sens strict (aérosol), mais également liée à l'envolement de particules de proximité (existence probable d'un tas de déchets ou stériles). Néanmoins ces particules grossières de scories ne peuvent à elles seules expliquer les teneurs observées dans ce sol. Il doit être envisagé la possibilité de phénomènes de sorption de certains métaux comme le Pb et le Cu sur la matière organique présente dans les fractions grossières du sol.

Le sol S4 présente une grande diversité de métaux et de formes sous lesquelles ceux-ci s'expriment. Cette diversité est due d'une part à l'origine de la pollution qui semble être mixte avec la présence d'une pollution fine, plutôt soluble, de type aérosol, et de particules de scories grossières ou de petites particules de minerais issues de phénomènes d'envolement.

À ces deux origines, se superposent des mécanismes de piégeage différents à la fois dans le sol et au cours du temps.

Une partie des métaux issus des fractions solubles des aérosols vont percoler à des niveaux inférieurs au sol ou se sorber sur les fractions les plus fines du sol, en raison d'une part de leur forte surface spécifique et de la nature favorable de certains de ces constituants (oxyhydroxydes de fer mal cristallisés…). La présence de précurseur comme l'apatite dans le sol permet également la formation de phosphates de Pb de taille micronique. Mais ce mécanisme de sorption n'est pas limité à la fraction fine, il est également perceptible dans la fraction grossière qui est riche en matière organique.

À cette diversité spatiale au sein du sol se superposent les évolutions qui peuvent se produire au cours du temps tel que la potentielle dissolution de scories vitreuses ou la

remobilisation de polluants sorbés lors de modifications physico-chimiques du sol (chaulage, etc.).

3.2.3. Essais paramétriques en laboratoire

Les essais paramétriques constituent une phase intermédiaire essentielle à l'évaluation de la traitabilité, permettant de faire le passage entre la caractérisation du sol et la conception et réalisation d'essais à l'échelle pilote. L'objectif de cette phase est d'évaluer, par des essais à petite échelle (laboratoire), le comportement du sol et son aptitude potentielle à être traité par diverses techniques.

a) Coupure granulométrique

La séparation en fonction de la taille des particules est une opération fréquente dans les procédés industriels de traitement des sols. Cette opération est le plus souvent réalisée par criblage (crible vibrant ou non, grille courbe, trommel, etc.) lorsqu'il s'agit de coupures grossières (usuellement supérieures à 200 µm). Pour des coupures plus fines, les techniques utilisées se basent sur le comportement hydrodynamique des particules. La plus employée car présentant un bon compromis efficacité/coût est l'hydrocyclonage.

• Principe de l'hydrocyclonage et protocole expérimental

L'hydrocyclonage est une technique de fractionnement hydrodynamique basée sur la différence de comportement des particules en fonction de leur taille, sous l'effet des forces centrifuges et de l'entraînement au sein d'un tourbillon d'eau. Cette technique permet, selon la géométrie de l'hydrocyclone (diamètre interne principalement) et les conditions opératoires, des coupures comprises entre quelques dixièmes de millimètres et quelques microns, séparant une fraction « grossière » appelée sous-verse ou *underflow*, d'une fraction « fine » appelée sur-verse ou *overflow*.

La figure 13, présente une coupe schématique d'un hydrocyclone. Le tourbillon d'eau est créé par l'alimentation tangentielle sous pression de la pulpe.

Le diamètre de coupure est fonction principalement du diamètre de l'hydrocyclone et de la pression d'alimentation. La concentration solide de la pulpe d'alimentation et les diamètres des buses de surverse et souverse interviennent également.

Les particules sont séparées en fonction principalement de leurs tailles. Toutefois, comme il s'agit d'une coupure hydrodynamique, la densité des particules joue également sur leur comportement. À diamètre égal, la séparation ne sera pas identique pour des particules de scories denses et des fragments organiques légers.

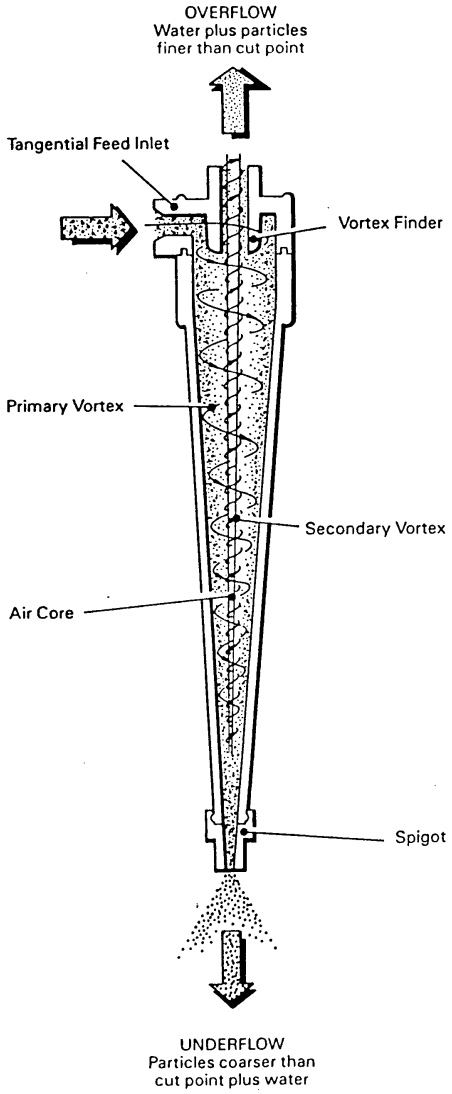


Fig. 13 - Coupe schématique d'un hydrocyclone (d'après la documentation Mozley).

Un ajout de dispersant, dans la suspension d'alimentation de l'hydrocyclone, peut parfois être utilisé pour améliorer l'efficacité de la coupure, en évitant le mauvais classement de fines agglomérées entre elles ou sur des grosses particules.

Configuration des hydrocyclones testés

Dans le cas de l'échantillon de sol S4, l'étude granulochimique a montré que les teneurs en métaux lourds les plus élevées ont été observées dans la fraction inférieure à 15 µm. Pour réaliser une coupure aux alentours de cette dimension, deux hydrocyclones, un de type T54B, de DORR OLLIVER, et un de type U1, de KREBS, ont été utilisés. Leurs principales caractéristiques sont présentées ci-dessous :

	T54B, de DORR OLLIVER	U1, de KREBS
Diamètre interne	45 mm	25,4 mm
Buse de surverse	8 mm	7,1 mm
Buse de souverse	5 mm	6,4 mm

Préparation des échantillons avant les essais

En raison du diamètre de coupure souhaité, aux alentours de 15 µm, les hydrocyclones utilisés sont de dimension réduite et leurs buses de souverse ont un diamètre de l'ordre de 5 000 µm. Pour éviter un risque de colmatage de ces buses par de gros grains et permettre un bon écoulement des produits en souverse, le diamètre des particules de l'alimentation a été limité à 200 µm en réalisant un tamisage préliminaire de protection. Compte tenu de cette préparation initiale, les essais entrepris portent sur 85 % pondéral du sol S4 (fraction < 200 µm).

• Résultats

Les premiers essais réalisés ont testé l'influence de la variation de pression (et donc de débit) d'alimentation des deux types d'hydrocyclone. Pour ces essais, la pulpe (suspension eau - particules) en alimentation des équipements a été ajustée à une concentration en solide de l'ordre de 50 g/l, soit 4,7 % pondéral.

Les pressions d'alimentation testées sont :

- pour l'hydrocyclone de type T34B : 1,5 bar et 3 bar ;
- pour l'hydrocyclone de type U1 Krebbs : 2 bar et 3 bar.

Après analyse granulométrique et bilan pondéral des deux produits de chaque séparation, une courbe de partage est calculée. Elle représente, pour chaque taille, la proportion de particules de l'alimentation qui se retrouve dans la souverse (produit grenu). Ces courbes de partage permettent de comparer l'efficacité des différentes séparations. La figure 14 présente les quatre courbes obtenues.

Cette figure montre que le meilleur partage granulométrique a été obtenu avec l'hydrocyclone T54B, l'hydrocyclone U1 conduisant à des proportions de particules fines déclassées plus importantes. On observe que, pour le T54B, une pression d'alimentation de 3 bar ne donne pas de résultats sensiblement meilleurs qu'à 1,5 bar. Comme il est plus économique, industriellement, d'opérer à une pression faible, l'essai à 1,5 bar a été retenu comme fonctionnement type et donc pour faire l'objet d'une caractérisation plus poussée.

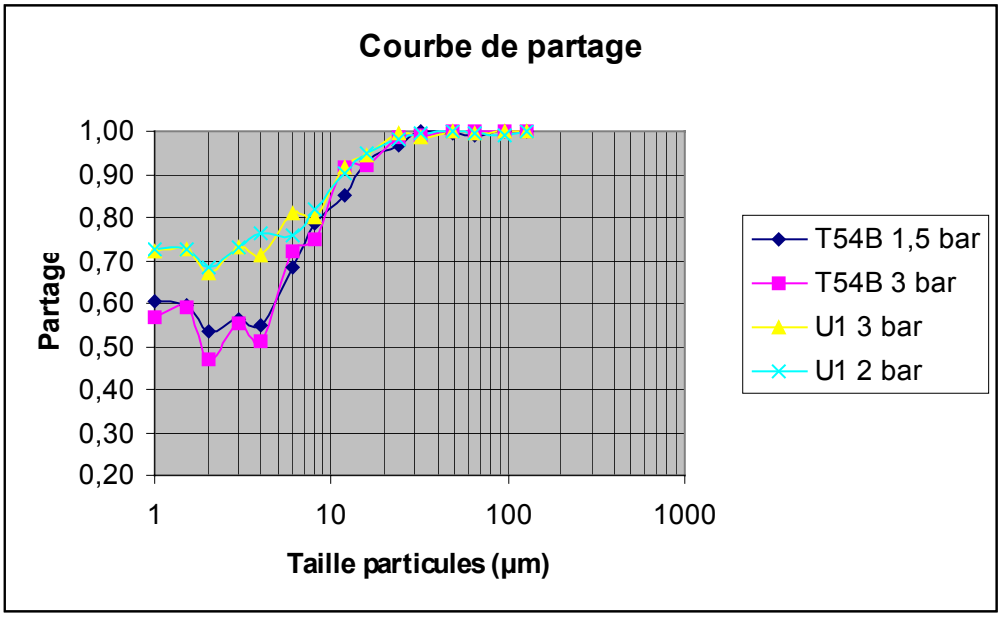


Fig. 14 - Courbes de partage des hydrocyclones T54B et U1.

Les deux produits (surverse et souverse) correspondants ont fait l'objet d'une analyse chimique. Les teneurs et pourcentages pondéraux de la surverse et de la souverse sont présentés dans le tableau 11.

On observe que, si 71,8 % de l'alimentation se retrouve dans les produits grenus (souverse) du fait d'un entraînement important de fines avec les grosses particules, ce produit ne contient plus que 50,5 % du plomb initial, avec une teneur de 843 $mg.kg^{-1}$ alors que l'alimentation contenait de l'ordre de 1 200 $mg.kg^{-1}$ Pb. Ce phénomène se produit également pour la majorité des autres éléments traces (Zn, Cu, Ni, As, Cd…).

L'effet de l'ajout de dispersant sur la coupure de l'échantillon S4 par hydrocyclone a également été testé. À cette fin un dispersant, le HMP (hexamétaphosphate de sodium) a été ajouté à une concentration de 1 kg/t de matière sèche au sous-échantillon d'alimentation. La coupure, effectuée avec le cyclone U1 de Krebs à 3 bar, ne montre pas d'effet sensible par rapport à celle réalisée sans dispersant.

b) Séparations magnétiques et densimétriques

Une partie de ces porteurs de polluants semblait pouvoir être extraite par une séparation magnétique ou densimétrique. Toutefois, dès la caractérisation, les performances de la séparation densimétrique sont peu intéressantes en terme de procédé, vraisemblablement du fait du caractère bulleux/poreux de certaines scories. Aussi seule, la séparation magnétique a été testée à l'échelle du laboratoire.

Fractions	Pourcentage pondéral %	SiO2 %	distribution%	Al2O3 %	distribution%	Fe2O3 %	distribution%
Sur verse (Of)	28.2	62.7	24.7	9.7	39.6	4.8	48.5
Sous verse (Uf)	71.8	75.1	75.3	5.8	60.4	2.0	51.5
Reconstitué (Uf+Of) d < 200µm	100.0	71.6	100.0	6.9	100.0	2.8	100.0
Calculé d'après fractions d < 200 µm		74.0		7.5		2.9	

Fractions	Pourcentage pondéral %	CaO %	distribution%	P2O5 %	distribution%	PP %	distribution%
Sur verse (Of)	28.2	2.5	45.0	0.3	45.6	9.9	46.6
Sous verse (Uf)	71.8	1.2	55.0	0.2	54.4	4.4	53.4
Reconstitué (Uf+Of) d < 200µm	100.0	1.6	100.0	0.2	100.0	6.0	100.0
Calculé d'après fractions d < 200 µm		1.8		0.2		5.8	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cr ppm	distribution%	Co ppm	distribution%	Ni ppm	distribution%
Sur verse (Of)	28.2	131	39.4	17	45.5	40	54.7
Sous verse (Uf)	71.8	79	60.6	8	54.5	13	45.3
Reconstitué (Uf+Of) d < 200µm	100.0	94	100.0	11	100.0	21	100.0
Calculé d'après fractions d < 200 µm		85		12		24	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cu ppm	distribution%	Zn ppm	distribution%	As ppm	distribution%
Sur verse (Of)	28.2	121	48.2	3213	53.2	76	35.6
Sous verse (Uf)	71.8	51	51.8	1110	46.8	54	64.4
Reconstitué (Uf+Of) d < 200µm	100.0	71	100.0	1703	100.0	60	100.0
Calculé d'après fractions d < 200 µm		72		1858		45	

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cd ppm	distribution%	Sn ppm	distribution%	Pb ppm	distribution%
Sur verse (Of)	28.2	39	48.9	14.0	35.5	2105	49.5
Sous verse (Uf)	71.8	16	51.1	10.0	64.5	843	50.5
Reconstitué (Uf+Of) d < 200µm	100.0	22	100.0	11	100.0	1199	100.0
Calculé d'après fractions d < 200 µm		23				1116	

Tabl. 11 - Composition chimique des deux produits de la coupure par hydrocyclone (1,5 bar, T54B).

• Séparation magnétique

La séparation en fonction de propriétés magnétiques des particules, lors de l'étape de caractérisation (cf. tabl. 9), montre que l'ensemble des particules ferromagnétiques et peu magnétiques forme pour les fractions grenues de l'échantillon S4 une population de masse

réduite (de l'ordre de 10 à 20 % des fractions granulométriques) mais sensiblement enrichie en éléments traces. Toutefois les coupures obtenues dans le cadre de protocoles de caractérisation minéralogique ne sont pas transposables à des procédés.

Compte tenu de la tendance observée, l'objectif des essais est d'évaluer, avec un équipement dont les performances se rapprochent plus de celles d'équipements industriels, le comportement de la fraction globale + 200 µm.

À l'échelle du laboratoire, le test a été réalisé à l'aide d'une séparatrice magnétique basse intensité à aimants permanents, en voie humide, de type SALA. Il n'est en effet pas réaliste économiquement d'évaluer une séparatrice électromagnétique à haute intensité, compte tenu du coût d'investissement que représentent ces équipements.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après :

	Poids (g)	Poids %
Ferromagnétique	2,35	1,01
Non magnétique	230,2	98,99
Total	232,55	100,00

Compte tenu du bilan pondéral obtenu, il n'est pas intéressant de réaliser une analyse chimique des produits. En effet, la fraction extraite (ferromagnétique) représente une proportion trop faible de l'échantillon pour permettre une ségrégation chimique significative.

c) Essais complémentaires

Comme indiqué lors de la présentation bibliographique, il est indispensable, dans l'évaluation de la traitabilité d'un sol par une méthode de dépollution, de prendre en compte les opérations complémentaires qui font partie intégrante du procédé, comme par exemple les opérations de gestion des effluents.

Pour le sol S4, dans le cadre de traitement par des techniques physiques, cette gestion des effluents consisterait principalement en des séparations solide-liquide.

Après une séparation par hydrocyclone, deux produits sont obtenus :

- la surverse, constituée de fines particules et correspondant à une pulpe diluée ;
- la souverse, constituée principalement de particules grenues, avec une concentration en eau beaucoup plus faible que la surverse.

Compte tenu de ces caractéristiques, c'est la surverse qui poserait le principal problème de séparation solide-liquide et qui sera donc étudiée en priorité.

Comme ce type de produit présente à la fois une forte dilution et des particules fines, les techniques de gestions ne reposeront pas sur une filtration ou décantation directe mais passeront par une étape de floculation.

• Essais de floculation

L'objectif de ces essais est :

- d'identifier, parmi les différents floculants, celui qui permet d'atteindre la meilleure décantation (et donc qualité de floculation) ;
- de déterminer l'ordre de grandeur de la quantité de réactif nécessaire pour cette floculation.

Comme il s'agit d'étudier le comportement d'une solution relativement diluée, la méthodologie mise en œuvre est celle d'évaluation d'une floculation diffuse et non d'une floculation piston.

Protocole

Les essais sont donc réalisés en floculateur (Jar test). Un ensemble de cinq ou six béchers est rempli d'un volume identique de la même suspension. Puis il est placé dans le floculateur, dont le rôle est de permettre une agitation similaire de l'ensemble des béchers, via des pales à vitesse de rotation variable. Le ou les floculants sont ajoutés dans les différents béchers, à l'exception de l'un qui sert de témoin. L'ensemble est alors soumis à une agitation importante (vitesse de rotation des pales : 100 t/mn) pendant un temps court (20 s) afin de disperser les réactifs. Puis la vitesse d'agitation est réduite et maintenue à 40 t/mn pendant trois minutes, afin de permettre la constitution de flocs. L'agitation est finalement stoppée et l'observation visuelle (taille des flocs, rapidité de leur décantation, limpidité de la solution surnageante,…) permet d'évaluer les résultats de l'essai.

Sélection et dosage du floculant

Huit floculants différents ont été testés pour évaluer leur capacité à floculer la pulpe correspondant aux fines (surverse d'hydrocyclone) de l'échantillon S4. Ces réactifs sont désignés par leurs noms commerciaux, les fabricants gardant confidentielle leur formulation chimique exacte. Ces huit réactifs sont tous des polyacrylamides, dérivés de l'acrylamide soit avec des composés acides, pour donner des polymères anioniques, soit avec des composés de type amine, pour les polymères cationiques. Remarque : le monomère de base, l'acrylamide, est de caractère non ionique et permet, par sa fonction amide qui est très polaire, des pontages de type Van Der Waals avec les matières en suspension.

Les floculants testés sont :

- FO 4650 (SNF Floerger) : floculant à très forte charge cationique ;
- SUPERFLOC C577 (Cyanamid) : floculant cationique à charge élevée ;
- FO 9290 (SNF Floerger) : floculant à charge cationique moyenne ;
- FO 4115 (SNF Floerger) : floculant à faible charge cationique ;
- AN 905 (SNF Floerger) : floculant anionique – non ionique ;
- FA 920 (SNF Floerger) : floculant anionique ;
- FA 920 H (SNF Floerger) : floculant anionique, à poids moléculaire élevé ;
- AN 934 (SNF Floerger) : floculant anionique.

Deux séries d'essais ont été réalisées afin de déterminer la nature du réactif permettant une floculation convenable. Pour ces essais, la suspension de particules utilisée correspond à la surverse du cyclonage d'un sous échantillon du sol S4, collectée lors de l'essai à 1,5 bar avec l'hydrocyclone T54B. Les divers floculants ont, sauf pour les lots témoins, été ajoutés à une dose de 500 g/t de matière sèche (cette quantité de réactif correspond à un ordre de grandeur usuel en traitement des fines). La photographie présentée figure 15 ci-après montre l'aspect des suspensions, après floculation, pour quatre des réactifs.

Fig. 15 - Essais de floculation avec les réactifs suivants : A: C577 ; B : AN934 ; C : FO9290 ; D : FA920 ; E : témoin.

Il ressort de ces essais que le floculant anionique AN934 donne les meilleurs résultats de l'ensemble des réactifs testés. Il permet, pour les fines du sol S4, la création de gros flocs, décantant rapidement, avec un surnageant relativement clair.

Après sélection du floculant, il est nécessaire d'optimiser le dosage de celui-ci pour le traitement de la suspension étudiée (surverse d'hydrocyclone). Dans ce but une nouvelle série d'essais a été entreprise, avec comparaison des floculations obtenues pour différents dosages de floculant AN934 : 100, 200, 300, 400 et 500 g/t de matière sèche. La photographie de la figure 16 illustre l'aspect après floculation. À partir de 400 g/t d'AN934, on obtient une floculation convenable. Cette valeur servira donc de dosage de départ pour les essais en pilote.

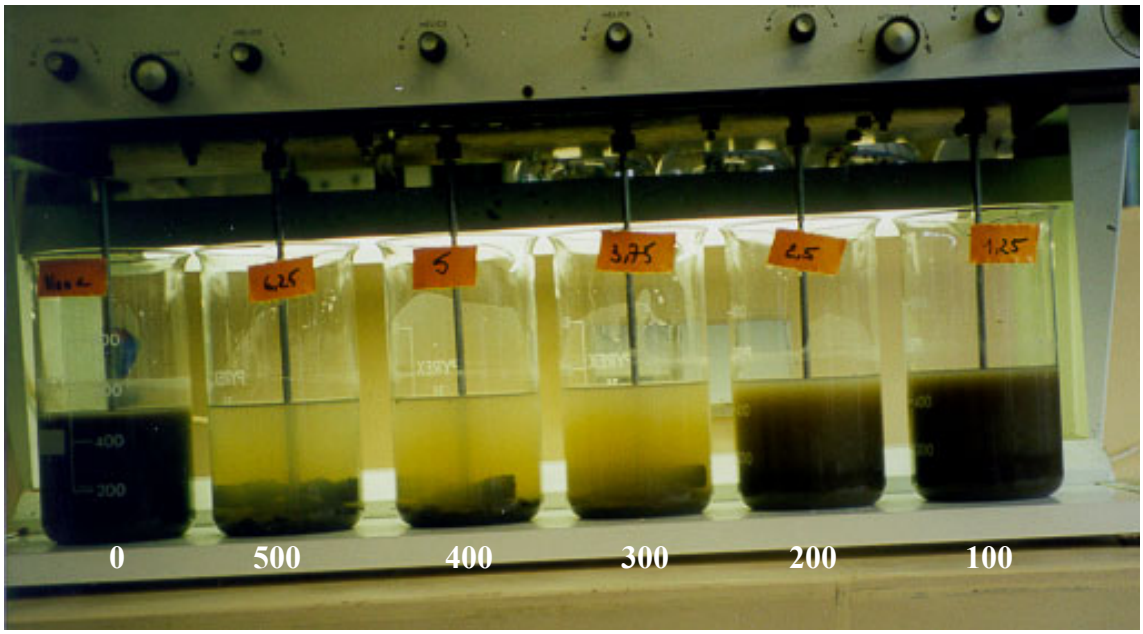


Fig. 16 - Essais d'optimisation du dosage de floculant AN934 : les chiffres blancs correspondent au dosage exprimé en g/t de matière sèche (0 : témoin).

3.2.4. Essais de traitement physique à l'échelle pilote

a) Objectifs

Après l'étape de tests paramétriques, une étape d'essais à échelle pilote a été entreprise avec un double objectif :

- d'une part tester l'enchaînement d'opérations de traitement et produire le lot de 20 kg destiné à l'évaluation de toxicité ;
- d'autre part, produire un lot de sol appauvri en contaminants pour permettre à un partenaire du projet, l'ENSAIA de Nancy, de tester la phytoremédiation comme opération de finition de procédé. Pour réaliser ces essais, l'ENSAIA a besoin d'une masse d'environ 150 kg de sol traité.

b) Le pilote

Compte tenu des résultats obtenus lors des étapes précédentes, le circuit envisagé a pour but de réduire les teneurs en contaminants du sol S4 en séparant de celui-ci une partie des particules fines (qui présentent un enrichissement en polluants). Pour ce faire, il comporte les opérations suivantes :

- un tamisage de protection à 5 mm ;
- une séparation granulométrique à 200 µm ;
- une séparation granulométrique fine, vers 15-20 µm ;
- la gestion des produits (eau et fractions).

La figure 17 ci-après présente le schéma simplifié du circuit pilote réalisé pour le traitement du sol S4. Pour des raisons de compatibilité entre leurs débits, chacun des ateliers composant ce circuit a été opéré séparément.

Compte tenu de l'objectif de production d'une masse d'environ 170 kg de sol traité (150 kg pour l'ENSAIA et 20 kg pour l'évaluation de toxicité), il a été décidé de procéder au traitement d'une masse de 340 kg brut d'échantillon de sol S4. Cela correspond, compte tenu d'une humidité mesurée de 15 % (cf. rapport précédent), à une masse sèche de l'ordre de 289 kg.

Le tamisage de protection (à 5 mm) et la séparation granulométrique à 200 µm ont été effectués à l'aide d'une tamiseuse vibrante Chauvin à alimentation continue, équipée d'un ensemble de tamis superposés. Deux tamis intermédiaires, de maille 2,5 et 1 mm ont été intercalés entre les coupures 5 mm et 200 µm, afin de ne pas surcharger le tamis de 200 µm. Ces opérations de séparation ont été réalisées en voie humide, de l'eau étant pulvérisée sur les tamis pour améliorer l'efficacité des coupures granulométriques.

La fraction de granulométrie supérieure à 5 mm représente 12,9 kg (poids sec), soit 4,5 % du sol brut et les autres fractions de granulométrie supérieure à 200 µm un total de 31,9 kg (poids sec), soit 11 % du sol brut. La fraction < 200 µm obtenue correspond à 84,5 % de la masse sèche du sol initial (remarque : cette valeur est cohérente avec les 85 % de fraction < 200 µm mesurés lors des essais paramétriques).

Le produit < 200 µm a été regroupé dans une cuve tampon. La concentration en solide de cette pulpe a ensuite été ajustée par ajout d'eau, afin de correspondre à la concentration (de l'ordre de 5 % poids) utilisée lors des essais paramétriques pour la coupure par hydrocyclone.

La séparation granulométrique fine, par hydrocyclone, a été effectuée en deux passages. L'équipement utilisé est un hydrocyclone de type T54B (de marque Dorr Olliver) dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau ci-après :

	T54B, de DORR OLLIVER
Diamètre interne	45 mm
Buse de surverse	8 mm
Buse de souverse	5 mm

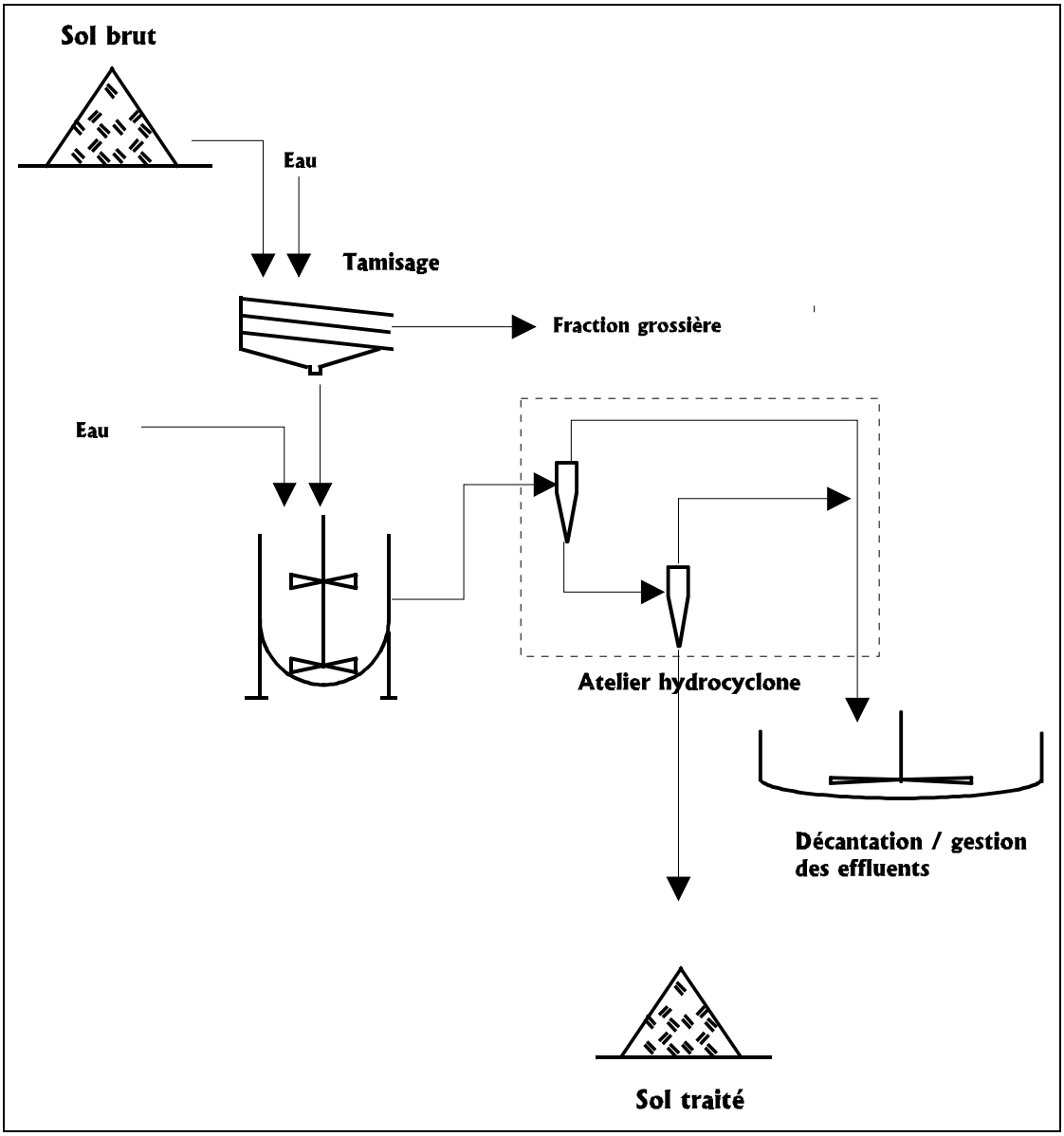


Fig. 17 - Schéma du circuit de traitement à échelle pilote du sol S4.

La courbe de partage correspondant à la coupure par l'atelier d'hydrocyclone est présentée en figure 18 ci-après. Cette courbe montre que la séparation présente un soutirage (entraînement des fines dans le produit grenu) de l'ordre de 30-40 %, ce qui est satisfaisant pour une coupure par hydrocyclone et conforme à ce qui s'observe dans des conditions industrielles. L'objectif d'une séparation vers 10-20 µm est atteint, le d_{50} corrigé se situant vers 15 µm.

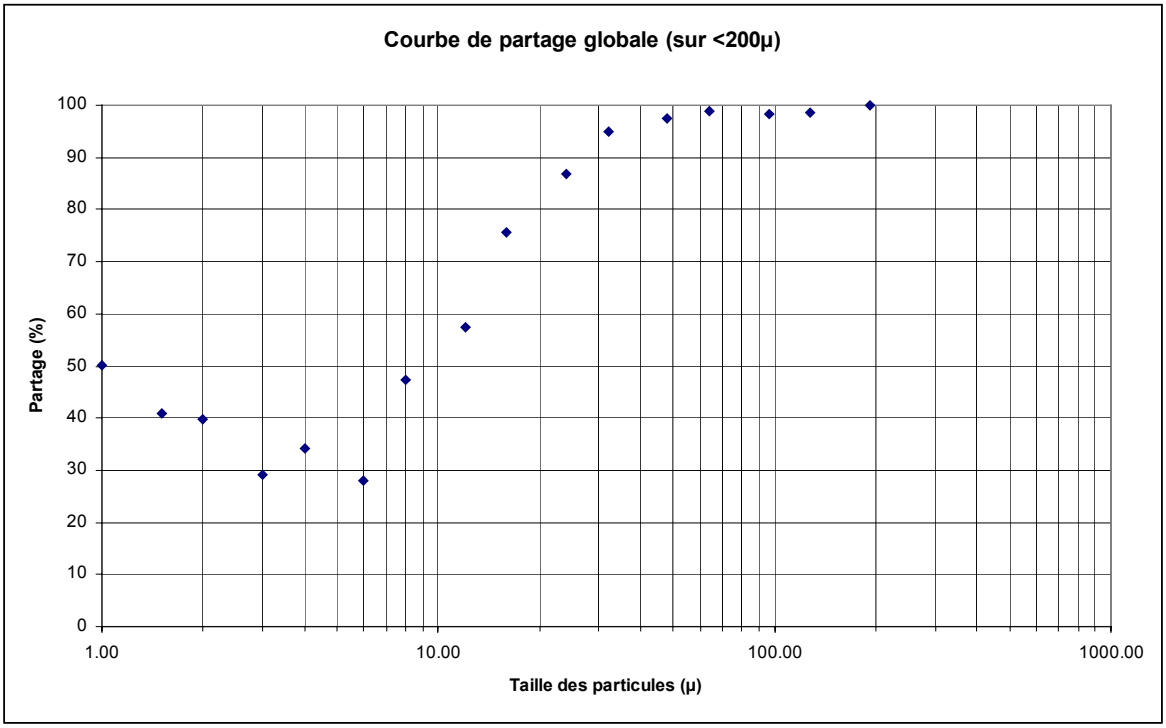


Fig. 18 - Courbe de partage de l'atelier d'hydrocyclonage.

Les fractions fines issues de la séparation (surverses des hydrocyclones) ont ensuite fait l'objet d'un traitement de séparation solide-liquide simple, par floculation puis décantation. En effet les essais de caractérisation avaient montré qu'il n'y a pas de dissolution sensible des constituants du sol S4 au cours d'un traitement en voie humide, à pH naturel, et donc pas de nécessité de prévoir un traitement de phases dissoutes. La floculation a été effectuée avec de l'AN934, floculant sélectionné à l'issue des essais paramétriques. Après décantation de la pulpe floculée, les effluents liquides clarifiés ont pu être rejetés dans le réseau d'assainissement.

La fraction grenue, après échantillonnage et égouttage, a fait l'objet d'un séchage à 40 °C en étuve. Elle représente une masse de 180 kg (poids sec) et correspond au matériau final du traitement, que l'on peut considérer comme le sol traité. La granulométrie de ce produit a été déterminée par mesure au granulomètre laser et la figure 19 (p. 74) présente la distribution granulométrique obtenue.

Les résultats d'analyse du produit ainsi obtenu sont présentés dans le tableau 12 ci-après, ainsi qu'un rappel des teneurs observées sur le produit équivalent (sous verse) obtenu lors des essais paramétriques. Comme le matériau passé dans les hydrocyclones correspond à la fraction < 200 µm du sol S4, il a également été rappelé, pour comparaison dans le tableau, les teneurs initiales dans cette fraction du sol S4 brut.

Pour les principaux contaminants suivis (Pb, Zn, Cd) les teneurs observées sur le produit du pilote sont proches des teneurs obtenues sur le produit équivalent des essais paramétriques.

Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	Li
Unité	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg
Sol S4 traité	**76.8**	**5.2**	**1.8**	**1.8**	**<1.0**	**2.00**	**0.05**	**0.59**	**1366**	**14**

Elément	Be	B	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr
Unité	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Sol S4 traité	**<2**	**36**	**39**	**66**	**11**	**18**	**43**	**1132**	**30**	**111**
Sous verse essai param.				79	8	13	51	1110	54	
Fraction <200µm S4 brut				85	12	24	72	1858	45	

Elément	Y	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	La	Ce
Unité	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Sol S4 traité	**25**	**<20**	**<5**	**0.2**	**16**	**<10**	**18**	**368**	**27**	**52**
Sous verse essai param.					16					
Fraction <200µm S4 brut					23					

Elément	W	Pb	Bi	Zr	PP*				
Unité	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%				
Sol S4 traité	**<10**	**834**	**<10**	**536**	**3.76**				
Sous verse essai param.		843							
Fraction <200µm S4 brut		1116							

* PP = perte de poids à 450 °C

Tabl. 12 - Résultats de l'analyse multiélémentaire par ICP du lot de sol S4 traité par le circuit pilote.

Le sol traité a fait l'objet d'un quartage et un sous-échantillon de 160 kg a été envoyé à l'ENSAIA.

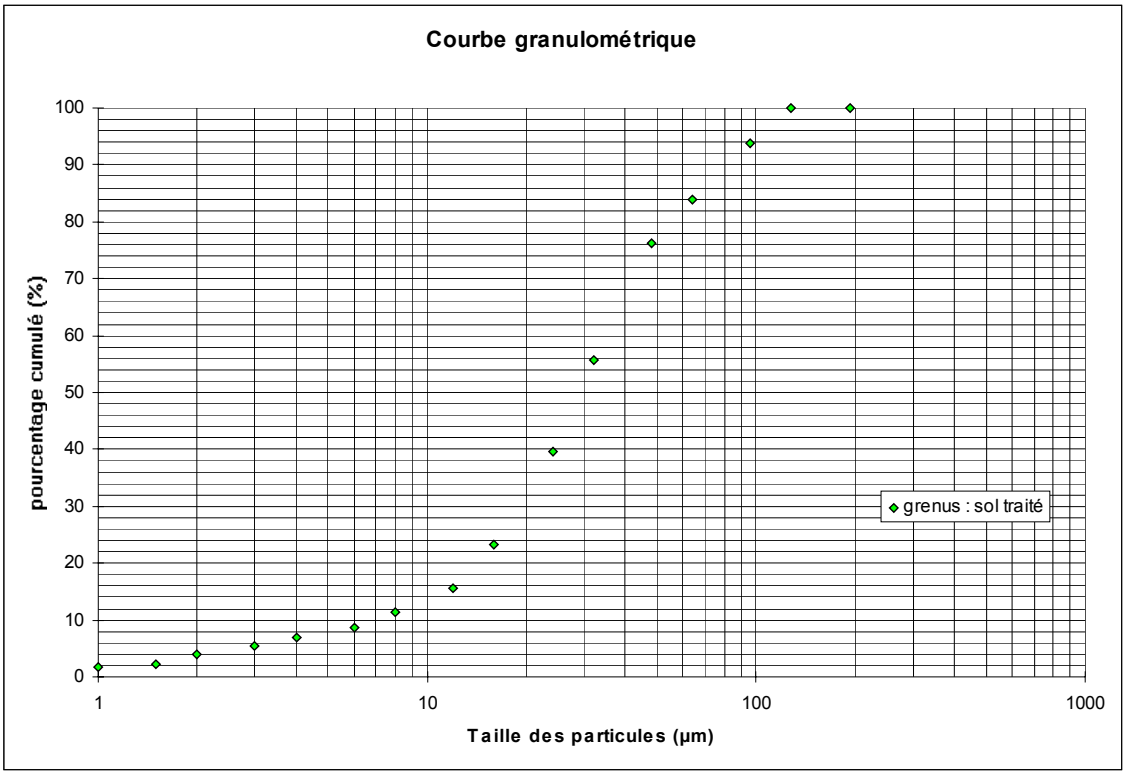


Fig. 19 - Distribution granulométrique de la fraction grenue (sol S4 traité).

3.2.5. Conclusions des procédés de tris physiques ou physico-chimiques appliqués au sol S4

Pour les procédés de tris physiques ou physico-chimiques

Les travaux de caractérisation complémentaires et les essais paramétriques ont permis d'obtenir de nombreuses informations. Par exemple le bilan granulométrique réalisé permet de constater la richesse en particules fines du sol S4 : 62 % de l'échantillon est inférieur à 63 µm dont 46,83 % d'inférieurs à 36 µm.

Un essai pilote a été entrepris et achevé avec un double objectif :

- d'une part tester l'enchaînement d'opérations de traitement ;
- d'autre part produire un lot de sol appauvri en contaminants pour permettre à un partenaire du projet, l'ENSAIA de Nancy, de tester la phytoremédiation comme opération de finition de procédé.

340 kg de sol S4 brut (poids humide) ont été traités par ce pilote et ont permis d'obtenir 180 kg (exprimé en poids sec) de sol traité. Alors que le sol S4 est apparu, dès la caractérisation complémentaire, comme non favorable pour les procédés de tri physiques (fractions fines trop importantes), le traitement permet de réduire les teneurs en métaux et de s'approcher de l'objectif 1 de teneurs défini par INSAVALOR/POLDEN. En terme de

mise au point méthodologique, il convient de remarquer que pour les principaux contaminants suivis (Pb, Zn, Cd) les teneurs observées sur le produit du pilote sont proches des teneurs obtenues sur le produit équivalent des essais paramétriques.

Il reste maintenant à comparer la diminution de teneurs obtenue par traitement avec l'évolution de la toxicité du sol (évaluée par INSAVALOR/POLDEN).

3.3. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS CHIMIQUES

3.3.1. Rappel des principes des procédés chimiques

Comme indiqué au chapitre bibliographique (§2.3.1. Principes des procédés chimiques, page 22), l'extraction chimique est une méthode de dépollution de sols qui consiste à extraire le ou les polluants par dissolution ou désorption de la phase qui le (les) portent. Ce « lavage » de sol, à l'aide d'un réactif ou agent d'extraction approprié, mobilise le contaminant sans le détruire ou dans certains cas en le transformant par réaction chimique.

Les agents d'extraction utilisés dans des opérations de dépollution ou en cours d'évaluation sont extrêmement variés (eau seule, acides, bases, oxydants, réducteurs, complexants, solvants organiques,…) et sont sélectionnés selon la nature du sol et de la pollution.

Le sol et le réactif sont mis en contact soit par percolation (lessivage en tas, en stalle, en colonne), soit par agitation (réacteur agité) pour le traitement de sol excavé. Il existe également du traitement de sol en place, le lessivage *in situ* -soil flushing-.

En sortie de « lavage », deux phases, l'une solide constituée de la grande majorité du sol, l'autre liquide constituée de l'agent d'extraction et des éléments qu'il a mobilisés sont ensuite séparées. Cette opération s'effectue par drainage du sol (cas du lessivage en tas, etc.) ou par des méthodes usuelles de séparation solide-liquide : décantation, filtration, centrifugation,… La phase liquide, qui contient les contaminants extraits, fait généralement l'objet d'un traitement d'épuration ou de régénération.

Compte tenu des techniques utilisées dans les procédés mentionnés ci-dessus, les paramètres principaux qui ont une influence sur les performances de dépollution sont :

- la granulométrie, et en particulier la proportion de fines ;
- la chimie globale du sol (majeurs et contaminants), y compris la teneur en carbone organique (TOC) ;
- la minéralogie du sol et la spéciation des contaminants ;
- le pH et le pouvoir tampon du sol ;
- la quantité d'argiles et de substances humiques, la capacité d'échange cationique (CEC).

La proportion de fines, la quantité d'argiles, d'oxy-hydroxydes métalliques et de substances humiques, la TOC et la capacité d'échange cationique sont autant d'informations, complémentaires, pour essayer d'apprécier la présence et l'importance de phases réactives, ayant une importante capacité de piégeage et de rétention des contaminants.

Pour les traitements par lessivage statique (lessivage *in-situ*, lessivage en tas ou en stalle,…) la bonne percolation des solutions, pour atteindre et extraire les contaminants, est un facteur clé.

3.3.2. Caractérisation chimique complémentaire du sol S4

Le sol est un mélange complexe de constituants. Les métaux sont associés à ces différents constituants selon de nombreux mécanismes : échange d'ion, adsorption, précipitation ou complexation. Lors de la caractérisation dite « chimique » du sol S4, il est étudié la capacité de différentes attaques chimiques à modifier ces mécanismes pour libérer les polluants du sol S4, sol qui est étudié dans sa globalité. Lors de cette caractérisation, le polluant est sorti de son contexte structural par attaques chimiques et son analyse est indirecte dans la mesure où elle est réalisée dans la solution, à la différence de la caractérisation physique abordée précédemment.

Il existe quatre mécanismes, souvent interdépendants, qui peuvent être à l'origine de la remobilisation de métaux dans les sols. Ce sont :

- le changement de pH ; celui-ci va intervenir sur les mécanismes de dissolution/ précipitation et les mécanismes de sorption (dissociation des groupements pH dépendants) ;
- le changement de la force ionique qui contrôle les phénomènes d'échanges et de sorption ;
- le changement des conditions d'oxydoréduction ; celui-ci va également intervenir sur les mécanismes de dissolution/précipitation et les mécanismes de sorption. L'oxydation joue également un rôle sur la dégradation des matières organiques et le relargage des métaux associés ;
- enfin, la formation de complexes solubles extractant/métaux et cations majeurs qui entraînent des modifications de sorption mais aussi des phénomènes de dissolution.

Les essais tentent de distinguer la contribution de ces principaux mécanismes dans des situations optimisées : rapport liquide/solide élevé ; matériau broyé pour présenter la plus forte surface d'interaction avec la solution ; temps de contact suffisant pour limiter les effets cinétiques…

Enfin pour mémoire, pour les sols pollués par des éléments présentant plusieurs états d'oxydation (cas de l'arsenic, du chrome…), la caractérisation en vue de l'application de traitements chimiques doit compter un volet analytique spécifique pour suivre les éventuelles modifications de degrés d'oxydation et les risques toxiques associés que

l'extraction chimique pourrait entraîner. Ces aspects sont abordés dans le cas du sol S6 (pollution à l'arsenic).

a) Conditions préparatoires aux extractions chimiques séquentielles et essais en batch

Certains auteurs se sont penchés sur les potentielles modifications de spéciation induites par le séchage sur des sols et des sédiments (Thöming et Calmano, 1998 ; Davidson *et al.*, 1999). Ces modifications sont réduites pour les sols qui sont soumis à des cycles réguliers de dessiccation-humectation (à la différence des sédiments très sensibles aux variations des conditions d'oxydoréduction). De plus, les problèmes d'homogénéisation sur échantillons humides induisent un biais supérieur à celui induit par le séchage. Ure *et al.*, 1995 montrent qu'un séchage modéré permet de conserver l'échantillon plusieurs années, sans évolution notable de la spéciation des métaux qu'il contient.

Les échantillons utilisés pour les batchs et les extractions chimiques séquentielles ont été initialement séchés à 40 °C pendant 48 h.

Un broyage au broyeur à agate a ensuite été réalisé pour atteindre une finesse des particules inférieure à 80 µm.

b) Les extractions chimiques séquentielles

• Principe

L'échantillon de sol est soumis à une succession d'attaques chimiques. Celles-ci sont censées dissoudre sélectivement différents constituants du sol. L'analyse des éléments et en particulier des métaux passés en solution suite à chaque extraction permet d'identifier la spéciation du métal et d'en évaluer la proportion au sein du sol.

Depuis les premiers travaux de Tessier *et al.*, 1979, une littérature abondante existe sur leur utilisation, leur intérêt et leurs limites. Il existe désormais de très nombreux protocoles d'extractions séquentielles. Les différences entre ces protocoles portent sur le nombre d'extractions, la nature des réactifs utilisés ainsi que sur le type de matériau étudié (sol, sédiment sec ou humide…). D'une façon générale, toutes les études s'accordent pour conclure que ce type d'extraction n'est pas sélectif d'une phase minérale donnée et que l'efficacité de l'extraction dépend de l'élément considéré (Martin *et al.*, 1987 ; Das *et al.*, 1995 ; Ure *et al.*, 1995)… et la dénomination « d'extractions chimiques *sélectives* » a été progressivement remplacée par celle « d'extractions chimiques *séquentielles* ». Néanmoins, il n'existe pas à l'heure actuelle de réelles alternatives à ces extractions pour approcher, en une seule expérience, le comportement de tous les métaux à la fois, pour des teneurs basses (les limites de détection dans les solutions sont très basses relativement à celles des solides), sur la globalité de l'échantillon. Ces extractions jouent sur les principaux mécanismes de remobilisation

des métaux et constituent ainsi un premier aperçu des extractants à favoriser ultérieurement.

C'est d'avantage dans l'évaluation précise de la spéciation des métaux dans les sols pollués qu'elles peuvent se révéler inadaptées. En effet, le comportement lors des extractions séquentielles de certaines phases porteuses de métaux (comme verre, phosphate, alliage…) est peu ou pas décrit. Or, ces phases peuvent constituer des porteurs majeurs. Une confrontation avec les observations de la caractérisation physique sera alors très riche en information.

• Protocole utilisé

Les réactifs chimiques ont été sélectionnés pour extraire les métaux appartenant aux fractions suivantes :

- fraction *« métaux échangeables – métaux dans phases solubles ».* Cette première attaque vise à extraire les métaux dits « échangeables », c'est-à-dire adsorbés très faiblement à la surface des phases du sol, par des liaisons non spécifiques de type attraction électrostatique. C'est par exemple le cas des cations échangeables en position interfoliaire dans les argiles. Cette extraction est réalisée en provoquant un échange entre ces ions faiblement liés et les ions en forte concentration d'une solution d'un sel neutre comme le nitrate de sodium [$NaNO_3$]. Lors de cette première extraction, les métaux éventuellement présents dans des phases solubles seront également récupérés ;
- fraction *« métaux dans carbonates ou adsorbés »* ; cette extraction vise à extraire, par acidification (pH ≈ 5), les métaux précipités avec les carbonates. Cette acidification entraîne également la libération de métaux liés à la surface des constituants du sol par des liaisons dépendantes du pH ;
- fraction *« métaux liés à la matière organique »* ; cette extraction vise à détruire ou mettre en solution les matières organiques, libérant ainsi en solution les métaux associés. Cette attaque peut être réalisée par l'utilisation d'un oxydant comme l'eau oxygénée [H_2O_2] ou par un défloculant qui rompt les liaisons entre les matières organiques et le solide ;
- fraction *« métaux liés aux oxy-hydroxydes de fer »* ; cette extraction vise à détruire en les réduisant les différents oxyhydroxydes de fer et de manganèse couramment présents dans les sols ;
- fraction *« métaux liés aux sulfures »* ; cette extraction est une oxydation forte pour libérer les métaux associés à des formes sulfurées ;
- les *métaux liés aux phases résiduelles* ont été déduits par différence entre les quantités de métaux extraits lors de ces cinq précédentes extractions et les quantités initiales dans l'échantillon.

Pour les quatre premières fractions, le choix des réactifs chimiques est explicité dans la synthèse critique de Cornu et Clozel, 2000, sur les extractions séquentielles et la

spéciation des métaux dans les sols naturels. Les conditions opératoires détaillées et les résultats d'analyses sont présentés dans l'annexe 5.

• Résultats et discussion

La répartition des principaux éléments majeurs et métaux du sol entre les différentes fractions décrites précédemment est présentée sur la figure 20.

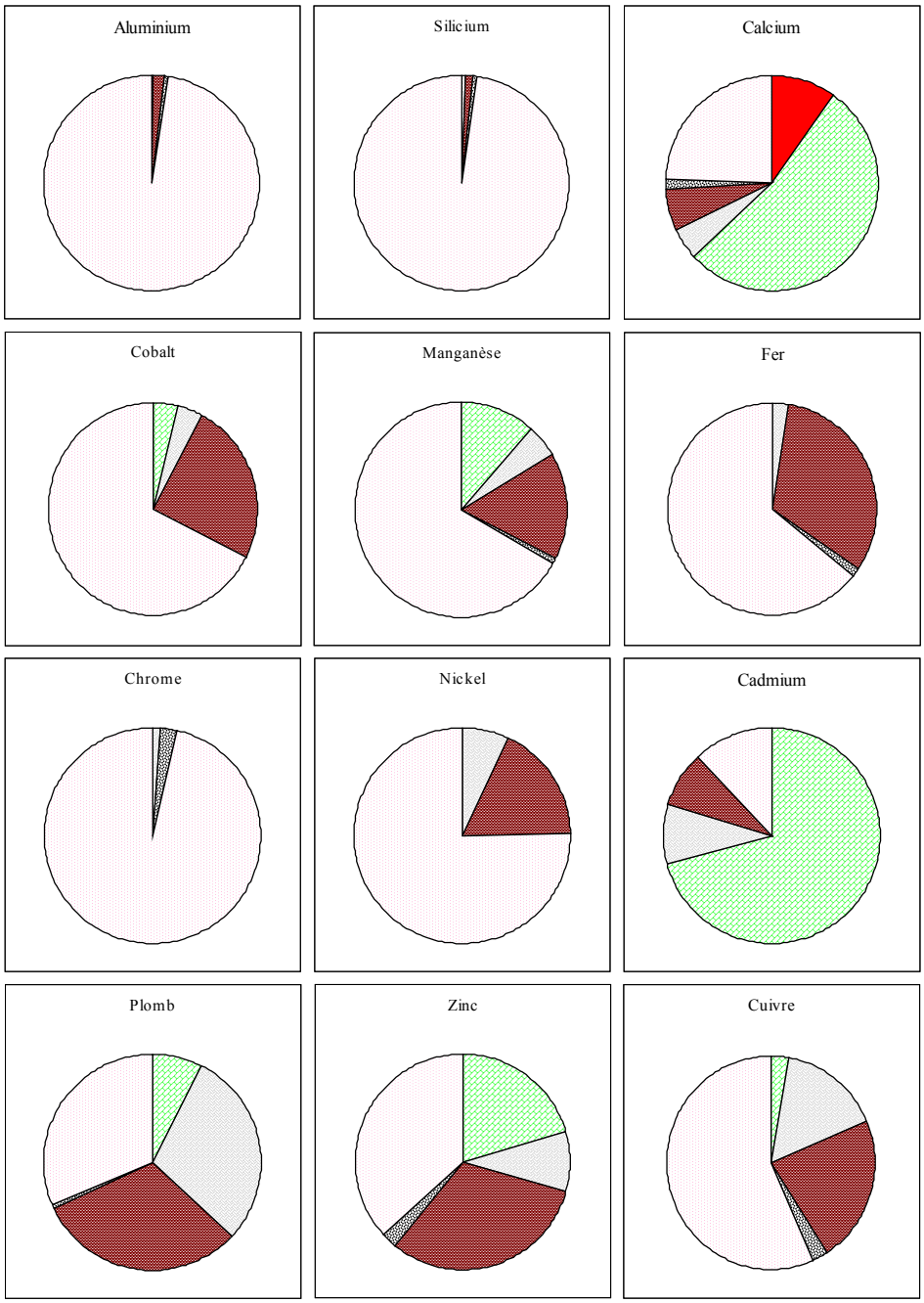
La première extraction visant à libérer les métaux échangeables et/ou présents dans des phases solubles n'est effective que pour le calcium (10 %) et dans une moindre mesure le potassium (2 %) qui sont des éléments classiques en interfoliaires dans les argiles. Aucun métal n'a été libéré à ce stade. Notons que cette information est importante d'un point de vue environnemental car cette fraction est considérée comme étant la plus facilement biodisponible.

L'extraction visant à libérer les métaux des carbonates ou adsorbés libère logiquement une forte proportion de calcium (53 %) probablement initialement présent sous forme de calcite. Cette attaque libère près de 71 % du cadmium présent dans le sol, 21 % du zinc, 11 % du manganèse, 8 % du plomb. La présence de ces éléments X en substitution dans la calcite ou sous forme de carbonates XCO_3 est plausible. La présence de cérusite ($PbCO_3$) et de smithsonite ($ZnCO_3$) est fréquemment relevée dans les sols fortement pollués en ces éléments. La présence d'hydroxycarbonate est également à envisager.

L'extraction visant à atteindre les métaux liés aux matières organiques libère des proportions significatives des métaux suivants : Pb (30 %), Cu (16 %), Zn (9 %), Cd (9 %), Ni (7 %).

L'extraction visant à détruire les oxyhydroxydes de Fe et Mn montre que ces porteurs contribuent dans une proportion significative aux teneurs en fer et manganèse du sol (respectivement 32 et 16 %). Cette fraction « oxyhydroxydes de Fe, Mn », hors fraction résiduelle, constitue la plus grosse pourvoyeuse de métaux sauf pour Cd (carbonate) et Cr (présent dans la fraction résiduelle).

L'extraction visant à extraire les sulfures a libéré quelques pour-cent (maximum 2,5 %) de Cu, Zn, Fe, Cr, Ca. La présence de sulfures à Zn, Fe, Cu est possible puisque ceux-ci constituent les matières premières de la métallurgie. Pour le chrome et le calcium, la présence effective de sulfures est à discuter. Dans le milieu naturel, les sulfures de Cr ou Ca n'existent que dans les météorites et à notre connaissance aucun sulfure de Cr ou Ca issu d'un contexte physico-chimique industriel n'a été décrit. L'attaque réalisée à l'eau oxygénée aura détruite une phase porteuse de calcium résistante jusque-là ; elle aura également probablement entraîné l'oxydation d'une phase contenant du Cr^{III} peu soluble en Cr^{VI} soluble. Cette phase peut être de la chromite ($FeCr_2O_4$) ; celle-ci constitue la principale matière première de chrome pour les industries de la métallurgie de l'acier et des réfractaires (Pacyna et Nriagu, 1988).



1. Fraction « échangeables et solubles »	4. Fraction « oxyhydroxydes Fe,Mn »
2. Fraction « carbonates et adsorbés »	5. Fraction « sulfures résiduels »
3. Fraction « matières organiques »	6. Fraction « phases résiduelles »

Fig. 20 - Répartition des métaux de l'échantillon de sol S4 au cours d'une extraction sélective.

La fraction résiduelle contient encore plus de 50 % des métaux suivants Cr (96 %), Ni (75 %), Co (67 %), Cu (54 %). Le plomb et le zinc sont présents à hauteur de 32 à 37 % dans cette fraction. La présence de verre de scories ou de phosphate au Pb explique assez bien cette résistance aux extractions.

En conclusion, les extractions chimiques séquentielles ont montré la diversité de répartition des métaux vis-à-vis des fractions du sol S4, en particulier pour Pb, Zn, Cd, Cu. Aucun des métaux n'est présent sous une forme considérée comme facilement biodisponible, mais des modifications physico-chimiques du milieu comme une baisse de pH pourrait entraîner la remobilisation d'une part d'entre eux.

c) Les essais de lixiviation en batch

L'objet de ces essais de lixiviation en batch est de définir, à partir de conditions opératoires optimisées, le rendement maximal de lixiviation (pourcentage de métal extrait). D'autres essais seront réalisés ultérieurement pour vérifier la faisabilité technique en dehors de ces conditions optimisées.

Les paramètres qui influent sur le rendement de la lixiviation sont :

- le rapport liquide/solide ; celui-ci doit être élevé pour éviter tout risque de saturation dans la solution et donc d'arrêt de la dissolution ;
- la concentration d'extractant dans la solution ; celle-ci doit être suffisante vis-à-vis des polluants mais également vis-à-vis des éléments compétiteurs majeurs ;
- la finesse du matériau : plus la finesse du matériau sera importante, plus les interactions entre le solide et la solution seront élevées ;
- la cinétique de la réaction : le temps de contact doit être suffisant pour que la cinétique de dissolution/extraction soit atteinte.

Deux grands types d'essais de lixiviation ont été réalisés : des essais d'acidification et des essais avec un produit complexant. Ces essais sont réalisés à des pH supérieurs à 2. En deçà, il y a risque d'une trop forte dissolution des constituants du sol. Les solutions extraites seraient alors trop complexes à gérer ou à régénérer.
Un batch a été réalisé également simplement à l'eau milliQ pour noter l'évolution naturelle du pH du sol et le pourcentage de métaux libérés.

• Principe et protocole des batchs à pH fixés par ajout d'HNO_3

Principe

L'acidification du sol provoque en général la mise en solution des métaux lourds. Cette mise en solution peut être expliquée par :

- la désorption des sites de surface des solides du sol. Cette désorption est principalement fonction de la nature des surfaces minérales (groupements

hydroxyles, silanol…). En présence de substances humiques, qui peuvent intervenir comme compétiteurs vis-à-vis de la solution, ce principe est néanmoins à considérer avec précaution pour les sols très riches en matière organique et pauvres en phases minérales réactives comme les hydroxydes de fer (Dupuy-Kedziorek, 1997) ;

- la dissolution de phase porteuse de métaux (exemple carbonates).

Protocole

Deux grammes de sol (séché à 40 °C, broyé à 80 µm) sont placés en contact avec 100 ml d'eau milliQ. L'ajout d'une quantité de solution d'acide nitrique [HNO_3] à 0,1 N permet d'abaisser le pH aux valeurs recherchées (pH = 3 et pH = 5) et de l'y maintenir pendant une durée de 72 h. La solution est ensuite filtrée à 0,45 µm et analysée. Les analyses chimiques sont présentées dans l'annexe 6. Le pourcentage de métaux extrait est présenté dans le tableau 13 du chapitre • Résultats et discussion, p. 84.

• Principes et protocoles des batchs à l'EDTA et à l'acide citrique

Principe d'action de l'EDTA et protocole

L'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) – formule ci-après - est un complexant puissant. Il possède 4 groupements donneurs d'électrons (groupement carboxyle) qui peuvent se combiner avec un cation métallique par des liaisons de coordination pour former une structure cyclique appelée « chélate » (fig. 21).

La formation de complexes stables de rapport molaire 1 : 1 avec de très nombreux cations métalliques (M^{2+}) permet à l'EDTA (Y^{4-}) d'être un compétiteur efficace vis à vis des sites de surface (S^{2-}) des solides et d'extraire en solution ces cations comme suit (extrait de Ghestem, 1997) :

$$S\text{-}M_{solide} + Y^{4-}_{solution} \leftrightarrows S^{2-}_{solide} + MY^{2-}_{solution}$$

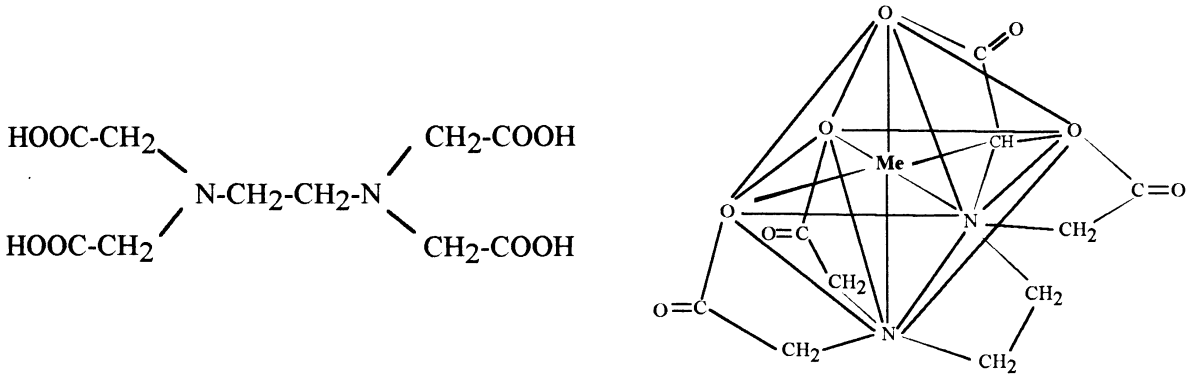


Fig. 21 - Formule de l'EDTA et structure d'un chélate métallique.

Ces mêmes propriétés complexantes permettent aussi l'extraction de cations précipités dans les phases solides (AM) du sol (carbonates, oxyhydroxydes…) selon les réactions schématiques suivantes :

$$A\text{-}M_{solide} + Y^{4-}_{solution} \leftrightarrow A^{2-}_{solution} + MY^{2-}_{solution}$$
$$M(OH)_{2solide} + Y^{4-}_{solution} \leftrightarrow MY^{2-}_{solution} + 2OH^{-}$$

Les travaux de Dupuy-Kedziorek (1997) et J.P. Ghestem (1997) montrent que pour une concentration molaire suffisante, la capacité de l'EDTA à extraire des métaux est indépendante du pH. Cette concentration molaire estimée suite à l'étude de différents sols pollués est d'environ 0,05M et plus.

De nombreux auteurs s'accordent pour estimer qu'une durée d'environ 24 h permet l'équilibre de la solution (Peters 1999 ; Ghestem 1997). Ghestem, 1997, relève une différence entre des essais de durées de 24 h et 72 h liée à la faible cinétique de dissolution des oxyhydroxydes de fer (la capacité de l'EDTA à extraire les oxyhydroxydes de fer fait l'objet d'avis contradictoires (Stover *et al.*, 1976 ; Nowack, 1996).

Deux grammes de sol (séché à 40 °C, broyé à 80 µm) sont placés en contact sous agitation avec 100 ml d'une solution d'extractant titrée à 0,1M EDTA pendant une durée de 72 h. La solution est ensuite filtrée à 0,45 µm et analysée. Les analyses chimiques sont présentées dans l'annexe 6. Le pourcentage de métaux extrait est présenté dans le tableau 13 du chapitre • Résultats et discussion, p. 83.

Principe d'action de l'acide citrique et protocole

Comme l'EDTA, l'acide citrique est un acide faible. Il possède 3 groupements carboxyles qui peuvent se combiner avec un cation métallique pour former un complexe stable.

Il constitue le chélatant le plus efficace dans les essais de récupération de métaux des sols après l'EDTA et le NTA mais le NTA présente des risques cancérigènes et à ce titre ne peut être envisagé sérieusement dans le domaine de la décontamination des sols (Peters 1999).

Deux grammes de sol (séché à 40 °C, broyé à 80 µm) sont placés en contact sous agitation avec 100 ml d'une solution d'extractant titrée à 0,2 M d'acide citrique pendant une durée de 72 h. La solution est ensuite filtrée à 0,45 µm et analysée. Les analyses chimiques sont présentées dans l'annexe 6. Le pourcentage de métaux extrait est présenté dans le tableau 13 ci-après.

• Résultats et discussion

Le tableau suivant indique pour les principaux éléments majeurs et métaux lourds, leur pourcentage libéré en solution suite aux différents essais.

	Al	Ca	Fe	Mg	P	pH à t = 0 h	pH final à t = 72 h	% dissous à t = 72h
EDTA 0,1M	1,5	72,1	5,7	3,4	58,4	4,5	4,5	2,5
CIT 0,2 M	3,6	75,4	13,4	6,6	< 0,2	2,1	2,1	3,6
pH3 HNO_3	0,8	69,0	1,0	4,6	8,2	3	3	3,0
pH5 HNO_3	0,0	56,0	0,0	3,0	3,7	5	5	2,1
pH naturel	0,0	9,7	0,0	0,7	4,5	8,7	7,9	0,9

	As	Cd	Cr	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
EDTA 0,1M	27,3	92,6	5,9	25,0	45,5	53,5	22,3	100,5	75,2
CIT 0,2 M	36,1	95,2	12,0	26,4	36,1	60,5	27,0	88,1	105,8
pH3 HNO_3	< 5,7	92,6	< 1,4	22,1	13,3	50,8	16,0	37,4	74,5
pH5 HNO_3	< 5,7	42,4	< 1,4	11,8	1,9	32,8	6,8	0,8	24,7
pH naturel	< 5,7	< 2,4	< 1,4	< 3,6	0,9	< 0,3	< 4,2	0,1	0,2

Tabl. 13 - Rendements (%) de lixiviation du sol S4 par différents extractants (eau, HNO_3, acide citrique, EDTA).

Rq : « < » : les teneurs dans la solution étant inférieures aux limites de détection, le rendement a été calculé en attribuant à la solution la valeur limite de détection ; le rendement vrai est donc inférieur au rendement calculé.

Dans la gamme de pH étudiée, la fraction du sol dissoute par ces agents extractants augmente proportionnellement à l'abaissement du pH. Cette fraction reste modérée : moins de 4 %, pour l'attaque à l'acide citrique à un pH de 2.

La lixiviation à l'eau du sol S4 n'entraîne qu'une faible libération de métaux présents. Cette libération n'a pu être détectée que pour les métaux présents aux plus fortes teneurs dans le sol (Pb, Zn, Cu).

La comparaison entre les essais réalisés avec un acide fort sans propriété complexante (HNO_3) et des acides faibles aux propriétés chélatantes permet de distinguer la contribution de l'effet de pH relativement à l'effet de complexation. Trois groupes de métaux se distinguent :

- Fe, Cr et As, pour lesquels une assez faible extraction est obtenue avec les deux extractants aux propriétés complexantes alors que l'acidification à l'acide nitrique ne donne qu'une mise en solution insignifiante ;
- Cd, Co, Zn, Mn et Ni, pour lesquels l'extraction est maximale pour l'essai à l'acide citrique, avec également des dissolutions importantes pour les essais à l'EDTA et à l'acide nitrique ;

- Pb et Cu pour lesquels la mise en solution est maximale sous l'action de l'EDTA, même si l'acide citrique ou un abaissement de pH par HNO_3 permettent également d'extraire ces éléments significativement.

Ces observations vont dans le sens de celles réalisées par Peters, 1999, qui montrent qu'il n'existe pas un extractant universel pour tous les métaux, l'extraction étant dépendante des propriétés de l'extractant et également des formes sous lesquelles le métal est présent dans le sol.

Comparaison entre l'extraction à l'EDTA et les extractions chimiques séquentielles

À l'exception notable du plomb et dans une moindre mesure du zinc, le pourcentage des métaux non extraits par EDTA est très proche de la fraction des métaux liés aux phases résiduelles des extractions chimiques séquentielles :

	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
% dans fraction résiduelle	11	96	68	57	75	31	37
% non extrait par EDTA	7	94	75	55	78	0	25

Cette observation est en accord avec les travaux de Lo et Yang, 1999. Ces derniers, après des extractions à l'EDTA réalisées sur les principaux constituants communs de sol pris individuellement et artificiellement pollués et sur un sol de synthèse, concluent que l'EDTA peut extraire les métaux liés aux carbonates, matière organique, oxyhydroxydes de fer et manganèse et argiles.

La mise en solution de la totalité du plomb par l'EDTA est surprenante en premier abord. En effet, le plomb a été observé lors de la caractérisation minéralogique, entre autres, sous forme de verre ou de phosphate. Les phosphates de plomb sont considérés comme des phases très stables qui peuvent se former dans les sols sous l'effet d'apport de phosphates solubles ou minéraux (Cotter-Howells et Caporn, 1996 ; Laperche *et al.* 1997 ;…). Les travaux de Ma et Rao, 1997 ; Ma *et al.*, 1997, apportent un nouvel éclairage ; ils montrent que l'ajout de phosphate dans un sol pollué entraîne effectivement l'augmentation du plomb présent dans la fraction résiduelle lors d'extractions chimiques séquentielles (Ma et Rao, 1997). Mais, ils montrent également que l'ajout de phosphate ne modifie aucunement les proportions de plomb extraites par EDTA en raison de la capacité de ce dernier à complexer le plomb (Ma *et al.*, 1997). Nos résultats vont dans ce sens : le pourcentage de plomb extrait atteint 100 % pour l'essai à l'EDTA alors que l'extraction du phosphore est à son maximum.

Les auteurs cités précédemment font remarquer que si l'extraction à l'EDTA (+ acétate d'ammonium) est représentative de plomb potentiellement biodisponible, les phosphates minéraux s'avèrent inefficaces pour réduire la biodisponibilité du plomb.

La capacité avérée de l'EDTA à complexer le plomb peut également intervenir sur les verres au plomb observés. Ces phases non cristallines, peu stables thermodynamiquement, riches en plomb seraient alors facilement dissoutes. Nous rappelons qu'il n'existe pas ou peu d'évaluation de l'efficacité de l'EDTA sur des phases telles que les verres, les alliages, les phosphates qui peuvent pourtant être des constituants importants des sols pollués, non en terme de quantité mais en terme de métaux qu'ils contiennent.

• Conclusion sur les essais en batch et perspective en terme d'essais pilote

Les conditions des batchs étaient optimisées, en particulier grâce à la forte présence de réactif, le fort rapport liquide/solide et la finesse de l'échantillon. La dissolution du sol est restée modérée (moins de 4 % pour l'acide citrique) et les rendements d'extraction sont corrects pour l'EDTA et l'acide citrique en particulier en ce qui concerne Cd, Pb, Zn qui sont les principaux métaux « problématiques » du sol S4.

Les essais complémentaires à réaliser dans la perspective d'évaluer la faisabilité à l'échelle pilote porteraient prioritairement sur l'EDTA dont la biostabilité et la régénération ont été étudiées (Hong *et al.*, 1999) et avec lequel des lavages de sol en vraies grandeurs ont déjà été réalisés (Peters, 1999).

Ces essais seraient réalisés en colonne afin d'évaluer les moindres performances d'extraction que l'on peut craindre d'une granulométrie plus élevée que pour les batchs (accès moindre aux métaux présents au sein de grosses particules), ainsi que les risques de colmatage. Ils devront également permettre d'évaluer le contrôle de la cinétique sur le rendement d'extraction (Kedziorek *et al.*, 1998).

3.4. ESSAI DE TRAITABILITÉ DU SOL S4 PAR BIOLIXIVIATION

3.4.1. Rappel du contexte

Le sol S4, correspondant à la problématique de la métallurgie des métaux non ferreux, a été pollué par des retombées atmosphériques en métaux tels que le plomb et le zinc. Ces polluants sont susceptibles d'être associés aux oxy-hydroxydes de fer par adsorption ou co-précipitation. Le processus biologique impliqué au cours de la biolixiviation anaérobie de ce sol est donc la réduction du Fe(III), solubilisé sous forme de Fe(II).

Ce document rapporte les résultats des tests d'orientations complémentaires effectués sur le sol S4 et présente l'expérience pilote de laboratoire qui a permis d'obtenir 20 kg de sol S4 traité par biolixiviation. Cette expérience consiste principalement à l'application à l'échelle pilote des conditions expérimentales préconisées par le LAEPSI, conformément au contrat avec l'ADEME.

3.4.2. Matériel et méthodes

a) Préparation des inocula

La conservation de la souche *Desulfomicrobium norvegicum* est réalisée par repiquage sur un milieu de culture de laboratoire, dont la composition est la suivante (milieu de Starkey) : NH_4Cl, 2 g/l ; $MgSO_4$, 7 H_2O, 2 g/l ; Na_2SO_4, 4 g/l ; K_2HPO_4, 0,5 g/l ; extrait de levure, 1 g/l ; lactate de sodium, 6 g/l ; NaCl, 25 g/l, solution d'oligo-éléments, 1 ml, solution de résazurine à 1 g/l, 0,5 ml. La composition de la solution d'oligo-éléments est la suivante : EDTA, 3 g/l ; $FeSO_4$, 7 H_2O, 1,1 g/l ; $MnSO_4$, H_2O, 65 mg/l ; $ZnSO_4$, 7 H_2O, 89 mg/l ; $NiCl_2$, 6 H_2O, 24 mg/l ; Na_2Mo_4, 2 H_2O, 18 mg/l ; H_3BO_3, 0,3 mg/l ; $CuCl_2$, 2 mg/l ; Na_2WO_4, 2 H_2O, 1 mg/l ; Na_2SeO_3, 5 H_2O, 1 mg/l. Ce milieu est préparé avec de l'eau déminéralisée. Son pH est ajusté à 7,2.

Il est porté à ébullition sous flux d'azote dans un ballon équipé d'un condenseur. Après 10 mn d'ébullition, 0,2 g de Na_2S est ajouté. Lorsque l'oxygène a été entièrement éliminé, l'indicateur vire au rose. Le milieu est refroidi sous flux d'azote avec de la glace et conditionné sous azote.

La population CH10 est conservée par repiquage dans un milieu nommé « milieu industriel urée » (MIU) dont la composition est la suivante : Urée, 0,21 g/l ; $MgCl_2$, $6H_2O$, 0,4 g/l ; Na_2SO_4, 7,1 g/l ; DAP (engrais), 0,23 g/l ; KOH, 0,25 g/l ; Na_2CO_3, 0,5 g/l ; Na-acétate, 0,5 g/l ; solution d'oligo-éléments, 1 ml/l ; solution de résazurine, 0,5 ml. Ce milieu est préparé avec de l'eau de ville. Son pH est ajusté à 7.

Il est porté à ébullition sous flux d'azote dans un ballon équipé d'un condenseur. Après 10 minutes d'ébullition, 0,2 g de Na_2S est ajouté. Lorsque le milieu a viré au rose, il est refroidi sous flux d'azote avec de la glace. Le pH est ajusté à 7 avec H_2SO_4. Il est distribué dans des bouteilles Shott contenant l'acétate de sodium à raison de 0,5 g par litre de milieu, et conditionné sous 0,5 bar d'azote. Le milieu n'est pas stérilisé (conditions industrielles). Avant inoculation, l'atmosphère des bouteilles est remplacée par H_2/CO_2. Après inoculation, la pression d'H_2/CO_2 est ajustée à 1,6 bar.

La population CasR1 est cultivée sur un milieu dont la composition est la suivante : Na lactate, 2,2 g/l ; Na acétate, 3 H_2O, 2,0 g/l ; KH_2PO_4, 0,2 g/l ; NaCl, 0,5 g/l ; NH_4Cl, 0,2 g/l ; $MgCl_2$, $6H_2O$, 0,1 g/l ; $CaCl_2$, $2H_2O$, 0,1 g/l , solution d'oligo-éléments, 1 $ml.l^{-1}$; solutions de vitamines, 1 $ml.l^{-1}$; solution tampon carbonate à 10 %, 1 $ml.l^{-1}$; solution réductrice de sulfure de sodium 20 %, 1 $ml.l^{-1}$. Le milieu est autoclavé pendant 20 mn à 120 °C. Il est distribué dans des fioles et on effectue un bullage de CO_2 dans chaque fiole pendant 10 mn. Ensuite la solution d'As(V) est ajoutée pour obtenir une concentration finale de 100 mg/l (1 ml de solution d'As(V) à 10 g/l).

La composition de la solution de vitamines est la suivante, par litre d'eau déminéralisée : 5 mg d'acide p-amino-benzoïque, 5 mg de biotine, 2 mg d'acide folique, 1 mg d'HCl-pyridoxine, 5 mg de riboflavine, 5 mg de thiamine, 5 mg d'acide nicotinique, 5 mg d'acide panthothénique, 0,1 mg de vitamine B12.

La composition de la solution d'oligo-éléments est la suivante, par litre d'eau déminéralisée : 6,5 ml d'HCl 25 % ; 1,5 g de $FeCl_2$, 60 mg de H_3BO_3 ; 117 mg de $MnSO_4$ H_2O ; 25 mg de $CoCl_2$, $6H_2O$; 70 mg de $ZnCl_2$; 25 mg de $NiCl_2$, $6H_2O$; 15 mg de $CuCl_2$, 2 H_2O ; 25 mg de Na_2MoO_4, 2 H_2O.

b) Tests d'orientation

• Influence de la source de carbone

Les milieux de travail sont préparés avec des produits de qualité industrielle, dans de l'eau de ville, de façon à travailler dans des conditions proches des conditions de traitement réelles.

La concentration en source de carbone et d'énergie est fixée à 50 mM.

La composition du milieu de base est la suivante :

Urée	0,21 g
DAP	0,23 g
$MgCl_2$, 6 H_2O	0,4 g
KOH	0,25 g
Eau déminéralisée	Qsp 1 litre
Résazurine	0,5 ml

Le pH est ajusté à 7 avec NaOH ou HCl.

Les trois souches, *Desulfomicrobium norvegicum*, CH10 et CAsR1 sont testées avec 3 sources de carbone. Des fioles non inoculées sont également préparées avec chacune des sources de carbone.

Trois litres de milieu de base sont préparés. Le sol est ensuite introduit dans 12 flacons sérum à raison de 20 g de sol par flacon.

Dans l'enceinte anaérobie sont placés :

- les 2 litres de milieu ;
- les sources de carbone (une bouteille d'éthanol, une bouteille de méthanol, et 4 coupelles contenant 0,68 g d'acétate de sodium) ;
- une éprouvette de 100 ml ;
- des micropipettes de 0,2 et 0,1 ml avec des embouts pour chacune ;
- les 12 flacons sérum.

Lorsque l'anaérobiose est établie, 100 ml de milieu de base sont transférés dans chaque flacon. Les sources de carbone sont ajoutées, soit :

- 0,68 g d'acétate de sodium dans les flacons à acétate ;
- 0,3 ml d'éthanol dans les flacons à éthanol ;
- 0,2 ml de méthanol dans les flacons à méthanol.

Les flacons sont agités et fermés hermétiquement. Ils sont sortis de la hotte.

L'étape d'ensemencement est réalisée de la façon suivante :

La population CAsR1 ne contient pas de sulfate. Il est donc possible d'inoculer directement les flacons avec 10 ml de culture. Les populations *D. norvegicum* et CH10 contiennent du sulfate et du sulfure. Il est donc nécessaire de récupérer les cellules par centrifugation et de les laver.

Les cultures de *D. norvegicum* et CH10 sont transférées dans les flacons à centrifugeuse sous azote. Les flacons sont fermés hermétiquement et centrifugés 15 mn à 10 000 g. Dès la fin de la centrifugation, le surnageant est éliminé très rapidement sous flux d'azote et remplacé par du milieu de base standard. Les bactéries sont remises en suspension. Les cultures sont inoculées avec 10 ml de ces suspensions bactériennes.

Les flacons sont identifiés suivant la nature de l'inoculum et de la source de carbone (tabl. 14) :

Source de carbone	*Desulfomicrobium*	CH10	CasR1	Non Inoculé
Ethanol	DnE	CH10E	CasR1E	NIE
Méthanol	DnM	CH10M	CasR1M	NIM
Acétate	DnA	CH10A	CasR1A	NIA

Tabl. 14 - Sol S4, tests d'orientation, étape 1 : influence de la nature de l'inoculum et de la source de carbone et d'énergie.

Toutes les fioles sont conditionnées sous 0,8 bar de surpression d'H_2/CO_2 95/5. Un premier prélèvement de 10 ml est effectué pour dosage du zinc et du sulfate.

Par la suite, des prélèvements de 5 ml sont effectués toutes les 48 h pendant la première semaine, puis une fois par semaine par la suite, pour dosage du Fe(II). La durée maximale de l'essai est de 6 semaines.

En fin d'essai, les trois polluants métalliques, zinc, plomb et cadmium, sont dosés pour le sol S4. Les valeurs de pH et Eh sont mesurées.

• Influence des substrats ajoutés secondaires

Les milieux suivants sont préparés (tabl. 15) :

	Milieu urée 1	**Milieu urée 2** (standard)	**Milieu urée 3**
Urée DAP $MgCl_2$, 6 H_2O KOH Eau déminéralisée résazurine	0,05 g 0,11 g 0,2 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml	0,1 g 0,11 g 0,2 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml	0,5 g 0,11 g 0,2 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml
	Milieu DAP1	**Milieu DAP2** (standard)	**Milieu DAP3**
Urée DAP $MgCl_2$, 6 H_2O KOH Eau déminéralisée résazurine	0,1 g 0 g 0,2 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml	0,1 g 0,11 g 0,2 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml	0,1 g 0,5 g 0,2 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml
	Milieu Mg1	**Milieu Mg2** (standard)	**Milieu Mg3**
Urée DAP $MgCl_2$, 6 H_2O KOH Eau déminéralisée résazurine	0,1 g 0,11 g 0 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml	0,1 g 0,11 g 0,2 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml	0,1 g 0,11 g 0,5 g 0,12 g Qsp 500 ml 0,25 ml
	Milieu K1	**Milieu K2** (standard)	**Milieu K3**
Urée DAP $MgCl_2$, 6 H_2O KOH *Eau déminéralisée* *résazurine*	0,1 g 0,11 g 0,2 g 0 g *Qsp 500 ml* *0,25 ml*	0,1 g 0,11 g 0,2 g 0,12 g *Qsp 500 ml* *0,25 ml*	0,1 g 0,11 g 0,2 g 0,5 g *Qsp 500 ml* *0,25 ml*

Tabl. 15 - Sol S4, tests d'orientations, étape 2 : influence des substrats ajoutés secondaires.

Le pH de tous ces milieux est ajusté à 7 avec NaOH ou HCl. Les milieux sont portés à ébullition sous azote. Cinq mg d'acide ascorbique et de thioglycolate de sodium sont ajoutés, 100 ml de chaque milieu sont transférés dans un flacon sérum conditionné sous 0,5 bar de pression d'azote. Le sol est pesé dans des coupelles à raison de 20 g de sol par coupelle.

Dans l'enceinte anaérobie sont placés :

- les 13 flacons sérum contenant les milieux ;
- la source de carbone (éthanol pour le sol S4) ;

- des micropipettes de 0,2 et 0,1 ml avec des embouts pour chacune ;
- les 13 coupelles contenant le sol.

Lorsque l'anaérobiose est établie, 20 g de sol et 0,3 ml d'éthanol sont introduits dans chaque flacon sérum. Les flacons sont fermés hermétiquement.

L'ensemencement est réalisé avec 10 ml de culture CasR1 par flacon sérum. Tous les flacons sont conditionnés sous 0,8 bar de surpression d'H_2/CO_2 95/5. Un premier prélèvement de 10 ml est effectué pour dosage du zinc et du sulfate. Par la suite, des prélèvements de 5 ml sont effectués toutes les 48 h pendant la première semaine, puis une fois par semaine par la suite, pour dosage du Fe(II) et du zinc. La durée maximale de l'essai est de 6 semaines. En fin d'essai, les trois polluants métalliques, zinc, plomb et cadmium, sont dosés. Le potentiel et le pH des cultures sont mesurés.

• Influence de la température

Les cultures sont préparées avec du milieu de base, à 20 % de solide, inoculé avec CasR1. La source de carbone et d'énergie est l'éthanol. La phase gazeuse est H_2/CO_2 (95/5). Les cultures sont incubées en conditions statiques à 20, 25, 30 et 35 °C.

c) Analyses

Le zinc, le plomb et le fer total sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique. Le fer sous forme Fe(II) est analysé par colorimétrie à la phénantroline. Le sulfate est dosé par turbidimétrie au chlorure de baryum.

3.4.3. Pilote de traitement du sol S4

a) Mise en route

Les essais sont réalisés dans trois réacteurs de 20 litres et un réacteur de 40 litres (volume utile), équipés d'un axe d'agitation portant deux hélices. Ces réacteurs sont équipés d'une tige en acier inox permettant d'injecter un gaz sous l'axe d'agitation. Un flux d'argon compris entre 50 et 150 l/h est injecté en permanence dans les réacteurs pendant 24 h, de façon à faciliter l'établissement des conditions anaérobies.

Le potentiel et le pH sont suivis en continu. L'influence du temps de résidence est évalué en prélevant 100 ml de pulpe dans le réacteur de 40 litres, quotidiennement lorsque la phase de latence est passée, et jusqu'à stabilisation de la teneur en zinc en solution. Ces échantillons sont filtrés sur Buchner, la phase solide est rincée à l'eau, séchée à l'étuve, puis analysée pour détermination des concentrations en métaux polluants.

Le protocole de mise en route du test est le suivant :

Les réacteurs sont nettoyés avec de l'acide sulfurique, puis du sable. Le sol S4 est quarté jusqu'à obtenir des lots de 8, et 3 × 4 kg. De l'eau est placée dans les réacteurs et agitée à la vitesse minimum. De l'argon est injecté dans les réacteurs (50 l/h). Le sol S4 (tabl. 16) et les nutriments sont ajoutés dans les réacteurs (après pesée). Les pulpes sont agitées pendant 30 min, puis le premier prélèvement de 100 ml est effectué dans R1. Les valeurs de pH et Eh sont notées. Une second prélèvement de 20 ml est effectué dans chaque réacteur. Ces prélèvements sont injectés dans des tubes de centrifugation remplis d'azote, et centrifugés sous azote pendant 15 mn à 4 000 tours/mn. Les surnageants sont ensuite filtrés à 45 µm dans un flacon contenant 100 µl d'HCl. Cette acidification permet d'éviter la précipitation des métaux à doser (principalement Fe et Zn). Lorsque les prélèvements ont été effectués, l'agitation est stoppée afin de faciliter l'établissement des conditions anaérobies.

	R1 (40 l)	**R2, R3, R4 (20 l)**
Eau	35 litres	17,5 litres
Masse sol S4	8 kg	4 kg
K_2HPO_4	14 g	7 g
NH_4Cl	2,8 g	1,4 g
$MgCl_2$	23,7 g	11,83 g
Glucose	52,5 g	26,25 g

Tabl. 16 - Quantités de sol et de nutriments pesées pour chaque réacteur.

b) Suivi

Les valeurs de pH et Eh sont quotidiennement relevées dans les réacteurs non agités. L'agitation est mise en route. Les nouvelles valeurs de pH et Eh sont relevées. Un prélèvement de 20 ml est effectué pour effectuer l'analyse des métaux, et traité de la même façon que lors du démarrage de l'expérience : centrifugation sous azote et filtration dans un flacon contenant de l'HCl. Pour le suivi spécifique du temps de résidence, 100 ml de pulpe sont prélevés dans R1, filtrés sur Buchner, rincés et séchés à 50 °C. Le solide est ensuite envoyé au service analyse pour détermination de la concentration en zinc. Par ailleurs, les valeurs de pH et Eh sont enregistrées en continu par un système d'acquisition de données (Hydra).

c) Arrêt de l'essai

• Décantation

Le bullage d'argon en fond de réacteurs est stoppé. Un balayage d'argon est effectué en surface. Les réacteurs sont laissés dans ces conditions de décantation pendant 4 h.

• Pompage du surnageant

Un prélèvement classique est effectué pour dosage Zn(II), Fe(II), Pb(II). Le surnageant des réacteurs est pompé avec précaution, avec une canne plongeante dont l'enfoncement suit la chute du niveau de liquide dans le réacteur. Le surnageant est stocké dans des bidons de 10 litres numérotés. Dès que des fines de sol apparaissent, le pompage est stoppé. Pour chaque réacteur, un prélèvement de 500 ml de surnageant est placé dans des bols de centrifugation dégazés à l'azote. Ces échantillons sont centrifugés 30 mn à 4 000 tours/mn, puis filtrés à 0,45 µm pour le dosage des acides organiques et des métaux.

• Récupération des boues

Le contenu des réacteurs est récupéré par la vanne de fond dans un fût de 50 litres. Un bullage d'azote dans ce fût est installé. Les réacteurs sont rincés avec un volume minimum d'eau. Un incident est survenu au cours de cette étape : le bullage d'azote dans le fût de stockage a provoqué la formation de mousses, qui se sont répandues sur le sol par débordement. Ce phénomène était inattendu car aucun problème de mousse n'était survenu au cours du traitement. Les fines de sol S4 entraînées avec la mousse ont été entièrement récupérées et analysées. Cet incident est donc pris en compte dans le bilan final du traitement.

• Filtration

Les boues sont filtrées sur Buchner. Un rinçage à l'eau est effectué pour chaque gâteau. Le volume d'eau utilisé pour le rinçage est noté. Les gâteaux sont séchés à 50 °C, puis rassemblés, mélangés, quartés. Un échantillon de solide est conservé pour analyses.

d) Analyses

• Phase liquide

Le Fe(II) est dosé par la méthode colorimétrique à la phénantroline. Le Zn et le Pb sont déterminés par spectrométrie d'absorption atomique et en parallèle avec des kits d'analyse colorimétrique MERCK (Spectroquant®). Les concentrations en acides organiques des échantillons sont analysées par chromatographie en phase gazeuse.

• Phase solide

Les échantillons de sol sont analysés pour détermination des concentrations en Zn et Pb par spectrométrie absorption atomique.

3.4.4. Résultats et discussion

a) Influence de la source de carbone et de la nature de l'inoculum

L'évolution des concentrations en zinc dans les cultures est donnée par les figures 22 (acétate), figure 23 (éthanol), et figure 24 (méthanol).

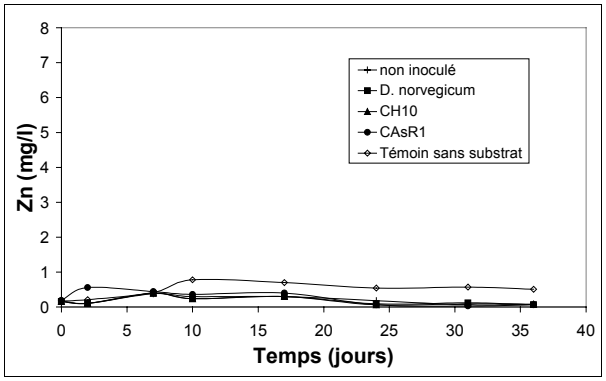


Fig. 22 - Évolution de la concentration en zinc lorsque l'acétate est apporté en tant que substrat carboné.

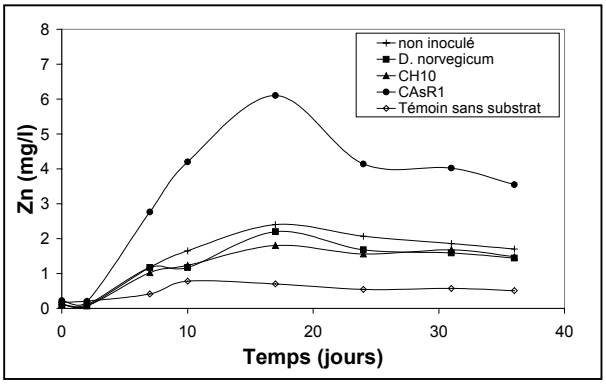


Fig. 23 - Évolution de la concentration en zinc lorsque l'éthanol est apporté en tant que substrat carboné.

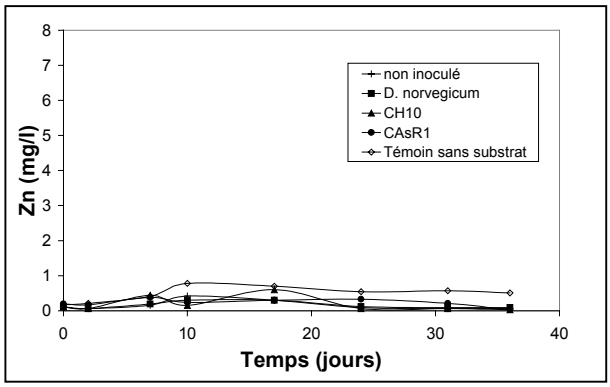


Fig. 24 - Évolution de la concentration en zinc lorsque le méthanol est apporté en tant que substrat carboné.

L'éthanol est l'unique substrat testé qui stimule la dissolution du zinc. Dans les cultures inoculées avec *D. norvegicum* et CH10, la mise en solution du zinc n'est pas plus importante que dans le témoin non inoculé, qui ne contient que la population endogène. La concentration maximale en zinc plafonne à 2 $mg.l^{-1}$. Par contre, les résultats obtenus avec CAsR1 sont meilleurs. Cette population est plus efficace que les micro-organismes endogènes. Cependant, la concentration en zinc solubilisé atteint au mieux 6 $mg.l^{-1}$, ce qui représente seulement 1,5 % du zinc initialement présent dans le sol S4.

L'évolution de la concentration en fer ferreux dans les cultures est donnée par les figures suivantes (fig. 25, 26 et 27).

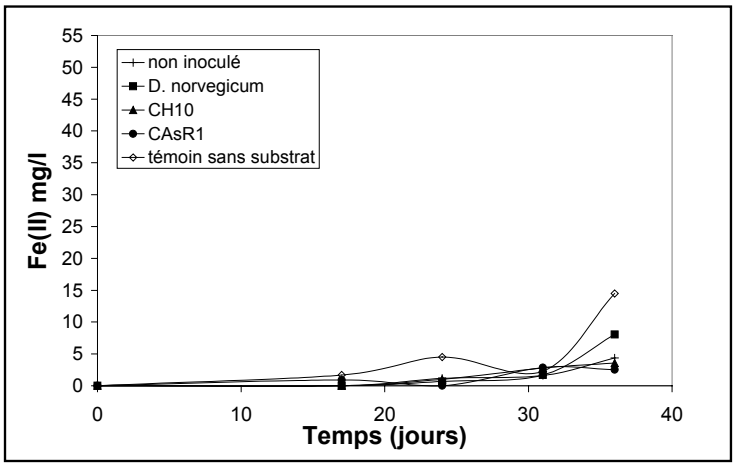


Fig. 25 - Évolution de la concentration en fer ferreux lorsque l'acétate est apporté en tant que substrat carboné.

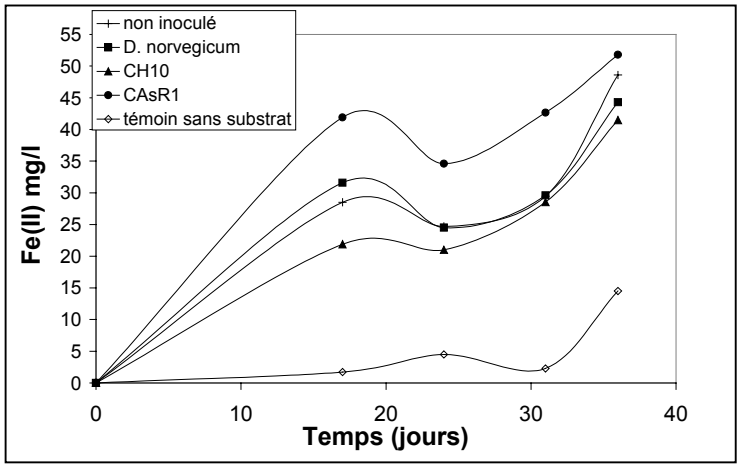


Fig. 26 - Évolution de la concentration en fer ferreux lorsque l'éthanol est apporté en tant que substrat carboné.

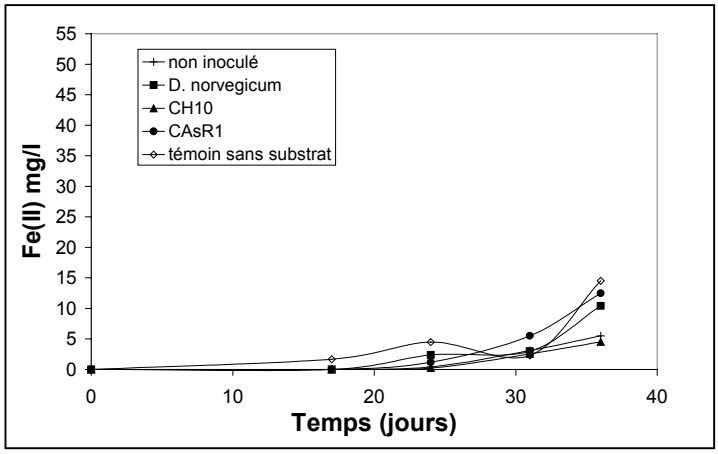


Fig. 27 - Évolution de la concentration en fer ferreux lorsque le méthanol est apporté en tant que substrat carboné.

La mise en solution du zinc est bien corrélée à celle du fer ferreux. En effet, comme pour le zinc, les meilleurs résultats sont obtenus avec CAsR1 en présence d'éthanol. Cependant, les concentrations en fer ferreux continuent d'augmenter après 25 jours de culture, quand les teneurs en zinc tendent au contraire à décroître. Il semble même que les concentrations en fer ferreux commencent à augmenter après 30 jours d'incubation dans les cultures contenant de l'acétate ou du méthanol, mais la concentration en zinc n'accompagne pas ce phénomène. Il est possible qu'une réaction de précipitation ou d'adsorption du zinc sur certains composants du sol devienne prépondérante et masque la libération de cet élément. La concentration initiale en sulfate dans les cultures est donnée dans le tableau 17.

Culture	SO_4^{2-} (mg.l^{-1})
NIA	< 50
NIE	62
NIM	< 50
DnA	83
DnE	< 50
DnM	88
CH10A	60
CH10E	53
CH10M	65
CAsR1A	< 50
CAsR1E	< 50
CAsR1M	< 50
Témoin sans substrat carboné	101

Tabl. 17 - Sol S4, tests d'orientation, étape 1, concentration en sulfate dans les cultures après inoculation.

La concentration initiale en sulfate est faible, mais il n'est pas impossible que ce composé ait été réduit en sulfure. Si l'on considère que tout le sulfate est réduit, soit 100 mg.l^{-1} de SO_4^{2-}, une quantité de sulfure de zinc correspondant à 68 mg de Zn pourrait être produite. Dans les conditions de l'expérience, le sulfure de zinc devrait précipiter avant le sulfure de fer FeS. Or, si FeS est un solide noir très visible, le sulfure de zinc ZnS est blanc, et ne pourrait pas être détecté visuellement en présence de sol, surtout en faible quantité.

En fin d'expérience, les valeurs du pH et du potentiel électrochimiques sont mesurées dans les flacons de culture (tabl. 18).

Culture	**pH**	**Eh (en mV) (Ref. Ag/AgCl)**
NIA	8,1	- 237
NIE	6,6	- 172
NIM	7,75	- 335
DnA	8,2	- 386
DnE	6,8	- 349
DnM	7,7	- 378
CH10A	8,1	- 460
CH10E	6,6	- 375
CH10M	7,8	- 409
CAsR1A	8,3	- 349
CAsR1E	6,5	- 340
CAsR1M	7,5	- 447
Témoin sans substrat carboné	7,0	- 417

Tabl. 18 - Sol S4, tests d'orientation, étape 1, valeurs de pH et de potentiel électrochimique en fin d'expérience.

Le pH des cultures en présence d'éthanol est toujours inférieur à 7 (pH initial). Le pH des cultures avec acétate est supérieur à 8, et il est proche de 7,5 dans les essais sur méthanol. Le développement des micro-organismes semble donc s'accompagner d'une faible acidification du milieu. La production d'acide acétique pourrait expliquer la chute de pH dans les cultures sur éthanol. Le potentiel est très faible dans toutes les fioles, confirmant que les conditions d'anaérobiose étaient parfaitement établies.

Les teneurs en plomb et cadmium en solution sont toujours inférieures à respectivement 1 et 0,1 mg.l^{-1} dans les cultures.

b) Influence des substrats secondaires

En se basant sur les résultats de la première série de cultures, il a été décidé d'utiliser la population CAsR1 pour les essais suivants, en apportant de l'éthanol comme source de carbone et d'énergie.

L'influence de la concentration en urée sur la mise en solution du zinc et du fer est illustrée par la figure 18. Les résultats obtenus à 0,1 et 0,2 $g.l^{-1}$ d'urée sont du même ordre de grandeur. Un phénomène d'inhibition à 1 $g.l^{-1}$ d'urée est mis en évidence après 5 jours d'expérience. En fin d'expérience, les différences s'estompent entre les cultures à 0,1, 0,2 et 1 $g.l^{-1}$ d'urée. Il semble inutile d'apporter plus de 0,1 $g.l^{-1}$ d'urée aux micro-organismes.

L'influence de la concentration en DAP, source de phosphore, sur l'évolution des concentrations en zinc et fer ferreux est donnée par la figure 29. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le milieu ne contenant pas de DAP. Il est possible que l'inoculum ait apporté des traces de phosphore qui suffisent aux bactéries. Un effet inhibiteur du DAP lorsque sa concentration atteint 1 $g.l^{-1}$ semble ralentir la mise en solution du zinc.

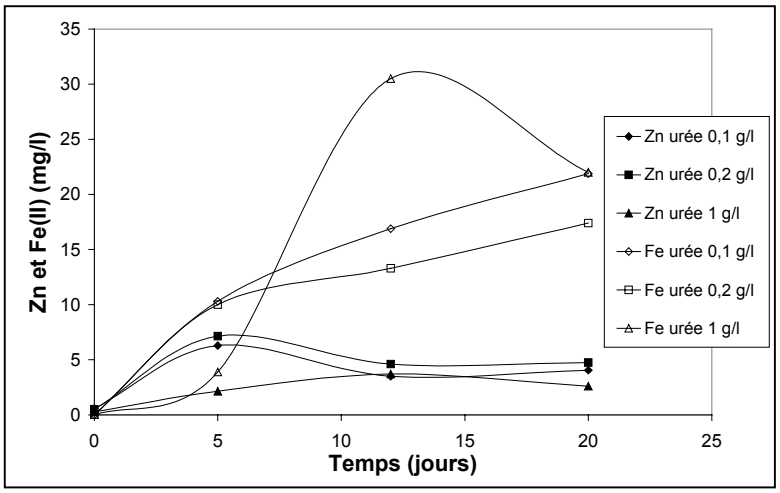


Fig. 28 - Sol S4, influence de la concentration en urée sur les concentrations en zinc et fer ferreux.

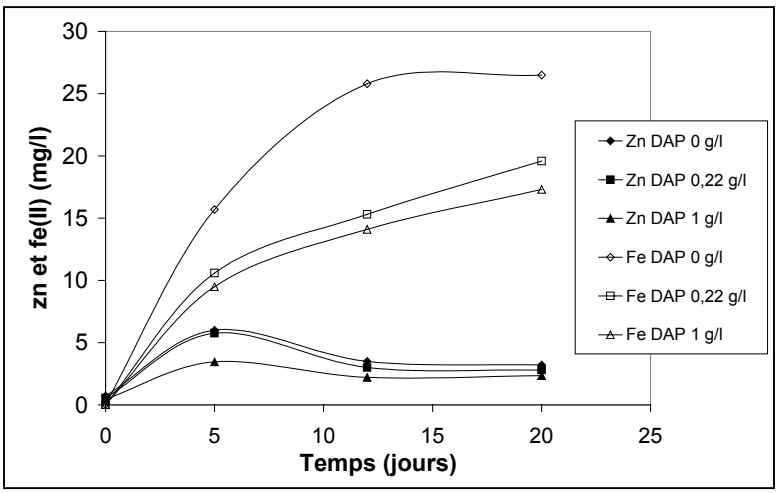


Fig. 29 - Sol S4, influence de la concentration en DAP sur les concentrations en zinc et fer ferreux.

L'influence de la concentration en magnésium est illustrée par la figure 30. Si cet élément ne semble pas influencer la dissolution du zinc, celle du fer semble stimulée lorsque la concentration en magnésium dans le milieu augmente. L'amplitude de ce phénomène est maximale après 5 jours d'incubation.

Comme pour le magnésium, le potassium (fig. 31) semble stimuler la dissolution du fer, mais pas celle du zinc. Cet effet est maximal après 12 jours d'incubation.

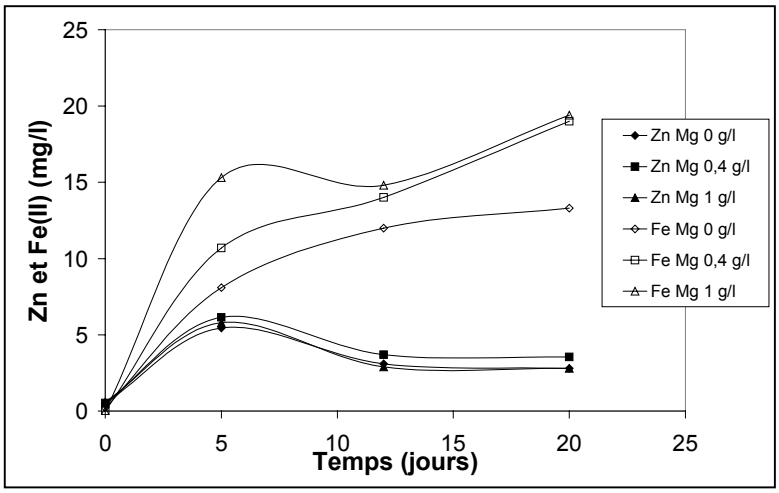


Fig. 30 - Sol S4, influence de la concentration en magnésium sur les concentrations en zinc et fer ferreux.

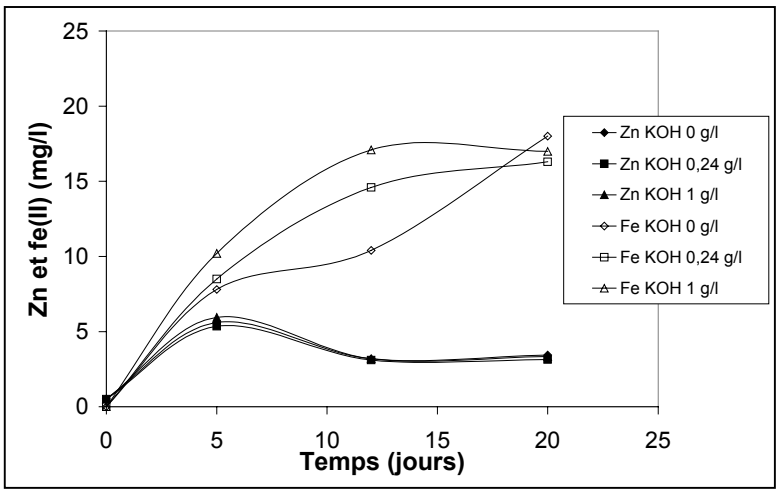


Fig. 31 - Sol S4, influence de la concentration en potassium sur les concentrations en zinc et fer ferreux.

L'analyse de la solution résultant d'une simple mise en pulpe du sol dans de l'eau déminéralisée à 40 % de solide a montré que S4 peut apporter aux bactéries du magnésium, du potassium et du phosphore, mais pas d'ammonium. Rapportées à 20 %

de solide, les quantités de nutriments correspondraient à 2,2 mg.l^{-1} de Mg, 8,8 mg.l^{-1} de potassium, et 2,4 mg.l^{-1} de phosphore. L'apport d'ammonium (ou d'urée) est indispensable, car les bactéries n'utilisent pas le nitrate comme source d'azote. Les faibles quantités de Mg et K apportées par le sol pourraient expliquer que l'activité des bactéries ferri-réductrices soit stimulée lorsque ces éléments sont présents dans le milieu de culture, ce qui est effectivement constaté. Par contre, il semble qu'il ne soit pas nécessaire d'apporter du phosphore dans le milieu de culture. La complexation du PO_4 avec le fer ferreux pourrait expliquer que la mise en solution du Fe(II) en absence de DAP semble plus élevée que dans les conditions standard.

Les valeurs de pH et de potentiel électrochimique, mesurées en fin d'expérience, sont données dans le tableau 19.

Culture	**pH**	**Eh (en mV) (Ref. Ag/AgCl)**
Urée 0,1 g.l^{-1}	6,40	-440
Urée 0,2 g.l^{-1}	6,64	-438
Urée 1 g.l^{-1}	7,15	-395
DAP 0 g.l-1	6,56	-415
DAP 0,22 g.l-1	6,62	-431
DAP 1 g.l^{-1}	6,08	-412
Mg 0 g.l^{-1}	6,45	-426
Mg 0,24 g.l^{-1}	6,50	-410
Mg 1 g.l^{-1}	6,60	-414
K 0 g.l^{-1}	6,60	-416
K 0,24 g.l^{-1}	6,55	-435
K 1 g.l^{-1}	6,56	-440

Tabl. 19 - Sol S4, tests d'orientation, étape 2, valeurs de pH et de potentiel électrochimique en fin d'expérience.

L'effet inhibiteur de l'urée à 1 g.l^{-1} est confirmé par un pH final plus élevé et un potentiel électrochimique moins négatif que dans les autres cultures.

Les teneurs en plomb et cadmium en solution sont toujours inférieures à respectivement 1 et 0,1 mg.l^{-1} dans les cultures.

c) Effet de la température

Des cultures ont été menées à 4 températures : 20, 25, 30 et 35 °C. Les résultats de cette expérience, en terme de mise en solution du zinc et du fer, sont donnés par la figure 32.

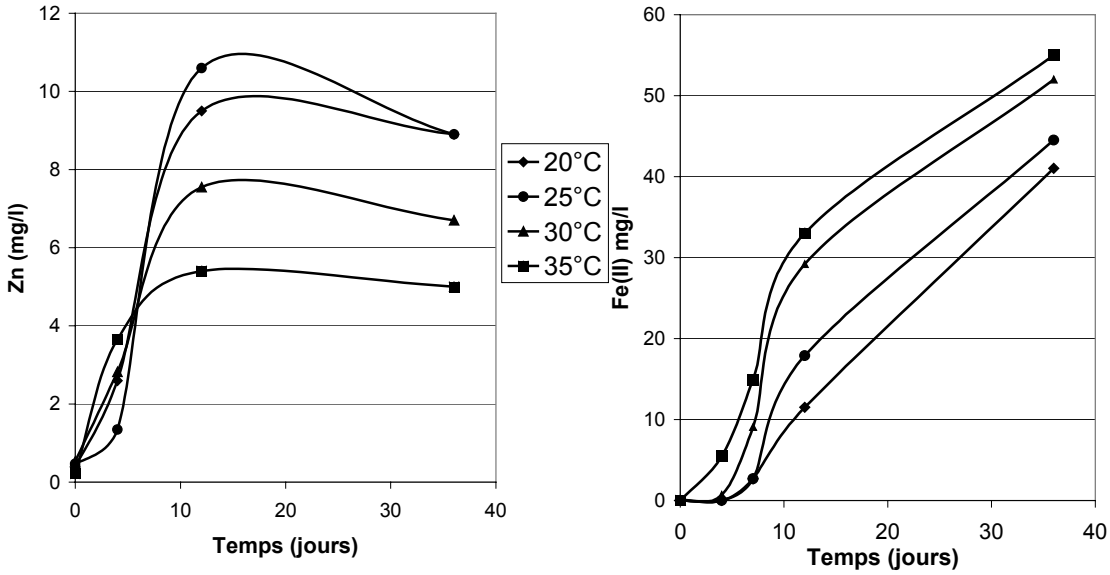


Fig. 32 - Test d'orientation sur sol S4 : effet de la température sur la mise en solution du zinc et du fer sous forme Fe(II).

Durant les premiers jours de culture, la mise en solution du zinc est d'autant plus rapide que la température est élevée. Cependant, après 10 jours d'incubation, la concentration en zinc atteint un plateau. Elle est alors d'autant plus élevée que la température est faible.

La solubilisation du fer sous forme Fe(II) est d'autant plus rapide que la température est élevée, au moins durant les deux premières semaines de culture. Par la suite, le fer continue à passer en solution, mais à une vitesse qui ne semble plus dépendre de la température.

Ces résultats montrent clairement que le comportement du zinc libéré en solution est différent de celui du fer. Le fer reste en solution, alors que le zinc semble précipiter, d'autant plus rapidement que la température est élevée. Ce phénomène est connu pour la précipitation de carbonates, lesquels ont une solubilité inverse en fonction de la température. La solubilité du zinc est plus faible que celle du Fe(II) dans les conditions de l'expérience (potentiel entre -200 et -400 mV, par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl, et pH proche de la neutralité), et diminue quand la température augmente.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ce résultat :

- une réaction de précipitation (carbonates), dont la vitesse augmente avec la température, se déroule ;
- l'éthanol est oxydé en acétate durant les premiers jours de culture. L'acétate, par chélation, maintient le zinc en solution. Mais par la suite, l'acétate est rapidement oxydé et le zinc est de moins en moins soluble. La réaction d'oxydation de l'acétate serait accélérée par l'augmentation de température.

d) Essai de traitement de 20 kg de sol S4 en réacteurs

L'évolution de la concentration en zinc dans les réacteurs est donnée par la figure 33. La libération du zinc en solution n'est pas régulière. Les phases d'augmentation de la concentration en zinc sont entrecoupées de périodes au cours desquelles la teneur en zinc est stable ou diminue. La concentration maximale en zinc est comprise entre 30 et 50 mg/l. Elle est atteinte après 40 jours de traitement.

La libération de fer en solution démarre après 7 jours d'expérience (fig. 34). Le fer solubilisé est presque entièrement sous forme Fe(II) (fig. 35). Elle est beaucoup plus régulière que la mise en solution du zinc, et se poursuit après 50 jours d'expérience, quand la concentration en zinc tend à décroître.

Ce résultat est cohérent avec les données présentées au paragraphe précédent. Il confirme que la libération du zinc en solution n'est pas directement corrélée à la réduction du fer.

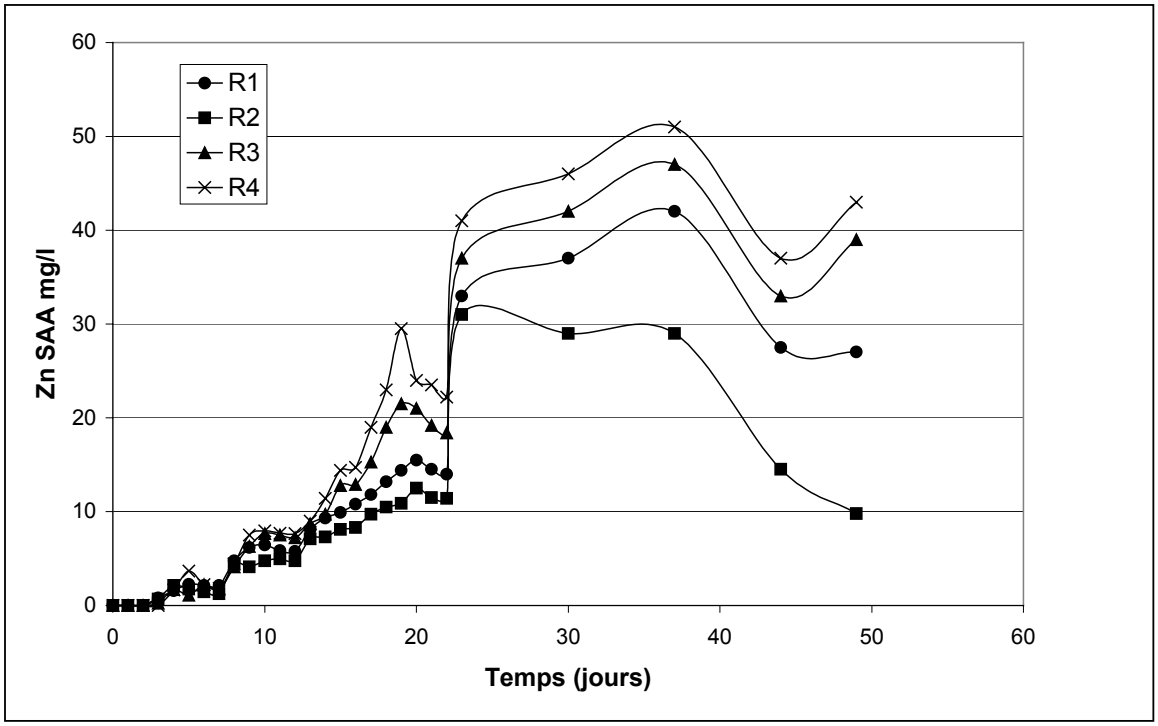


Fig. 33 - Évolution de la concentration en zinc, dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique, dans les quatre réacteurs.

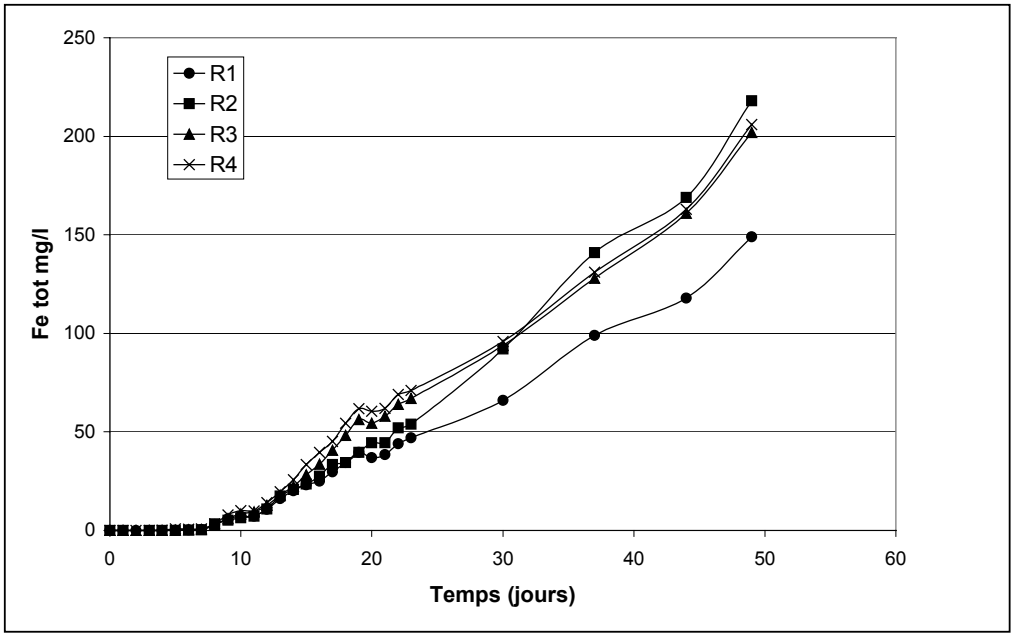


Fig. 34 - Évolution de la concentration en fer total, dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique, dans les quatre réacteurs.

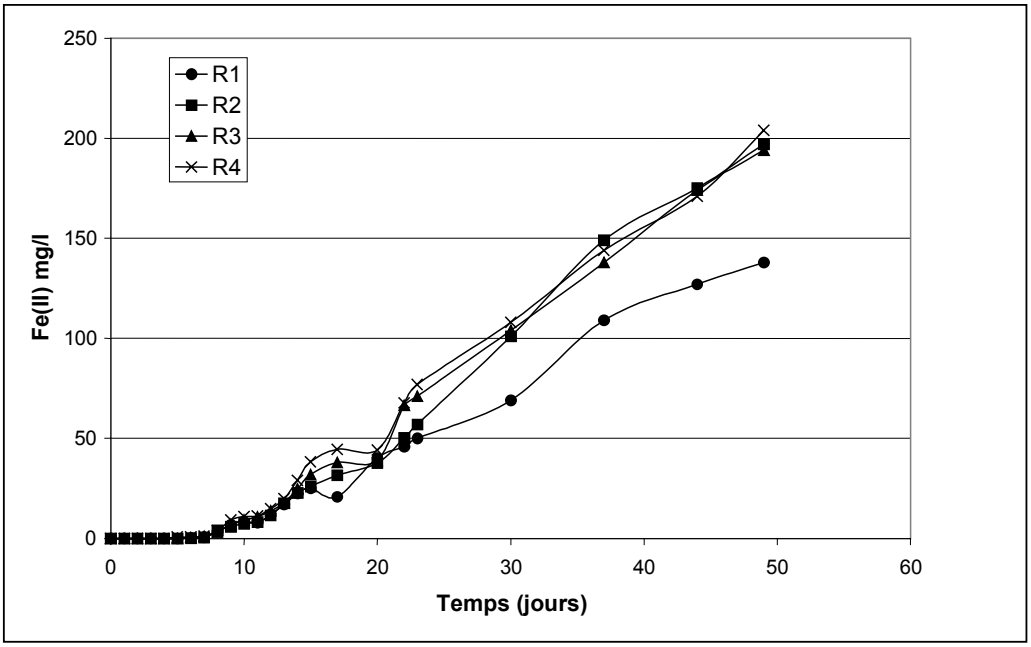


Fig. 35 - Évolution de la concentration en fer ferreux, dosé par colorimétrie, dans les quatre réacteurs.

Plusieurs ajouts de glucose ont été effectués au cours de l'expérience. Chaque ajout correspondait à 1 g de glucose par litre de phase liquide. En début d'expérience, ces ajouts de glucose ont entraîné des chutes de pH. Entre deux ajouts, le pH augmentait et la

concentration en zinc en solution se stabilisait (fig. 36). Jusqu'au 15e jour d'expérience, les diminutions de pH sont corrélées aux phases d'augmentation de la concentration en zinc. Par contre, au-delà du 15e jour, les ajouts de glucose n'ont plus d'influence notable sur le pH, qui se stabilise entre 4,5 et 5,5. À partir de ce moment, la concentration en zinc n'est plus nettement influencée par le pH. Il est probable que le glucose a été dégradé en acétate. Le pH du tampon acétate/acide acétique est égal à 4,5. Une analyse réalisée en fin d'expérience sur la phase liquide a révélé la présence de 1,45 g/l d'acide acétique. Les deux autres acides organiques recherchés dans cette solution, l'acide butyrique et l'acide propanoïque, n'ont pas été détectés. Il est cependant probable que d'autres acides organiques, non analysés, ont été produits par les bactéries. En effet, l'odeur très forte qui se dégageait du contenu des réacteurs n'était pas seulement due à la présence d'acide acétique.

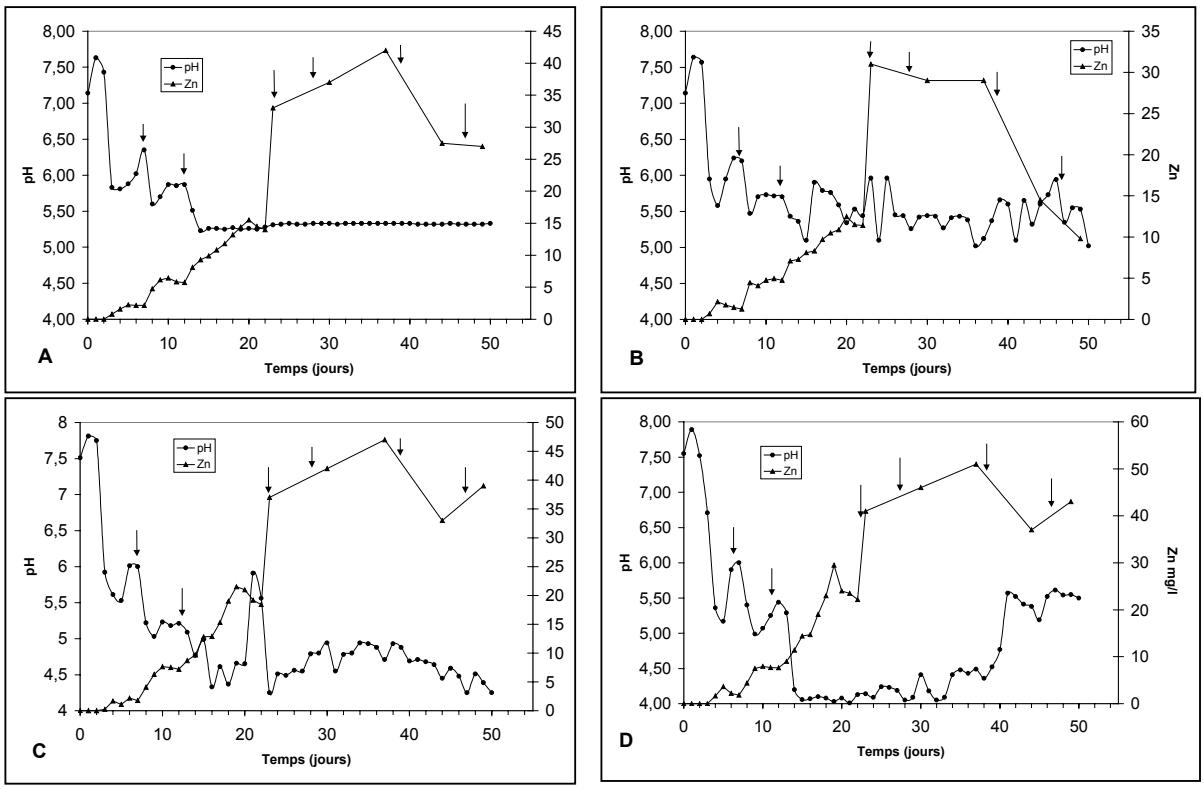


Fig. 36 - Évolution du pH et de la concentration en zinc dans les réacteurs : (A) réacteur 1 ; (B) réacteur 2 ; (C) réacteur 3 ; (D) réacteur 4. Les flèches indiquent les ajouts de glucose.

Il est probable que les acides organiques issus de la dégradation du glucose, par leur pouvoir chélatant, favorisent le maintien du zinc sous forme solubilisée. Les acides organiques sont eux-mêmes progressivement dégradés en CO_2, et l'effet de chélation diminue au cours du temps après un ajout de glucose. Le pH lui-même a une influence directe sur la mise en solution du zinc par lixiviation acide.

Les concentrations en sulfate en solution ont été régulièrement analysées dans les quatre réacteurs en début d'expérience. Elles n'excèdent jamais 40 mg/l. Lors de l'arrêt de l'expérience, des traînées noires ont cependant été observées dans les boues récupérées en fond de réacteur. La teneur en soufre-sulfure dans la phase solide après traitement a donc été analysée. Sa concentration s'élève à 0,07 %, ce qui est équivalent à la concentration initiale en soufre dans S4. Cependant, seulement 5 % du soufre initialement présent dans S4 a été libéré sous forme de sulfate. Des sulfures étaient donc déjà présents dans S4 en début d'expérience. En tenant compte du degré de précision de l'analyse, ces données ne permettent pas de conclure que du zinc a été précipité sous forme de sulfure. Si les 40 mg/l de sulfate libérés en solution ont été entièrement réduits en HS^-, ils ont pu faire précipiter au plus 27 mg/l de zinc. Le seul processus de réduction bactérienne du sulfate ne pourrait donc pas expliquer pourquoi la concentration du zinc en solution est limitée à 40 mg/l dans les conditions de l'expérience.

La concentration en zinc en solution est donc liée aux paramètres suivants, par ordre de probabilité décroissante :

- le pH (certain) ;
- la concentration en acides organiques (très probable) ;
- la réduction bactérienne des oxy-hydroxydes de fer (probable) ;
- des réactions de précipitation sous forme de carbonates ou de sulfures (possible).

La combinaison de ces différents facteurs aboutit à une mise en solution de zinc, qui est stoppée lorsqu'un équilibre entre les réactions de dissolution et de précipitation est atteint. La stabilisation du pH, dans un milieu tamponné par les acides organiques, impose une concentration en zinc correspondant à la saturation du milieu. La dissolution du fer se poursuit, mais la concentration en zinc n'augmente plus. Le taux d'extraction du zinc dépend alors du rapport liquide/solide. *Ainsi, la concentration maximale en solution atteinte lors des essais pilote (30-50 mg/l) est tout à fait comparable à celle qui a été obtenue par le LAEPSI lors des tests d'orientation (40 mg/l). Cependant, le taux de solide étant deux fois plus élevé à l'échelle pilote que lors des essais d'orientation, le rendement d'extraction à l'échelle pilote est deux fois plus faible.*

Le bilan, donné en annexe 7, montre que 7,75 % du zinc initialement présent dans les 20 kg de sol ont été récupérés dans la phase liquide.

Le plomb demeure très peu soluble dans les conditions appliquées. La quantité de plomb récupérée en solution n'excède pas 0,12 %.

Dans le réacteur 1, des prélèvements de sol ont été effectués au cours de l'expérience afin de suivre l'évolution de la concentration en zinc dans la phase solide (fig. 37). La diminution de la teneur en zinc dans le sol est cohérente avec l'augmentation de la concentration en solution. Le pourcentage de zinc éliminé d'après ces analyses du sol traité dans le réacteur 1 atteint 7,68 %.

Les résultats des essais de caractérisation finale effectués par le coordonnateur sont proches de ces résultats : la teneur finale en zinc est de 1 660 mg/kg MS, valeur supérieure à la concentration correspondant à l'objectif n° 1 (1 000 mg/kg). Le sol traité par biolixiviation contient moins de plomb et de cuivre que le sol initial. Mais l'objectif n° 1 n'est pas atteint pour le plomb. L'essai de lixiviation NF X 31-210 montre que le traitement anaérobie amplifie légèrement la fraction lixiviable de plomb et de zinc. Ce phénomène est moins marqué lors de l'essai de percolation, qui met par contre en évidence une mobilisation de l'arsenic plus élevée dans le sol traité que dans le sol initial. Malgré cette augmentation de la mobilité de certains métaux, le sol traité par biolixiviation présente moins de phytotoxicité et d'écotoxicité que le sol initial.

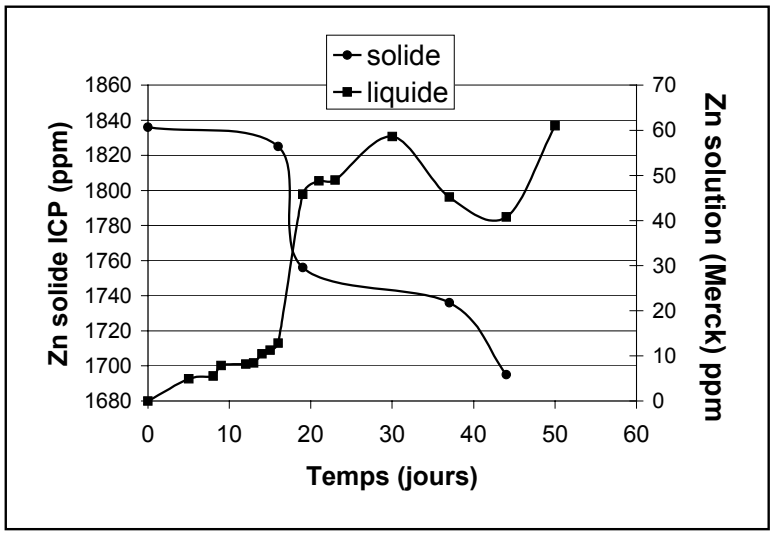


Fig. 37 - Évolution de la concentration en zinc dans les phases solide et liquide du réacteur 1.

3.4.5. Conclusion sur l'application de la biolixiviation au sol S4

Les essais d'orientation effectués avec le sol S4 ont fourni les indications suivantes :

- la biolixiviation aérobie permet d'extraire tout le zinc, mais pas le plomb (résultats communiqués par le LAEPSI) ;
- la biolixiviation anaérobie conduit à la dissolution d'une partie du zinc, mais pas du plomb.

Un traitement biologique, dans les conditions de l'étude proposée, ne serait pas efficace pour extraire le plomb.

En ce qui concerne le zinc, le traitement aérobie semble à première vue envisageable. Cependant, l'extraction du zinc par la voie aérobie s'accompagne d'une acidification du milieu jusqu'à pH 1. Cette acidification est liée à l'oxydation du soufre élémentaire ajouté. Une telle réaction est équivalente à l'ajout d'acide sulfurique, et conduit à la

dissolution d'une fraction importante du sol. Une destruction du sol n'étant pas souhaitée, cette option de traitement n'a pas été testée à plus grande échelle.

Le traitement anaérobie semblait plus prometteur, car il n'induit qu'une acidification modérée du sol (pH 4-5). De plus, les premiers résultats annoncés par le LAEPSI indiquaient un taux d'extraction du zinc proche de 50 %, qui aurait permis d'atteindre l'objectif de mise en décharge de classe 3. L'essai pilote a donc été réalisé suivant la voie de traitement anaérobie.

Cependant, d'après le bilan de cet essai, seulement 7,5 % du zinc a été extrait. Le processus de dissolution des oxy-hydroxydes de fer a bien été observé, mais l'efficacité du traitement est limitée par la faible solubilité des métaux à extraire. Pour améliorer les performances du système, il serait nécessaire de réduire considérablement le taux de solide. En théorie, à 2 % de solide, tout le zinc pourrait être solubilisé. Cependant, du point de vue pratique et économique, cette configuration ne serait pas applicable. Le temps de séjour nécessaire pour atteindre la concentration maximale en zinc (1 mois) est une limitation majeure.

Un traitement par percolation pourrait peut-être améliorer le taux d'extraction. En effet, un apport de milieu neuf en continu permettrait de se placer dans des conditions non saturantes pour le zinc et de limiter les réactions de précipitation.

En conclusion, le traitement par biolixiviation n'est pas actuellement applicable à un sol de type S4. Le plomb n'est pas extrait, et la réalisation de travaux de recherche et développement complémentaires serait nécessaire pour améliorer la cinétique et l'efficacité du procédé pour le zinc.

4. Problématique « ancienne exploitation minière » : essais de traitabilité sur le sol S6

4.1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE DE L'ÉCHANTILLON S6

4.1.1. Objectifs de traitement

Le sol S6 provient d'un ancien site minier. Il contient plus de trois pour-cent d'arsenic (> 31 000 mg/kg de matière sèche), ce qui constitue une teneur particulièrement élevée.

Pour mémoire, il convient de comparer cette valeur à la valeur de définition de source-sol (VDSS)[3] telle que définie dans l'ouvrage « Gestion des sites (potentiellement) pollués », version 2, juillet 2000 élaboré par le Ministère de l'Aménagement du Territoire (MATE) qui est de 19 mg/kg.

Deux objectifs de traitement ont été fixés par INSAVALOR/POLDEN. L'atteinte de ces objectifs est définie au moyen de valeurs seuils de concentrations obtenues par un essai de percolation en colonne. Pour le métalloïde[4] arsenic et les métaux cadmium, zinc, plomb, les valeurs seuils des percolats sont les suivantes :

Paramètres	Objectif 1 mg/l	Objectif 2 mg/l
Arsenic	0,5	0,1
Cadmium	0,03	0,01
Zinc	1,5	5

Pour faciliter l'auto-évaluation des partenaires du projet, les valeurs de références en terme de concentration dans le sol ont été définies :

Paramètres	Objectif 1 mg/kg	Objectif 2 mg/kg
Arsenic	100	40
Cadmium	20	6
Zinc	1 000	400

Il apparaît d'ores et déjà qu'en raison des teneurs de départ en arsenic (> 31 000 mg/kg), les objectifs ne pourront être atteints sur le solide ; en effet, d'expérience, il n'est pas envisageable d'abaisser une teneur d'un facteur de 300.

[3] Les valeurs de source-sol sont des concentrations en un élément (une substance, un composé) qui permettent de définir qu'un sol est une source de pollution potentielle, et ce, quel que soit le milieu de transfert et d'exposition considéré.

[4] Dans la suite du rapport, nous appliquerons le terme de « métal » à l'arsenic, en raison de la connotation liée à sa toxicité (métaux lourds). Idem pour l'antimoine.

Les objectifs sur les percolats peuvent potentiellement être atteints, si les traitements permettent de bloquer l'arsenic sous des formes peu solubles ou peu disponibles (par exemple, coprécipitation plutôt que sorption).

Une partie de la méthodologie appliquée sur le sol S6 est proche de celle présentée précédemment pour le sol S4, aussi il y sera fait référence pour les rappels de principe.

4.1.2. Préparation de l'échantillon S6

Prélèvement et conditionnement réalisés par INSAVALOR/POLDEN

Le sol du site a été prélevé à la pelle mécanique sur une hauteur d'environ 30 cm. Un criblage en deux étapes a permis d'éliminer la majeure partie des éléments du sol plus gros que 20 mm. Après homogénéisation, le sol est réparti en fûts de 60 litres de sol humide et envoyé aux différents partenaires. Le BRGM a réceptionné 4 de ces fûts.

À réception au BRGM, le contenu des quatre fûts a été regroupé, homogénéisé, puis quarté à l'aide d'un diviseur à rifles en vue d'obtenir :

- une souche,
- un lot de masse importante, qui servira d'alimentation aux essais à échelle pilote,
- des sous-échantillons destinés aux travaux de laboratoire, ensachés par lots d'environ 1,5 kg.

4.2. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ARSENIC EN CONTEXTE MINIER, SON COMPORTEMENT DANS LES SOLS ET SUR LA BIORÉDUCTION

De très nombreux processus physico-chimiques tels que la sorption, la coprécipitation, l'oxydoréduction et l'activité biologique interviennent sur le comportement de l'arsenic dans les sols. Un rappel des principales propriétés géochimiques de l'arsenic est donc nécessaire à la compréhension des choix méthodologiques réalisés et éclaire les résultats obtenus sur le sol S6.

Ce rappel bibliographique a été essentiellement constitué à partir de la monographie dédiée à l'arsenic par Nriagu (1994) dans "Advances in Environmental Science and Technology", ainsi que par l'article intitulé « Réhabilitation de sites miniers et physico-chimie de l'arsenic » de J. Barbier (2000). Cet article présente les spécificités françaises et en particulier insiste sur les occurrences de minéraux d'arsenic de basse température.

4.2.1. L'arsenic, un polluant au comportement anionique

L'arsenic peut exister dans la nature sous différents états d'oxydation -III, 0, +III et +V ; les diagrammes Eh-pH correspondants ont été publiés ou repris par de nombreux auteurs (Brookins, 1988 ; cf. fig. 38).

L'arsenic natif (0) est rare ; l'arsenic de valence –III n'est rencontré que dans les milieux très réducteurs où sa présence serait catalysée par l'activité microbiologique. Les deux principaux états de valence dans l'environnement naturel sont donc les états +III et +V et l'arsenic forme deux familles d'espèces ioniques :

Les arséniates : H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ et AsO_4^{3-}, où l'arsenic est à l'état de valence +V.

Les arsénites : H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ et AsO_3^{3-}, où l'arsenic est à l'état de valence +III.

En milieu réducteur, tels que les sédiments par exemple, c'est la forme trivalente qui domine : l'arsénite est relativement soluble, sauf en présence de soufre où il précipite sous forme de sulfures (si les conditions sont assez réductrices).

En milieu oxydant (circulation d'oxygène), c'est la forme pentavalente qui domine : soluble, cette forme a une forte tendance à être sorbée ou coprécipitée sur les oxyhydroxydes de fer.

La mobilité de l'arsenic sera donc fortement conditionnée par l'état d'oxydoréduction du milieu.

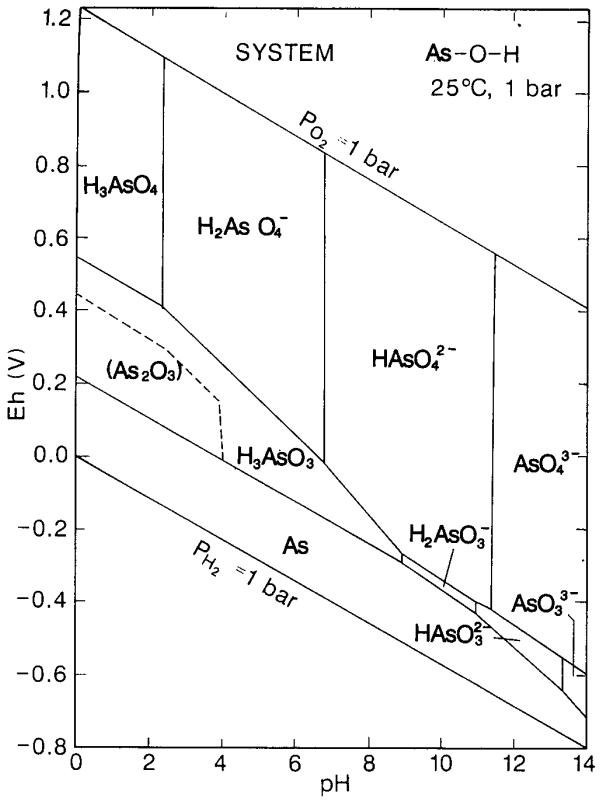


Fig. 38 - Diagramme Eh-pH. Système As-O-H, activité As = 10^{-6} *(extrait de Brookins, 1988).*

4.2.2. L'arsenic dans le contexte minier et principales phases porteuses – naturelles ou anthropiques- d'arsenic rencontrées

L'arsenic généré par les sites miniers est le plus souvent un sous-produit de la métallurgie des minerais métalliques non-ferreux contenant : or, argent, plomb, nickel ou du cobalt.

À quelques exceptions près, la vente d'arsenic, sous quelque forme que ce soit, n'a jamais été la raison de l'ouverture d'une mine. La présence de cet élément est plutôt une gêne dans le sens où il accompagne, quasi systématiquement, la production de concentrés valorisables et oblige à effectuer des opérations spécifiques pour l'éliminer dans le cycle de fabrication des métaux. Il est donc pénalisant en terme de coût opératoire, d'impuretés. De plus, son inéluctable dispersion lors des étapes d'exploitation et de traitements du minerai est à l'origine de pollution ; en effet, un site minier est composé de secteurs qui ont tous vocation à concentrer le plus possible l'élément valorisable. Le domaine de concentration s'étend de la sélectivité à l'abattage jusqu'aux traitements métallurgiques qui vont éliminer les impuretés des concentrés intermédiaires produits. À chacune des étapes de concentration, le rendement d'opération n'atteint jamais 100 %. Il y a donc perte. Comme les secteurs du site minier sont géographiquement espacés (sur plusieurs km²), le minéral se trouve dispersé et affecte les sols, les eaux et l'air.

Les vecteurs de dispersion, lors des différentes étapes du traitement sont succinctement présentées dans le tableau page suivante.

a) Formes primaires de l'arsenic

Les principaux minéraux porteurs d'arsenic sont :

Minéral	Formule	As contenu %
Arsénopyrite (ou mispickel)	FeAsS	46
Löllingite	$FeAs_2$	73
Orpiment	As_2S_3	61
Réalgar	AsS	70
Arsenic natif	As	90-100

Parmi ces minéraux, seul l'arsénopyrite est majoritairement rencontré dans les exploitations françaises et fournit le sous-produit As_2O_3 (arsénolite). C'est par exemple le cas du Châtelet (site fermé) et de Salsigne (site en fonctionnement mais dont le secteur pyrométallurgique est fermé).

Secteurs de la mine	**Opérations**	**vecteur**	**granulométrie**	Remarques
1-Mine souterraine	Exhaure Aérage Extraction Concassage primaire Stocks de production Stocks marginaux Verses à stérile	Eau Air Roulage –sol- air - pluie Air - pluie Air – pluie Air – pluie Air – pluie	0 – 5mm 0 – 100µm 0 – 500mm 0 – 100µm 0 – 100µm 0 – 0.1-1mm 0 – 0.1-1mm 0 – 0.1-1mm	Vers les cours d'eau Envolées Pertes le long des voies et envolées - ruissellement Envolées - ruissellement Ruissellement – envolées Ruissellement – envolées Ruissellement – envolées
2-Mine à ciel ouvert	Abattage Exhaure Extraction Concassage Stocks	Air Eau Roulage – air et pluie Air – pluie Air - pluie	0 – 100µm 0 – 5mm 0 – 500mm 0 – 100µm 0 – 100µm 0 – 100µm	Envolées Vers les cours d'eau Pertes le long des voies – envolées – ruissellement Envolées - ruissellement Envolées - ruissellement
3-Concentrateur	Concassage Stocks Flottation -pulpe Cyanuration -pulpe Bassins rejets solide Bassins rejets liquide Stocks concentrés	Air – pluie Air – pluie eau eau eau eau air - pluie	0 – 100µm 0 – 1mm 0 – 100µm 0 – 100µm 0 – 5mm 0 – 100µm 0 – 100µm	Envolées – ruissellement Envolées – ruissellement Fuites de pulpe Fuites de pulpe Envolées – ruissellement-infiltrations Infiltration-surverse Envolées – ruissellement
4-Usine métallurgique	Séchage Grillage Condensation Fusions Solubilisation Stocks intermédiaires Stocks tampon	Air-sol-eau Air-sol-eau Air-sol-eau Air-sol-eau Air-sol-eau Air-sol-eau Air-sol-eau	0 – 100µm 0 – 100µm As_2O_3 0 – 100µm solutions As_2O_3 – 100µm	Minéral Minéral + As_2O_3 As_2O_3 Trace du minéral et d'As_2O_3 dans scories As_2O_3 Avant conditionnement ou transformation

La pyrite (FeS_2), sulfure de fer et minerai très commun, contient toujours un peu d'arsenic. La problématique minière peut ainsi se rapprocher fortement de celle décrite pour l'arsénopyrite lors de l'altération (le contenu en arsenic peut se révéler être un vrai problème dans le cas des cendres issues du grillage des pyrites).

D'une façon générale, lors des étapes d'extraction et de concentration, l'arsenic reste dans sa forme originelle, c'est-à-dire associé et intégré dans son minéral porteur ; cela dans la mesure où les temps de rétention dans les stocks tampons et intermédiaires ne sont pas trop longs pour qu'une oxydation se produise. Il en est de même dans les eaux d'exhaure si celles-ci sont recyclées car elles deviennent de plus en plus agressives vis-à-vis des sulfures.

C'est au niveau de l'usine métallurgique que l'arsenic est transformé et il est produit sous forme +III, As_2O_3 (arsénolite), phase très soluble. Il est également retrouvé dans les scories et laitiers où il est alors présent sous forme de sulfures (mattes) ou bien en constituant à part entière des verres (essentiellement ferrifères).

b) Formes secondaires (les phases d'altération) d'arsenic

À notre connaissance, il n'existe que peu de travaux portant sur des phases artificielles à arsenic et leur altération (Davis *et al.*, 1996). Les formes secondaires ou phases d'altération, trouvées dans le contexte minier sont essentiellement des produits de l'oxydation des phases primaires naturelles. À ce titre, la description suivante reprend des observations réalisées aussi bien en contexte naturel que spécifiquement minier.

Il apparaît pertinent d'établir une distinction entre le haut et le bas de la zone d'oxydation, ou plus précisément, entre le niveau des aquifères d'une part (milieu saturé) et celui des affleurements et des sols d'autre part (milieu non saturé). En effet, certains auteurs invoquent pour le comportement de l'arsenic, une différence entre le sommet et la base de la zone d'oxydation.

La majeure partie des occurrences minéralogiques décrites, en France comme ailleurs, vient du milieu géologique particulier constitué par la zone d'oxydation. Dans l'ensemble de cette zone la circulation des eaux météoriques s'accompagne, lorsqu'elles ne présentent pas de teneurs trop fortes en matières organiques, d'un apport d'oxygène au milieu environnant. Cet apport modifie la minéralogie et la spéciation originelles de nombreux éléments, dont l'arsenic. C'est ce qui arrive en particulier lorsque des roches sont portées à l'affleurement par suite de fouilles, tranchées, travaux miniers, exécution de carrières ou d'ouvrages de génie civil, etc. C'est le cas par exemple du « drainage acide » observé pour les roches non carbonatées à traces de sulfures (grès, quartzites, etc.).

L'altération météorique des arséniures ou sulfures d'arsenic, induit la formation d'un cortège de minéraux parfois spectaculaires où l'arsenic, sous forme +V, constitue des minéraux de la famille des arséniates (avec le radical AsO_4). Les minéraux d'arsenic décrits en France sont très nombreux et variés, mais beaucoup sont rares et ne constituent que des curiosités minéralogiques. On ne les rencontre pratiquement, qu'à l'aplomb ou à proximité de minéralisations contenant des sulfures. Ces minéralisations sont toutefois relativement répandues en France, notamment dans tous les massifs hercyniens et dans leurs bordures (Barbier, 1979).

Dans le milieu naturel, la fréquence des arséniates en tant que minéraux, dépend de celle des cations associés. Le fer étant l'un des éléments les plus abondants, les espèces les plus courantes sont la scorodite (voir le tabl. 1, page 30, récapitulant les compositions chimiques) et à moindre titre la pharmacosidérite. Plus rares sont les arséniates de cobalt ou nickel, produits d'altération de sulfures de Ni et Co ; ainsi qu'un autre arséniate de fer de la même famille minéralogique, la symplesite. L'arséniate de calcium, la pharmacolite a été décrite en milieu carbonaté. Elle est anecdotique en milieu naturel. Elle a été décrite, avec d'autres arséniates de calcium par Juillot *et al.*, 1999 et Ildefonse *et al.*, 1999 dans le contexte d'une friche industrielle. Les modifications des caractéristiques physico-chimiques des eaux de la friche entraînent des changements dans la nature et les proportions des phases porteuses de l'arsenic en fonction de l'altitude de la friche.

Par ailleurs il existe des espèces mixtes d'arséniates et de sulfates, hydroxylées, et plus ou moins hydratées. Elles ne peuvent exister que dans des milieux riches en sulfates, c'est-à-dire dans la zone d'oxydation de minéraux sulfurés. Aussi ne sont-elles pas ubiquistes, mais sans doute localisées à proximité immédiate des gîtes sulfurés. La signification de ces espèces mérite d'être étudiée, car il est très possible qu'elles soient caractéristiques de la partie inférieure de la zone d'oxydation.

Les travaux de Bowell *et al., (*1994) ont donné une liste de minéraux d'oxydation arséniés de Fe^{III}, formés aux dépens des sulfures et de l'arsénopyrite : or un point très important est que selon ces auteurs, de tels minéraux n'existeraient qu'à la base de la zone de l'altération météorique. Au sommet de cette zone ainsi que dans les sols, ils seraient remplacés en tant que porteur de l'arsenic par l'hématite et la goethite, sur lesquels l'arsenic ne serait non plus exprimé sous forme minéralogique mais sorbé. En montrant de bas en haut la transition d'arséniates ferriques vers des oxyhydroxydes comme la goethite et l'hématite, Bowell *et al.* (1994) rendent compte de nombreuses observations selon lesquelles la scorodite (minéral auquel on pense le plus fréquemment en tant que porteur de l'arsenic dans la zone d'oxydation) serait *peu* s*table* dans des conditions météoriques de surface.

Une étude réalisée par Leblanc *et al.* (1996), fournit des indications précieuses sur le domaine de stabilité de ces arséniates de fer et des minéraux connexes. Ce travail a porté sur les minéraux observés sur des sédiments d'un ruisseau, en aval de l'ancienne mine de Carnoulès (Cévennes). Ces sédiments sont couverts de dépôts de type stromatolithiques (induit par des algues encroûtantes), dans lesquels a été montré l'existence d'un cortège minéralogique déjà signalé, à la fois lors de travaux expérimentaux (Nordstrom et Parks, 1987) et effectivement observé sur le terrain (Bowell *et al.*, 1994) : scorodite, bukovskyite, angelellite, avec à Carnoulès de surcroît présence de beudantite. De toute évidence, ces minéraux se forment rapidement en quelques dizaines d'années, car à Carnoulès ils ne peuvent qu'être postérieurs à l'ouverture de la mine. Ils se forment en milieu saturé, dans des conditions de Eh – pH mesurées : + 0,16 V à + 0,54 V pour le potentiel redox, et 2 à 3 pour le pH. Moreno *et al.* (1999) trouvent de la scorodite en aval d'une ancienne mine, dans une eau à pH très légèrement plus basique : 3,9. Ce cortège d'arséniates de fer et de sulfoarséniates pourrait donc constituer une forme *transitoire* d'oxydation des sulfures à arsenic, se formant essentiellement dans le cas d'une altération rapide, notamment sous l'effet d'actions anthropiques.

Ainsi, un certain nombre d'arséniates de fer décrits dans la littérature sont probablement des espèces *transitoires*, qui dérivent de l'oxydation *provoquée* (par la mise en contact de ces espèces avec l'air après creusement, etc.) de sulfures et d'arséniures. Certaines espèces doivent cependant exister en milieu noyé, sous le niveau hydrostatique : Bowell *et al. (*1994) attribuent la présence de scorodite, de kankite, bukovskyite, et pitticite (de formule mal définie ou variable) à des processus d'altération météorique et non à des artefacts.

Parmi les espèces stables couramment observées en surface, la pharmacosidérite a été rencontrée à l'affleurement de quelques gîtes arséniés. C'est le cas, par exemple de

l'anomalie géochimique d'Echassière (Allier). Les travaux de Morin *et al.* (2000) montrent que la pharmacosidérite est progressivement remplacée par des complexes de sorption dans les horizons de surface du sol. Ce changement de spéciation est attribué à la dissolution partielle de la pharmacosidérite sous l'effet des eaux de percolation, une partie de l'arsenic étant piégée à la surface des oxyhydroxydes de fer.

Pour conclure, du point de vue des occurrences, les minéraux d'arsenic de surface sont moins nombreux que ceux rencontrés dans des conditions de saturation et sont surtout constitués par les arséniates ferriques (pharmacosidérite et scorodite). Les minéraux d'arsenic auraient tendance à disparaître vers le haut des profils (dans les sols) au profit des oxyhydroxydes où l'arsenic est sorbé (Bowell *et al.,* 1994 ; Juillot, 1998 ; Morin *et al.*, 2000).

c) Les principales phases contrôlant l'arsenic dans les sols

L'arsenic se fixe facilement sur de nombreux constituants des sols : oxydes-hydroxydes (de fer en particulier), argiles, complexes argilo-humiques, matières organiques. La sorption de l'arsenic dans les sols a fait l'objet de travaux extrêmement nombreux en raison de l'incidence potentielle sur la croissance ou sur qualité des produits agricoles, donc sur la santé.

• Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (et d'aluminium)

L'arsenic a un comportement qui rappelle celui du phosphore : en effet, les arséniates formés sur le radical AsO_4^{3-} sont les homologues des orthophosphates PO_4^{3-} qui constituent l'unique forme du phosphore non organique dans le milieu naturel.

Schématiquement, il existerait sur les oxy-hydroxydes des sites particuliers, auxquels viendraient se lier des anions comme AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$ etc., selon des réactions comme ci-après :

$$M - OH + H_2O \Leftrightarrow M - OH_2^+ + OH^-$$
$$M - OH_2^+ + H_2AsO_4^- \Leftrightarrow M - OH_2^+ .... H_2AsO_4^-$$
$$ou$$
$$M - OH + H_2AsO_4^- \Leftrightarrow M - HAsO_4^- + H_2O$$

Cette fixation pouvant s'accompagner d'un changement d'oxydation de l'arsenic (III vers V) comme cela a été montré en présence d'oxyde de manganèse (MnO_2) recouvrant des sédiments (Oscarsin *et al.,* 1980, 1981).

$$HAsO_2 + MnO_2 \rightarrow (MnO_2).HAsO_2$$
$$(MnO_2).HAsO_2 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + MnO$$
$$H_3AsO_4 \rightarrow H_2AsO_4^- + H^+$$
$$H_2AsO_4^- \rightarrow HAsO_4^{2-} H^+$$
$$(MnO_2).HAsO_2 + 2H^+ \rightarrow H_3AsO_4 + Mn^{2+}$$

Masscheleyn *et al*. (1991) et Marin *et al*. (1993) ont mis en évidence la présence d'As(V) en solution en conditions réductrices. Masschheleyn *et al*. (1991) avancent deux hypothèses :

- compétition du Fe(III) comme accepteur terminal d'électron dans la respiration microbienne (1) ;

$$Fe_2O_3 + 4H^+ + AsO_3^{3-} \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + AsO_4^{3-} + 2H_2O \qquad \Delta E^0 = 0{,}21 \text{ V} \qquad (1)$$

- la présence d'oxydes de Mn(IV) qui sont des oxydants forts d'As(III) (2).

$$MnO_2 + 2H^+ + AsO_3^{3-} \Leftrightarrow Mn^{2+} + AsO_4^{3-} + H_2O \qquad \Delta E^0 = 0{,}67 \text{ V} \qquad (2)$$

D'une façon générale, les arséniates se fixeraient plus volontiers que les arsénites, et ces derniers plus que les composés organiques d'arsenic (Cox et Ghosh, 1994). Il résulte que la sorption de l'arsenic, et par suite sa rétention dans les sols, dépend du potentiel d'oxydation du milieu, qui contrôle la spéciation de As en solution ; de plus sorption et rétention sont sous l'influence :

- du pH, puisque des ions H entrent dans la composition des ions arséniés ;
- des ions compétiteurs aux propriétés chimiques analogues, comme les orthophosphates ;
- de la cristallinité des oxydes ou hydroxydes sur lesquels les ions viennent se sorber : un oxyde bien cristallisé présentera une surface spécifique moins favorable à la sorption.

Une revue récente sur l'arsenic dans les sols (Yan-Chu, 1994) considère que la liaison Fe-As est la forme dominante, devant la liaison Al-As.

• Les minéraux argileux

Cette liaison Al-As est probablement à imputer aux minéraux argileux (Goldberg et Globig, 1988 ; Griffin *et al.,* 1977, 1986 ; Frost et Griffin, 1977). La sorption de l'arsenic a été étudiée pour différentes argiles, kaolinite, montmorillonite ou illite. Les montmorillonites fixeraient davantage l'arsenic, pour des raisons de structure et de surface spécifique plus grandes que celles des autres minéraux phylliteux.

La sorption dépend du pH ; ce qui est normal puisque, la spéciation de As faisant intervenir l'élément H dans la formule de plusieurs de ses ions, elle implique la

présence de l'ion H^+ dans les réactions d'équilibre. Globalement, elle est maximale dans des pH de l'ordre de 5 à 6, c'est-à-dire dans des conditions qui sont celles de nombreux sols ou de nombreux aquifères.

• Les matières organiques

Elles sont omniprésentes dans les sols, et bien que généralement moins abondantes que les argiles, peuvent fixer des quantités sensibles d'arsenic. Les travaux sur la sorption de l'arsenic sont cependant bien moins nombreux que pour la fixation sur les phases solides (Thanabalasinam et Pickering, 1986) ; lorsqu'il est lié à des matières organiques, l'arsenic partage alors leur devenir comme une stabilisation au niveau du sol ou au contraire une migration avec les eaux de percolation (Xu et *al.*, 1991).

• Le rôle des bactéries et champignons

Certaines bactéries *s'avéreraient très résistantes* et peuvent se développer en présence de doses non négligeables d'arsenic. Waterson (1985) envisage même d'utiliser le dénombrement de *Bacillus cereus* comme une technique possible de prospection pour l'or (lequel est très souvent accompagné d'arsenic).

Jusqu'à une date relativement récente, il était admis que les transformations de l'arsenic, imputables aux organismes résistants à cet élément, étaient des mécanismes de détoxification. Cependant, au cours des 10 dernières années, certaines bactéries *capables d'utiliser l'arsenic* en tant que substrat de croissance (donneur ou accepteur d'électrons) ont été décrites. En fait, la nature des processus bactériens affectant les diverses formes de l'arsenic dépend largement de l'environnement physico-chimique du milieu considéré. Une métabolisation active des diverses formes de l'arsenic, associée à la croissance bactérienne, est le moteur dominant du cycle microbien de l'arsenic.

Il existe une étroite interconnexion entre mécanismes abiotiques et phénomènes biologiques (fig. 39). Parmi les réactions d'oxydation, de réduction, d'adsorption, de dissolution, de précipitation et de volatilisation de l'arsenic se produisant couramment dans les sols, certaines sont associées aux microorganismes bactériens et fongiques (Bhumbla et Keefer, 1994).

Ainsi certaines phases minérales de très faible solubilité en contexte abiotique, peuvent être biologiquement transformée ; c'est le cas de l'arsénopyrite (et de la pyrite arséniée) qui est oxydée par les thiobacilles (*Thiobacillus ferroxidans*). De même, les arséniates ferriques sont biologiquement réduits (Ahmann *et al.*, 1994).

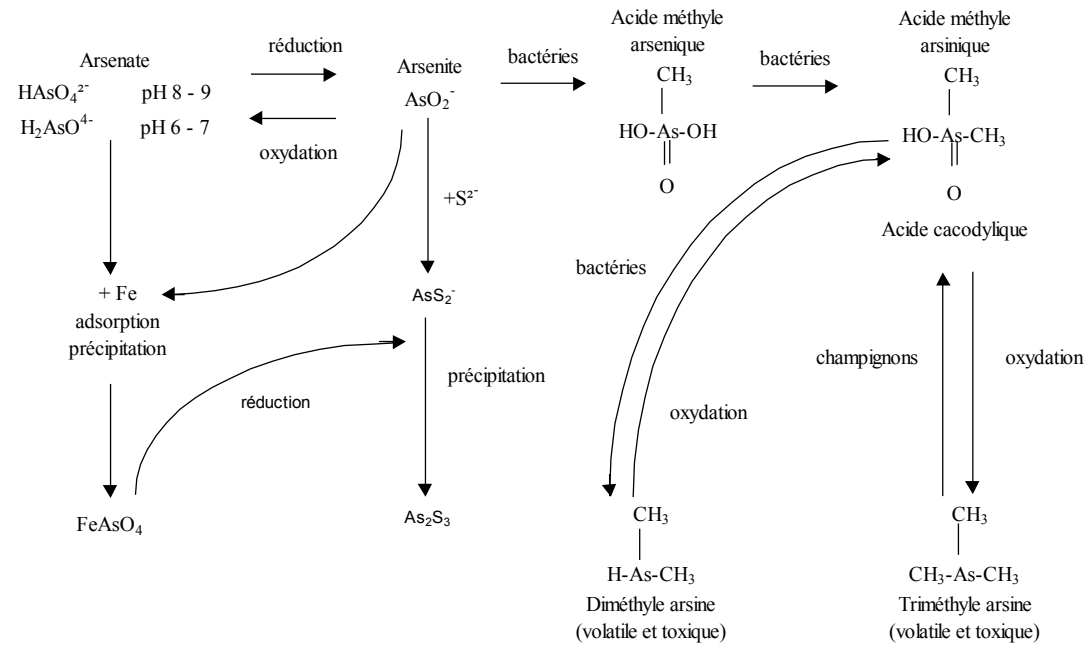


Fig. 39 - Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans le sol *(d'après Bhumbla et Keefer, 1994).*

d) Les formes organiques

Les formes organiques de l'arsenic semblent représenter une fraction très minoritaire de l'arsenic total, moins de 5 % dans des sédiments contaminés par des rejets miniers d'après Bright *et al.* (1996).

Plusieurs espèces organiques existent dans le milieu naturel (Andreae, 1985 ; Maeda, 1994) ; leur concentration est faible, mais leur intérêt réside dans le fait qu'elles sont impliquées également dans le métabolisme humain. En présence de microorganismes, la méthylation de As peut se faire avec formation d'acide monométhylarsénique (MMAA), de formule $CH_3AsO(OH)_2$, d'acide diméthylarsénique DMAA ou cacodylique $(CH_3)_2AsO(OH)$, d'oxyde de triméthylarsine $(CH_3)_3AsO$. Dans l'organisme humain, As^V est méthylé pour être transformé en MMAA puis en DMAA. Les deux formes en question seraient peu toxiques et représentent, au moins en partie, les composés sous lesquels est excrété l'arsenic : elles représenteraient une forme de détoxification.

Les composés méthylés d'arsenic d'origine biologique, peuvent être à leur tour détruits (après excrétion ou à la mort des organismes) en arsenic inorganique, par exemple dans les milieux anoxiques de fonds de mer ou de lacs (Takamatsu *et al.*, 1985 a, b).

4.2.3. Toxicité de l'Arsenic

Les propriétés toxiques de l'arsenic sont connues, car il est susceptible d'affecter toutes les classes d'organismes vivants, dont les microorganismes. Ces propriétés dépendent une fois encore de son degré d'oxydation :

- l'arséniate est un analogue structurel du phosphate et il est assimilé via le système de transport du phosphate par de nombreux organismes. Il va ainsi, en se substituant au phosphate, inhiber le processus de phosphorylation intervenant dans le métabolisme énergétique de tous les organismes vivants (Tamaki et Frankenberger, 1992) ;
- l'arsénite a une haute affinité pour les groupements thiols (-HS) des protéines et va inactiver de nombreuses enzymes.

Le pouvoir toxique de l'arsénite est plus élevé que celui de l'arséniate, mais comme As^{V} peut être facilement réduit en As^{III} dans l'organisme, il est considéré indirectement comme toxique.

Il existe des espèces organiques d'arsenic dans le milieu naturel issues de la méthylation de l'arsenic en présence de microorganismes, ces espèces sont décrites comme moins toxiques que les formes inorganiques.

Budd *et al.*, (1986) ont étudié l'effet inhibiteur de l'arsénite de sodium sur la cyanobactérie *Synechococcus leopoliensis* UTEX 625. De grandes variations dans le seuil de sensibilité à l'arsenic du phytoplancton ont été mentionnées. Cependant, il apparaît que les concentrations nécessaires pour inhiber les organismes augmentent avec les concentrations décelées dans leur environnement de croissance. Ainsi, une concentration de 50 µM d'arsénite a été déterminée comme inhibant la croissance des cellules non exposées au composé, alors qu'en présence de cellules tolérantes, préalablement exposées à l'arsenic, cette concentration inhibitrice est 4 fois supérieure. Une phase de latence lors de la croissance est observée, dont la durée augmente avec la concentration en arsénite (testée jusqu'à 400 µM). Cet effet est atténué lorsque les cellules sont adaptées par culture en présence de très faibles teneurs en arsénite (10 µM). Une concentration de 200 µM d'arséniate inhibe la photosynthèse nette des cellules non adaptées et tolérantes (inhibition de la synthèse du glutamate via le métabolisme du pyruvate). Les conséquences négatives de la présence d'arsénite sur la fixation du carbone par photosynthèse sont également amoindries chez les cellules adaptées.

Burton (1987) a évalué le pourcentage de souches bactériennes aérobies et hétérotrophes résistantes à l'arsénite dans 33 sites provenant de 13 biotopes différents (eaux, sols, sédiments) pollués par de l'arsenic, du cuivre et du sélénium. La concentration en arsénite dans le milieu de culture solide sélectif était de 10 mM (750 mg/l). L'arsénite est plus toxique que le sélénium car seulement 0 à 0,21 % des bactéries hétérotrophes sont résistantes à l'arsenic. Aucune corrélation significative n'est mise en évidence entre la concentration en arsenic dans les échantillons et le pourcentage de bactéries résistantes.

Hiroki (1993) a estimé l'influence d'une pollution par l'arsenic (391-459 mg/kg sol sec), d'origine minière, affectant des sols agricoles (rizières et sols secs). La pollution est ancienne, la mine fonctionnant depuis 1920. La microflore étudiée est aérobie (couche de sol 0-5 cm). Les concentrations en bactéries et actinomycètes sont identiques dans les sols contaminés et dans les sols témoins choisis en dehors de la zone d'influence de la mine. De plus, la présence d'arsenic ne semble pas avoir affecté le pourcentage de

souches bactériennes tolérantes à l'arsenic (tests de 75 et 750 mg/l). Par contre, le nombre de champignons est plus important en sol pollué. Dans le sol de rizière, la pollution entraîne une augmentation de la concentration en champignons, et une diminution de la diversité des souches fongiques. Les bactéries et les actinomycètes sont plus sensibles à l'As(III) qu'à l'As(V), contrairement aux champignons microscopiques.

Wakao *et al.* (1995) ont analysé la population bactérienne dans un sol de rizière non pollué (aérobie, couche de sol 0-10 cm) en fonction de son aptitude à résister à l'As III.

Les bactéries ont dans un premier temps été distinguées en fonction de leur vitesse de croissance sur milieu nutritif gélosé riche ou pauvre (milieu nutritif dilué 100 fois) contenant de 250 à 1 000 mg/l d'As(III). Ainsi, trois groupes bactériens ont été mis en évidence en présence de 250 mg/l d'As III : le groupe I se développe en 3 jours, le groupe II en 5 jours et le groupe III en 7 jours. L'arsénite produit à la fois un allongement de la phase de latence et une diminution de la vitesse de croissance. Les trois groupes bactériens sont statistiquement différents au niveau de leurs caractères biochimiques. Leur résistance moyenne à l'arsenic est également différente : 1,0-2,5 g/l pour le groupe I, 0,25-1,5 g/l pour le groupe II, et 0,25-1,25 g/l pour le groupe III.

Alors que les isolats bactériens du groupe I sont copiotrophes, 55 % des isolats du groupe III sont oligotrophes. La résistance à l'arsenic chez ces bactéries semble être d'origine chromosomique. Les espèces bactériennes identifiées appartiennent aux genres *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Moraxella*, *Bordetella*, *Brucella* et *Acinetobacter*.

Pacheco *et al.*(1995) ont étudié le spectre de résistance au plomb et à d'autres éléments toxiques des bactéries aérobies prélevées à proximité d'une autoroute de la ville de Mexico (sol pollué par du nitrate de plomb). 80 % des bactéries résistantes au plomb sont inhibées à partir de 1 600 mg/l de ce métal. Parmi ces organismes isolés, 86 % sont aussi résistants à l'arsenic mais la concentration inhibitrice est de 3 200 mg/l d'arséniate.

Turpeinen *et al. (*1999) ont étudié la toxicité des espèces arséniées inorganiques et méthylées dans un sol contaminé par de l'arsenic (0,01 à 26 g/kg) en employant le test BioTox™ basé sur l'utilisation de la bactérie *Vibrio fischerii* bioluminescente. Ils ont mis en évidence que le DMAA était beaucoup moins toxique que l'arséniate.

Différentes études effectuées dans le but d'évaluer l'influence des pollutions en arsenic sur la composition des populations microbiennes semblent montrer que cet élément toxique n'exerce pas une pression sélective nette sur les bactéries. Aucune corrélation claire n'a pu être établie entre la concentration en arsenic et la composition en microorganismes des échantillons. Cependant, ce résultat est peut-être partiellement faussé par la méthode de dénombrement utilisée. En effet, les travaux de Wakao *et al.* (1995) ont montré que les bactéries les plus sensibles à l'arsenic sont oligotrophes. Or, de nombreux auteurs (Burton, 1987 ; Hiroki, 1993 ; Pacheco *et al.*, 1995) ont compté les bactéries uniquement sur milieu copiotrophe (milieu de culture riche en matière organique). *Le choix du milieu de culture sera donc particulièrement crucial dans le cas d'un isolement de microorganismes oxydant ou réduisant l'arsenic d'un sol contaminé,*

car une composition de milieu inadaptée pourrait masquer un processus bactérien important.

Bien que les sols pollués par l'arsenic ne contiennent pas plus de bactéries supportant l'arsenic que les sols non contaminés, il semble qu'une pression de sélection exercée par d'autres métaux toxiques puisse favoriser l'apparition de phénomènes de résistance à l'arsenic (Pacheco *et al.*, 1995 ; Roane et Kellogg, 1996). Les mécanismes de résistance sont décrits dans les chapitres suivants.

4.2.4. Réduction bactérienne de l'arsenic

a) Réaction de détoxification de l'arsenic

La réduction bactérienne de l'arsenic peut, dans certains cas, être liée à un moyen de résistance à cet élément toxique. La résistance à l'arséniate, l'arsénite et l'antimoine chez les bactéries est d'origine plasmidique.

Rosen propose en 1990 un modèle pour le mécanisme de résistance à l'arsenic chez *E. coli.* Une pompe anionique ATP-dépendante est constituée des produits des gènes *arsA* (ATPase), *arsB* (canal ionique), *arsC* (supposé être un polypeptide modifiant l'activité d'*arsA* et *arsB*), et *arsR* (régulateur). La pompe composée des produits des gènes *arsA* et *arsB* induit la résistance à l'arsénite et à l'antimoine. Le produit du gène *arsC* lui permettrait aussi d'expulser l'arséniate. Si la résistance bactérienne à l'arsenic est induite par le produit de 5 gènes, seulement 3 gènes *arsA*, *arsB*, *arsC* sont impliqués dans le mécanisme de résistance à l'arsenic chez *Staphylococcus aureus* (Ji et Silver, 1992). Les auteurs ont montré que le gène *arsC* codait pour une arséniate réductase chez *Staphylococcus aureus*. Cette enzyme cytoplasmique réduit l'arséniate en arsénite, ce dernier étant facilement expulsé de la cellule par un système énergie-dépendant (protéine *arsB*).

Ji et Silver (1992) proposent donc la chaîne de réduction suivante chez *S. aureus* :

$$NADPH \rightarrow thioredoxinereductase \rightarrow thioredoxine \rightarrow ArsC \rightarrow arsénate$$

Le mécanisme de réduction proposé précédemment est aussi fonctionnel chez *E. coli*. Mais Oden *et al.* (1994) ont montré que, chez *E. coli*, la réduction de l'arséniate nécessite la glutathione réductase (produits du gène *gor*) ainsi que les protéines de synthèse de la glutathione codées par les gènes *gshA* et *gshB*. De plus, l'autre différence avec *S. aureus*, est que ni la thioredoxine, ni la glutaredoxine ne sont des intermédiaires de la réduction de l'arséniate. Les auteurs supposent que la protéine ArsC est localisée en surface de la protéine ArsB et que l'arsénite produit par ArsC grâce à la réduction de la glutathione, est immédiatement transporté via le canal ArsB à l'extérieur de la cellule.

Silver *et al.* (1993) établissent une comparaison entre les mécanismes de résistance à l'arsenic chez *E. coli* (Gram -) et *S. aureus* (Gram +). Les séquences peptidiques issues de ArsB chez ces deux bactéries présentent 58 % de similitude. Par contre, le degré

d'homologie se limite à 18 % au niveau de la protéine d'ArsC, et 30 % pour ArsR. Chez *S. aureus*, le système fonctionne sans l'ATPase ArsA. Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer ce phénomène : (i) l'arsénite passerait via ArsB par diffusion facilité (gradient chimique), (ii) via une protéine transmenbranaire par un gradient électrochimique, (iii) une protéine équivalente à l'ATPase ArsA serait codée par un gène chromosomique.

Sehlin et Lindström (1992) ont étudié l'oxydation et la réduction de l'arsenic par *Sulfolobus acidocaldarius*. Une activité réductrice dépendante du tétrathionate est observée c'est-à-dire que des cellules lavées mises en présence de tétrathionate (5 mM) peuvent réduire l'arséniate tandis que des cellules incubées en absence de tétrathionate ne peuvent pas. Lorsque la bactérie se trouve en présence d'arséniate (2 mM), 76 % de celui-ci est réduit en 9 heures, lorsque la source d'énergie devient limitante, il y a apparition d'arséniate dans le milieu. Cette réduction de l'arséniate serait dû à la présence d'un métabolite de faible poids moléculaire excrété par la cellule durant la croissance.

b) Réaction de réduction dissimilatrice de l'arsenic

Le processus de réduction de l'arséniate en tant que mécanisme de détoxification n'explique pas l'abondance d'arsénite dans l'environnement. La réduction dissimilatrice (couplée au métabolisme de croissance) de l'arséniate est réalisée par des bactéries endogènes aux sédiments marins et d'eau douce, ce qui prouve la distribution très large de ce type de métabolisme. La réduction de l'As(V) en As(III) a été observée au niveau de la zone de transition aérobie-anaérobie dans les sédiments des lacs et dans les sols.

La réduction de l'As(V) en As(III) observée dans les sédiments est due principalement à une réduction bactérienne dissimilatrice (Dowdle *et al.*, 1996). Les auteurs ont montré que les donneurs d'électrons suivants accéléraient la réduction de l'arsenic par les sédiments : l'hydrogène moléculaire, le lactate, le glucose, et l'acétate dans une moindre mesure. La réduction de As V est réalisée préférentiellement par rapport à celle du sulfate. Par contre, lorsqu'il est présent, NO_3^- est utilisé préférentiellement à l'As(V). La réduction du nitrate et celle de l'arsenic sont réalisées par des enzymes différents.

Six microorganismes respirant l'arséniate ont été isolés d'environnement contaminés aux USA et en Australie (Ahmann *et al*., 1994 ; Oremland *et al*., 1994 ; Laverman *et al*., 1995 ; Macy *et al*., 1996 ; Newman *et al.*, 1997) (tabl. 20). Ces bactéries ont été isolées sur des milieux de culture anaérobies enrichis en arséniate et en source de carbone organique (Newman *et al*., 1998).

Ahmann *et al.* (1994) ont isolé une souche bactérienne, MIT-13, à partir d'un sédiment d'eau douce contaminé par de l'arsenic. Cet organisme réduit l'arséniate en présence de lactate (2 mM) et en conditions anaérobies. En 4 jours, la disparition de l'arséniate est accompagnée par l'apparition d'arsénite en quantité stœchiométrique et d'une croissance bactérienne. La quantité de lactate consommé est proportionnelle à la concentration initiale en arséniate jusqu'à 10 mM. Le temps de génération de la souche

est de 14 h en présence de 10mM d'arséniate. La souche MIT-13 ne consomme pas l'acétate, mais peut réduire le sulfate en présence de lactate. Les résultats de Ahmann *et al.* (1994) montrent que l'arséniate est utilisé préférentiellement au sulfate comme accepteur final d'électrons. La présence d'oxygène inhibe complètement la réduction de l'arséniate et la croissance cellulaire. De plus, ces auteurs ont constaté que la population bactérienne présente dans les sédiments qui contenaient MIT-13 est capable de dissoudre et de réduire les arséniates de fer solides.

Laverman *et al.* (1995) ont décrit le comportement de la souche bactérienne SES-3 capable, comme MIT-13, d'utiliser l'arséniate en tant qu'accepteur d'électrons. Sur un milieu contenant du lactate, en présence de 5 mM d'arséniate, son temps de génération est égal à 5 heures. Celui-ci s'élève à 6,7 heures en présence de 10 mM d'arséniate. La densité cellulaire la plus élevée ($9{,}2 \times 10^7$ bact/ml) est celle observée sur un milieu contenant de l'As(V). Ceci est 6,5 fois plus faible que la croissance en présence de Se(VI) et 11 fois plus faible qu'avec du nitrate, ce qui s'explique par le faible rendement énergétique de la réaction d'oxydation du lactate par l'arsenic. En présence de 10 mM, la densité bactérienne observée est similaire à celle de la souche MIT-13 (Ahmann *et al.*, 1994).

$$Lactate + 2HAsO_4^{2-} + H^+ \rightarrow Acétate + 2H_2AsO_3^- + HCO_3^-$$

Cette souche SES-3 est également capable d'utiliser le thiosulfate, le soufre élémentaire, le fer ferrique, le nitrite, le fumarate, le Mn(IV), et le triméthylamine N-oxyde comme accepteurs d'électrons (Oremland *et al*., 1994).

La souche SES-3 est également micro-aérophile, le meilleur rendement cellulaire étant obtenu à 15 % d'O_2 et a été identifié comme étant *Sulfurospirillum barnesii*.

La vitesse de réduction de l'arsenic par les bactéries respirant l'arséniate sont compris entre 2.10^{-13} à 5.10^{-13} mol As.bactérie^{-1}.jour^{-1} pour les souches de *S. arsenophilus* MIT-13 (Ahmann *et al*., 1994) et *S. barnesii* SES-3 (Lavermann *et al*., 1995).

La souche *Chrysiogenes arsenatis*, isolée d'un effluent provenant d'une mine d'or, est capable de réduire l'arséniate en présence d'acétate comme donneur d'électrons (Macy *et al*., 1996).

La souche bactérienne, identifié comme *Desulfotomaculum auripigmentum* précipite de l'arsenic trisulfure (As_2S_3). La précipitation de l'As_2S_3 résulte de la réduction de l'As(V) en As(III) et du S(VI) en S(-II) (Newman *et al*., 1997). Celle-ci se produit lorsque la concentration en As(III) atteint approximativement 1 mM et que les concentrations en S(VI) sont faibles, de l'ordre de 0,01 à 0,1 M. Il faut tout de même une concentration en S(-II) comprise entre 0,1 et 1 mM pour observer une précipitation d'As_2S_3. La présence de précipités intracellulaires montre que la réduction de l'As(V) et du S(VI) est couplée à la chaîne respiratoire.

Bacillus arsenicoselenatis et *Bacillus selenitireducens* sont deux espèces bactériennes Gram+ possédant les capacités de respirer le sélénium et l'arséniate (Switzer Blum *et*

al., 1998). Ces bactéries ont été isolées d'un lac alcalin (pH = 9,8) et hypersalin (salinité = 90 g/l). Ces deux espèces bactériennes sont capables de coupler l'oxydation du lactate avec la réduction de l'As(V) et dans une moindre mesure la réduction du Fe(III). *Bacillus selenitireducens* est capable de croître en conditions micro aérophiles contrairement à *Bacillus arsenicoselenatis* qui se révèle être un organisme anaérobie strict. Les rendements de croissance sont respectivement de 64 g cellules.mol^{-1} lactate^{-1} pour *B. selenitireducens* et de 39 g cellules.mol^{-1} lactate^{-1} pour *B. arsenicoselenatis*.

Ces deux microorganismes semblent tolérer une concentration en As(V) plus élevée (10 mM) que *S. barnesii* (optimum 5 mM) et *D. auripigmentum* (optimum 5 à 10 mM).

Espèce	Environnement	Taxonomie	Donneurs d'électrons	Accepteurs d'électrons
C. arsenatis [a]	Effluent minier (Or)	Bactérie	Acétate	As(V), NO_3^-
D. auripigmentum [b]	Upper Mystic Lake, MA, USA	Gram +, faible G+C	H_2, H_2+acétate, lactate, pyruvate, butyrate, malate, éthanol, glycérol	As(V), SO_4^{2-}, $SO_3$2-, $S_2O_3^{2-}$, fumarate
B. selenitireducens [c]	Mono Lake, CA, USA	Gram+, faible G+C	Lactate, pyruvate	Se(IV), As(V), fumarate, NO_3^-, NO_2^-, triméthylamine oxyde, faible O_2
B. arsenicoselenatis [d]	Mono Lake, CA, USA	Gram+, faible G+C	Lactate, malate	Se(IV), As(V), fumarate, Fe(III), NO_3^-,
S. arsenophilus [e]	Eaux usées d'Aberjona, MA, USA	ε-Protéobactérie	Lactate, pyruvate, H_2+acétate	As(V), NO_3^-, NO_2^-, faible O_2
S. barnesii [f]	Massie Slough, NV, USA	ε-Protéobactérie	Lactate, pyruvate, H_2+acétate	Se(VI), NO_3^-, NO_2^-, As(V), Fe(III), fumarate, S(O), $S_2O_3^{2-}$,faible O_2

[a] (Macy *et al*., 1996) ; [b] (Newman *et al*., 1997) ; [c d] (Oremland *et al*., 1994) ; [e] (Ahmann *et al.,* 1994) ; [f] (Lavermann *et al*., 1995).

Tabl. 20 - Diversité des bactéries respirant l'arséniate *(d'après Stolz et Oremland, 1999).*

Les mécanismes par lesquels les bactéries respirent ou détoxifient l'arséniate sont différents. L'enzyme respiratoire, arséniate réductase, utiliserait des protéines contenant des groupements Fe-S, tandis que ce seraient les groupements dithiols réduits qui assureraient le transfert de l'arséniate via la protéine ArsC pour détoxifier l'arsenic

(Newman *et al*., 1998). Un cytochrome de type b serait présent dans la membrane de la souche SES-13 lorsque celle-ci se développe en présence d'arséniate. Newman *et al*. (1998) ont proposé un modèle biochimique de la respiration arséniate chez SES-3 (fig. 40).

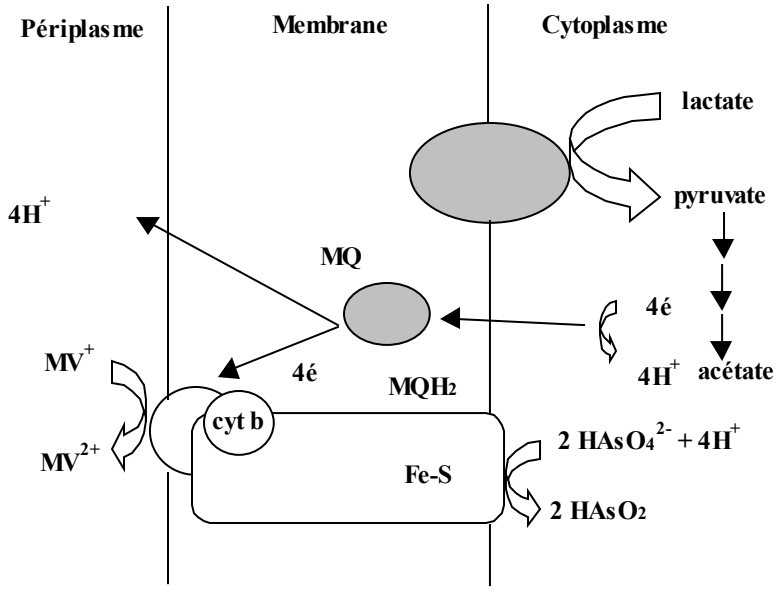


Fig. 40 - Proposition d'un modèle biochimique de la respiration arséniate de la souche SES – 3 *(d'après Newman et al., 1998).*

L'arséniate et/ou son produit, l'As(III), sont des inhibiteurs potentiels des trois processus anaérobies suivants : la dénitrification, la sulfato-réduction et la méthanogénèse. En présence d'acétate, la méthanogénèse est inhibée par 2,5 mM d'As(V). Cependant, la méthanogénèse et la sulfato-réduction sont inhibés à plus faible concentration en As(V) (< 2 mm) que la dénitrification (Dowdle *et al*., 1996).

4.3. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS DE TRI PAR DES TECHNIQUES PHYSIQUES OU PHYSICO-CHIMIQUES

4.3.1. Rappel des principes des procédés de tri physiques ou physico-chimiques

Comme indiqué au chapitre bibliographique (§ 2.2.1. p. 17), l'objectif des traitements par tri est de réduire la masse de matériaux contaminés en séparant les particules contaminantes des particules « propres ». Cela permet, à partir des sols initiaux, d'obtenir deux matériaux distincts :

- d'un côté, un produit correspondant à une part importante des solides du sol, ne contenant plus qu'une infime proportion des contaminants présents au départ, avec une teneur permettant de banaliser ces matériaux ;

- d'un autre côté, un résidu, de volume réduit, renfermant la quasi-totalité des polluants. Le confinement ou l'inertage ne porte alors que sur cette fraction résiduelle, d'où une réduction importante des coûts.

Outre les techniques de tri, ces procédés comportent généralement des opérations complémentaires de préparation mécanique (attrition, débourbage) et/ou de traitement des rejets (séparation solide-liquide,…). Ces opérations font partie intégrante des procédés et doivent être prises en compte dans l'évaluation technico-économique de ceux-ci. Elles sont donc parfois abordées lors de l'évaluation de la traitabilité.

Les paramètres principaux qui ont une influence sur les performances de dépollution sont :

- la nature et la concentration des polluants ;
- la granulométrie du sol ;
- la répartition chimique des contaminants en fonction de la granulométrie ;
- l'existence et l'amplitude de critères discriminants entre les porteurs de polluants et les autres constituants du sol :
  - · densité,
  - · susceptibilité magnétique,
  - · hydrophobie, chimie de surface.

La détermination de ces paramètres constitue la phase de caractérisation complémentaire.

4.3.2. Caractérisations complémentaires du Sol S6

Le prélèvement et la caractérisation initiale ont été réalisés par INSAVALOR/POLDEN. Cette caractérisation préliminaire a consisté en une analyse du solide et en l'analyse des lixiviats issus de différents tests de lixiviation en batch ou en colonne.

La caractérisation complémentaire, décrite ci-après, comprend différentes étapes qui constituent des paliers dans l'évaluation de la traitabilité du sol (fig. 41).

L'information apportée par l'analyse granulométrique de la première étape est très importante car la finesse du sol conditionne l'applicabilité des techniques de tris physiques.

La deuxième étape de caractérisation permet de connaître la répartition des polluants au sein des principaux constituants du sol et permet surtout d'évaluer les rendements qui peuvent être attendus des tris physiques.

La troisième étape, au moyen d'analyses « minéralogiques », permet de mieux connaître la localisation des polluants dans le sol et ainsi d'évaluer comment les extraire du sol. Cette étape donne également l'occasion de comprendre les échecs relatifs de certaines techniques de traitement et d'en proposer de nouvelles.

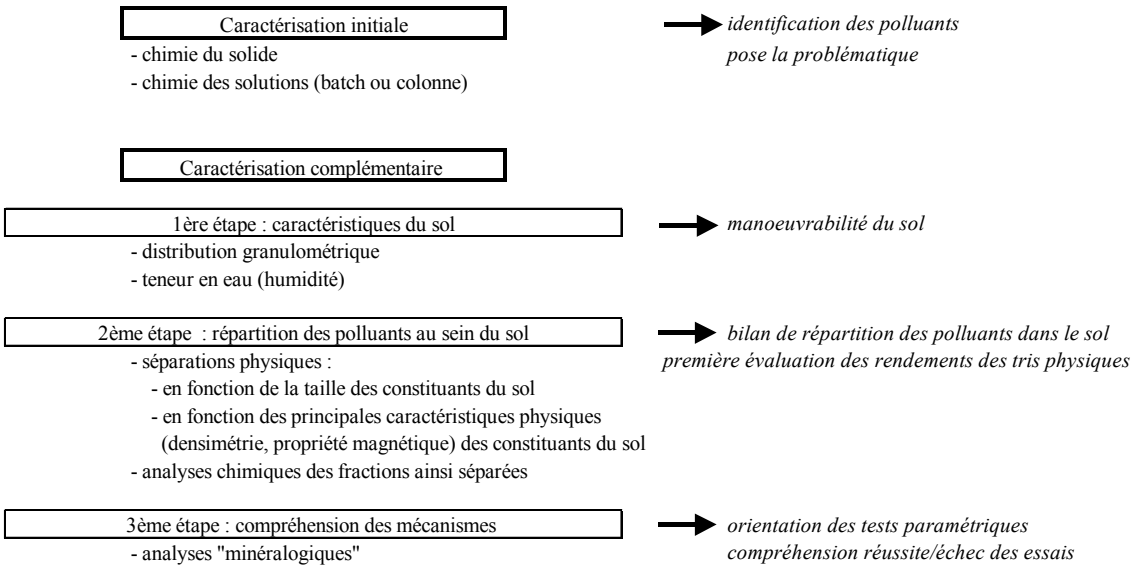


Fig. 41 - Les différentes étapes de la caractérisation (initiale et complémentaire) et leurs principaux apports pour évaluer la traitabilité d'un sol.

Au préalable, afin de s'assurer de la représentativité de l'échantillon de sol S6 et de la reproductibilité des protocoles analytiques entre organismes, l'analyse globale du sol a également été réalisée par le BRGM (tabl. 21). Le protocole analytique BRGM est présenté ci-après ; il correspond aux méthodes d'analyses utilisées ultérieurement dans tout le chapitre portant sur la traitabilité physique et physico-chimique.

a) Analyses chimiques

Les analyses chimiques globales, multiélémentaires, ont été réalisées par ICP/AES (Induced Coupled Plasma Spectrometry, spectrométrie d'émission à plasma d'argon). Elles portent sur les éléments majeurs (exprimés en pourcentage d'oxyde) : Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, K_2O, MgO, MnO, SiO_2, TiO_2, P_2O_5 et les éléments traces (exprimés, en mg/kg, sous forme élémentaire) : Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn.

Préalablement à cette analyse, l'échantillon de sol est porté à 450 °C pour éliminer les fractions volatiles (eau, matière organique,...). Ce chauffage provoque donc une perte de poids (PP à 450 °C) qui est quantifiée. D'expérience, cette perte de poids dans les fractions grossières des sols est liée presque exclusivement à l'oxydation de la matière organique.

Ces informations ont été complétées par une analyse du soufre total (analyse Leco).

En raison de teneurs très élevées en arsenic pour certaines fractions triées, l'arsenic a également été mesuré par spectrométrie d'absorption atomique.

Les résultats de l'analyse globale du sol S6 sont présentés dans le tableau 21. Les valeurs obtenues par INSAVALOR/POLDEN lors de la caractérisation initiale sont également rappelées.

Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5
Unité	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg
Analyses BRGM	51,9	8,6	13,3	5, 0	1,0	2,5	0,07	0,49	1186
Analyses POLDEN	43,45	8,09	12,70	5,21	0,98	2,25	0,0425	0,0767	-

Elément	Ba	Sb	Bi	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd
Unité	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Analyses BRGM	**415**	**377**	**399**	**60**	**23**	**35**	**1 886**	**381**	**31 681**	**3**
Analyses POLDEN	332	190	393	> 20 < 90	> 20 < 90	> 20 < 90	1 705	406	27 700	-

Elément	Sn	Pb	PP*	S total
Unité	mg/kg	mg/kg	%	%
Analyses BRGM	**21**	**623**	**5,9**	**2,7**
Analyses POLDEN	< 50	799		

* PP = perte de poids à 450 °C

Tabl. 21 - Résultats de l'analyse multiélémentaire par ICP du Sol S6 (majeurs et traces) et teneur en soufre total.

À part pour le zirconium (élément non déterminant dans notre étude), une bonne cohérence entre les teneurs mesurées par les deux laboratoires est observée.

Le sol S6 est très riche en arsenic (environ 3 %). Il contient également des métaux lourds (plomb, cuivre, zinc, antimoine, étain, bismuth), mais à des teneurs faibles relativement à l'arsenic. Ces éléments ont été recherchés en tant qu'accompagnateurs géologiques et minéralogiques de l'arsenic ; *notons qu'il n'a pas été entrepris de recherche sur les éléments toxiques potentiellement associés qui seraient liés aux procédés utilisés tel que le cyanure par exemple dans le cas où l'arsenic serait un sous-produit de la récupération de l'or.*

b) Pourcentage d'humidité dans l'échantillon de sol

Le pourcentage d'humidité a été déterminé à partir d'un échantillon pesé et séché à l'étuve, à 40 °C, pendant 72 h. La différence de masse, avant et après séchage, rapportée au poids total humide, donne le taux d'humidité (cf. tabl. ci-après).

	S 6
Poids total humide :	575,02 g
Poids total sec :	516,37 g
% d'humidité :	10,20 %

c) Analyse granulométrique

Cette analyse vise deux objectifs :

- obtenir une information sur la granulométrie du sol ;
- fournir des tranches granulométriques pour les caractérisations prévues dans les étapes suivantes (granulochimie, essais de comportement par fraction, minéralogie,…).

Pour réaliser cette analyse, il est nécessaire d'opérer en voie humide, pour éviter en particulier le collage des particules fines sous l'effet des phénomènes d'électricité statique. Il est donc nécessaire de réaliser, en préliminaire, une mise en pulpe du solide et donc d'analyser l'eau surnageante pour évaluer si une partie significative des éléments et/ou contaminants est passée en phase liquide.

• Mise en pulpe et analyse de la solution

Avant tamisage en voie humide, l'échantillon de sol est mélangé à de l'eau déminéralisée, à un rapport pondéral liquide/solide sec de 2. La pulpe ainsi constituée est agitée pendant 8 h. Après décantation, un échantillon de la solution surnageante est filtré (filtre de porosité à 0,45 µm) puis analysé. Le tableau 22 présente les teneurs dans la solution et une estimation du pourcentage mis ainsi en solution.

Pour cet essai réalisé à rapport L/S = 2 pendant 8 h, la teneur en arsenic dans la solution est d'environ 540 µg/l. Ce qui représente un taux de dissolution de seulement 0,003 %. Nous verrons ultérieurement que pour des essais réalisés à rapport L/S plus élevé (égal à 10) et pour des durées plus longues, les teneurs mesurées dans la solution sont du même ordre (420 µg/l à 820 µg/l). Ce qui correspond à des taux de dissolution très légèrement plus élevés (0,013 à 0,027 %).

	Solution	
Eléments	Unité	Teneur
Calcium	mg/l	819
Magnésium	mg/l	115
Sodium	mg/l	9
Potassium	mg/l	1.6
Silice	mg/l	33.5
Aluminium	mg/l	< 0.03

	Solution		Solide		Taux
Eléments	Unité	Teneur	Unité	Teneur	dissolution %
Arsenic	µg/l	542	mg/kg	31 681	0.003
Cadmium	µg/l	< 2	mg/kg	3	_
Chrome	µg/l	36	mg/kg	60	0.12
Cuivre	µg/l	70	mg/kg	1 886	0.01
Manganèse	µg/l	1236	mg/kg	700	0.35
Nickel	µg/l	70	mg/kg	35	0.40
Plomb	µg/l	< 2	mg/kg	623	_
Zinc	µg/l	87	mg/kg	381	0.05
rapport solide/liquide :				0.5	

Tabl. 22 - Analyse chimique de la solution et calcul du taux de dissolution, après mise en pulpe d'un échantillon de sol S6.

Ainsi plusieurs remarques importantes peuvent être faites :

- les proportions qui passent en solution sont inférieures à 0,5 %. Il n'y aura donc pas de biais sensible lié à une dissolution au cours du tamisage en voie humide lors des bilans chimiques qui seront réalisés après cette opération ;

  mais,

- les teneurs en arsenic sont dans la même gamme pour des rapports L/S distincts. Ceci tendrait à indiquer que la teneur observée en arsenic dissout est contrôlée par la dissolution/précipitation d'une ou plusieurs phases et qu'à des rapports L/S plus élevés, les solutions risquent de présenter ces mêmes teneurs élevées ;
- les teneurs sont supérieures à celles préconisées pour les eaux brutes (avant traitement de potabilisation) et un traitement des effluents sera à envisager.

Enfin, le pH de la solution proche de la neutralité (pH = 7,8) et le potentiel d'oxydo-réduction autour de 450 mV indique des conditions oxydantes. Nous sommes dans un contexte où l'arsenic prédominera sous sa forme +V, arséniate. Notons néanmoins, qu'en raison de phénomènes cinétiques, la présence de forme réduite +III est toujours possible.

• Analyse par tamisage

La granulométrie de l'échantillon S6 a été déterminée par tamisage selon le protocole détaillé sur la Fig. 42 - Schéma du protocole de tamisage appliqué au sol S6.

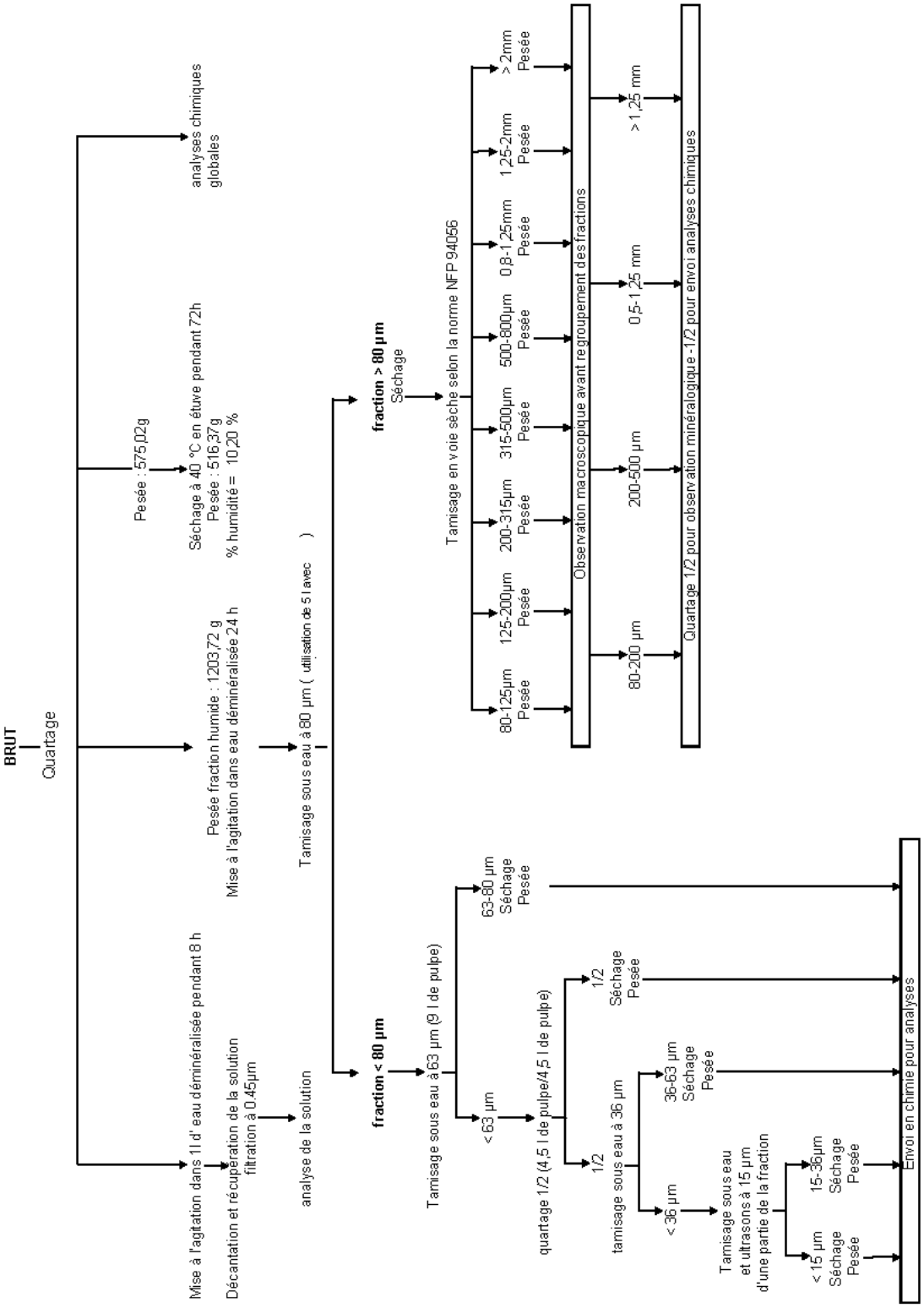


Fig. 42 - Schéma du protocole de tamisage appliqué au sol S6.

Dans un premier temps, un tamisage en voie humide a permis de séparer l'échantillon en deux tranches (< 80 µm ; > 80 µm).

La tranche < 80 µm a ensuite été tamisée en voie humide pour obtenir les tranches suivantes : < 36 µm ; 36-63 µm ; 63-80 µm. Une partie de la tranche inférieure à 36 µm a fait l'objet d'un tamisage aux ultrasons afin d'obtenir une fraction constituée de particules de diamètre inférieure à 15 µm (< 15 µm) et 15-36 µm.

La tranche > 80 µm a fait, après séchage, l'objet d'un tamisage à sec pour obtenir les tranches : 80-125 µm ; 125-200 µm ; 200-315 µm ; 315-500 µm ; 0,5 mm-1,25 mm ; 1,25 mm-2 mm ; > 2 mm.

Après séchage, toutes les tranches granulométriques sont pesées. Après s'être assuré de leur similitude par une observation rapide à la loupe binoculaire, certaines sont ensuite regroupées, afin de limiter le nombre d'analyses.

Résultats

Les pourcentages pondéraux des différentes fractions obtenues par tamisage sont présentés dans le tableau 23.

Fractions	Poids g	Poids %	Fractions regroupées	Poids %
>2000 µm	224.41	21.34		
+1250 -2000 µm	49.12	4.67	+1250 µm	26.01
+ 800 -1250 µm	29.93	2.85		
+ 500 -800 µm	58.77	5.59	+ 500 - 1250 µm	8.43
+ 315 -500 µm	44.46	4.23		
+ 200 - 315 µm	37.68	3.58	+ 200 - 500 µm	7.81
+ 125 - 200 µm	71.90	6.84		
+ 80 - 125 µm	64.32	6.12	+ 80 - 200 µm	12.95
+ 63 - 80 µm	45.60	4.34	+ 63 - 80 µm	4.34
+36 - 63 µm	50.64	4.82	+36 - 63 µm	4.82
+15 -36 µm	62.51	5.94	+15 -36 µm	5.94
< 15 µm	312.35	29.70	< 15 µm	29.70
Total	1051.69	100.00	Total	100.00

Tabl. 23 - Distribution granulométrique obtenue par tamisage du sol S6.

La courbe de distribution granulométrique (passants cumulés) est présentée sur la figure 43.

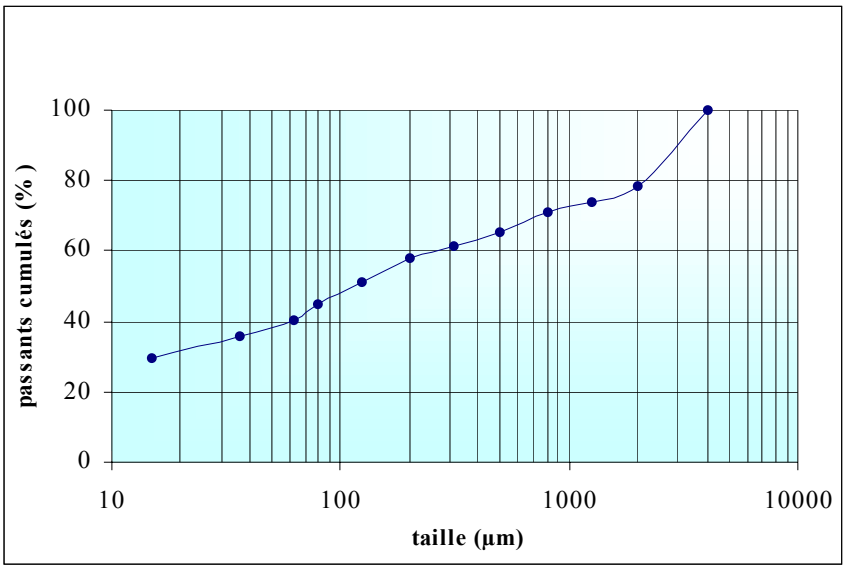


Fig. 43 - Courbe granulométrique du sol S6.

Le sol S6 est un sol relativement grossier. Son d_{80}, diamètre en dessous duquel 80 % de la masse du sol est passée, est d'environ 2 mm. Il contient environ 40 % de particules de diamètre inférieur à 63 µm.

d) Granulochimie du sol S6

L'analyse granulochimique a pour but de déterminer la répartition des éléments chimiques, et en particulier des contaminants, en fonction de la taille des particules du sol. Il est alors possible d'évaluer si le sol présente une ségrégation des polluants et, par exemple, si les contaminants sont contenus majoritairement dans les fractions fines du sol.

Pour cette détermination, des échantillons des tranches granulométriques obtenues précédemment ont fait l'objet d'analyses multi-élémentaires (par ICP/AES). Les teneurs correspondantes ont été reportées dans les tableaux 24 et 25 et, pondérées par le poids de chacune des tranches granulométriques, permettent de calculer :

- la teneur globale calculée du sol (ligne « total recalculé » des tableaux), reconstituée à partir de l'analyse chimique de ses tranches ;
- la répartition des éléments dans les différentes tranches granulométriques, (colonne « distribution % »).

Fractions	Pourcentage pondéral %	SiO2 %	distribution%	Al2O3 %	distribution%	Fe2O3 %	distribution%	CaO %	distribution%	MnO %	distribution%
> 1,25 mm	26.0	62.2	31.2	7.9	23.9	8.5	16.6	5.8	30.2	0.09	35.2
500-1250 µm	8.4	56.4	9.2	7.7	7.5	14.3	9.1	5.4	9.1	0.07	8.9
200 - 500 µm	7.8	59.1	8.9	6.9	6.3	12.7	7.5	4.6	7.2	0.06	7.0
80 - 200 µm	13.0	62.8	15.7	5.3	8.0	10.4	10.1	5.4	14.0	0.05	9.8
63 - 80 µm	4.3	56.7	4.7	5	2.5	12.6	4.1	8.1	7.0	0.05	3.2
36 - 63 µm	4.8	50.7	4.7	5.4	3.0	13.9	5.0	9.5	9.2	0.05	3.6
15 - 36 µm	5.9	52.6	6.0	8.6	5.9	15.2	6.8	2.6	3.1	0.06	5.3
< 15 µm	29.7	34.4	19.7	12.4	42.8	18.2	40.7	3.4	20.2	0.06	26.8
Total calculé	100.0	51.9	100.0	8.6	100.0	13.3	100.0	5.0	100.0	0.07	100.0

Fractions	Pourcentage pondéral %	P2O5 ppm	distribution%	PP à 450°C %	distribution%	S total %	distribution%	S sulfures %	distribution%
> 1,25 mm	26.0	1037	22.7	3.59	15.9	1.20	13.6	0.2	9.3
500-1250 µm	8.4	1419	10.1	5.33	7.6	2.07	7.6	0.5	7.5
200 - 500 µm	7.8	1327	8.7	5.74	7.6	2.30	7.8	0.6	8.4
80 - 200 µm	13.0	1160	12.6	4.93	10.8	3.40	19.1	1.0	23.2
63 - 80 µm	4.3	1280	4.7	5.54	4.1	5.00	9.4	1.6	12.4
36 - 63 µm	4.8	1420	5.8	7.32	6.0	6.00	12.6	2.2	19.0
15 - 36 µm	5.9	1298	6.5	5.94	6.0	1.46	3.8	0.4	4.3
< 15 µm	29.7	1156	28.9	8.33	42.0	2.03	26.2	0.3	16.0
Total calculé	100.0	1188	100.0	5.9	100.0	2.30	100.0	0.6	100.0

Tabl. 24 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S6. Eléments majeurs.

Fractions	Pourcentage pondéral %	Cu ppm	distribution%	Bi ppm	distribution%	Sb ppm	distribution%	As ppm	distribution%	Pb ppm	distribution%
> 1,25 mm	26.0	750	10.3	135	8.8	656	45.3	11 137	9.1	302	12.6
500-1250 µm	8.4	1 378	6.2	333	7.0	255	5.7	27 337	7.3	402	5.4
200 - 500 µm	7.8	1 336	5.5	296	5.8	230	4.8	24 841	6.1	297	3.7
80 - 200 µm	13.0	1 297	8.9	280	9.1	180	6.2	22 664	9.3	250	5.2
63 - 80 µm	4.3	1 997	4.6	382	4.2	207	2.4	33 259	4.6	347	2.4
36 - 63 µm	4.8	2 323	5.9	419	5.1	238	3.0	38 519	5.9	397	3.1
15 - 36 µm	5.9	2 420	7.6	456	6.8	306	4.8	39 574	7.4	604	5.8
< 15 µm	29.7	3 234	50.9	716	53.3	352	27.8	53 716	50.4	1 296	61.8
Total calculé	100.0	1 886	100.0	399	100.0	377	100.0	31 681	100.0	623	100.0

Fractions	Pourcentage pondéral %	Zn ppm	distribution%	Sn ppm	distribution%	Cd ppm	distribution%	Cr ppm	distribution%
> 1,25 mm	26.0	272	18.6	10	12.7	2	14.9	50	21.8
500-1250 µm	8.4	477	10.6	33	13.5	5	12.1	62	8.8
200 - 500 µm	7.8	302	6.2	17	6.5	4	9.0	46	6.0
80 - 200 µm	13.0	208	7.1	12	7.6	3	11.2	34	7.4
63 - 80 µm	4.3	242	2.8	15	3.2	4	5.0	34	2.5
36 - 63 µm	4.8	274	3.5	17	4.0	5	6.9	36	2.9
15 - 36 µm	5.9	454	7.1	22	6.4	4	6.8	68	6.8
< 15 µm	29.7	568	44.3	32	46.3	4	34.1	88	43.8
Total calculé	100.0	381	100.0	21	100.0	3	100.0	60	100.0

Tabl. 25 - Analyse granulochimique de l'échantillon de sol S6. Métaux.

En grisé : valeur inférieure à la limite de dosabilité et distribution estimée à partir de la valeur limite.

Pour aider à interpréter ces résultats granulochimiques, la concentration de chaque élément chimique dans une tranche granulométrique par rapport à la concentration dans le sol total est calculée : c'est le « *facteur d'enrichissement* ». Si le facteur d'enrichissement est supérieur à 1, cela traduit que la tranche considérée est plus riche par rapport à l'ensemble du sol. Un facteur inférieur à 1 traduit, au contraire, une tranche plus pauvre. Ce facteur permet de comparer la répartition granulométrique des différents éléments indépendamment de leur teneur absolue, ce qui est important pour préciser les éventuelles similitudes de localisation des contaminants au sein du sol, et donc les corrélations potentielles.

Les facteurs d'enrichissement des principaux éléments majeurs pour les différentes tranches granulométriques du sol S6 sont présentés sur la figure 45.

Dans l'ensemble les principaux éléments majeurs ne présentent pas d'enrichissement caractéristique selon les différentes tranches granulométriques à l'exception du soufre et du calcium qui sont appauvries dans les tranches inférieures à 36 µm. On remarquera un très léger enrichissement en fer et aluminium dans ces mêmes tranches fines. Il en est de même pour la perte de poids à 450 °C, qui traduit indirectement la présence de matière organique.

Les facteurs d'enrichissement des métaux selon les différentes tranches granulométriques, présentés sur la figure 46, montrent que les métaux présentent globalement une tendance à l'enrichissement vers les tranches granulométriques les plus fines (à l'exception du Zn enrichi également dans la tranche grossière 0,5-1,25 mm). On remarquera que le comportement du cuivre, de l'arsenic et du bismuth sont particulièrement similaires.

La mise en perspective avec les éléments majeurs semble indiquer que la tendance des métaux est équivalente à celles des éléments fer et aluminium.

En terme de distribution (fig. 44), la tranche fine (< 36 µm) qui constitue environ 35 % du sol S6 recèle 58 % de l'arsenic contenu dans le sol (et cela majoritairement dans la tranche < 15 µm). Son élimination par séparation granulométrique pourra contribuer à abaisser les teneurs en arsenic dans le sol traité. Néanmoins, les teneurs résiduelles demeurent excessivement élevées et d'autres procédés physico-chimiques devront être appliqués pour les abaisser.

Ainsi l'existence et l'amplitude de critères discriminants entre les porteurs de la pollution et les autres constituants du sol sont recherchés lors des étapes suivantes de caractérisation physique par tri densimétrique et/ou magnétique. L'identification des phases qui participent aux teneurs élevées sera réalisée et présentée dans l'étape de caractérisation minérale.

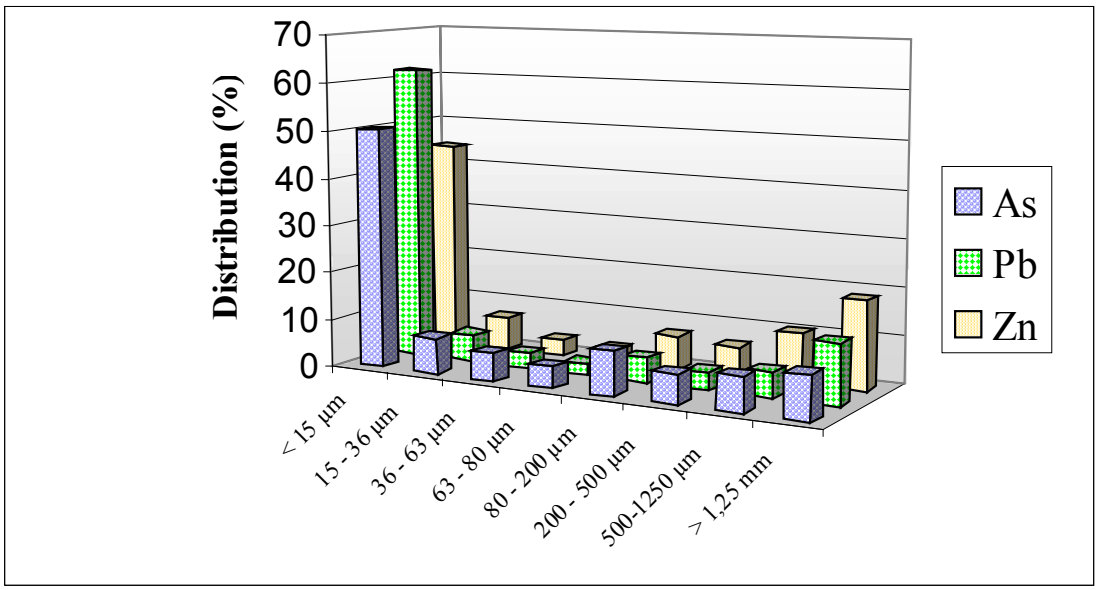


Fig. 44 - Distribution des éléments As, Pb et Zn au sein du sol S6.

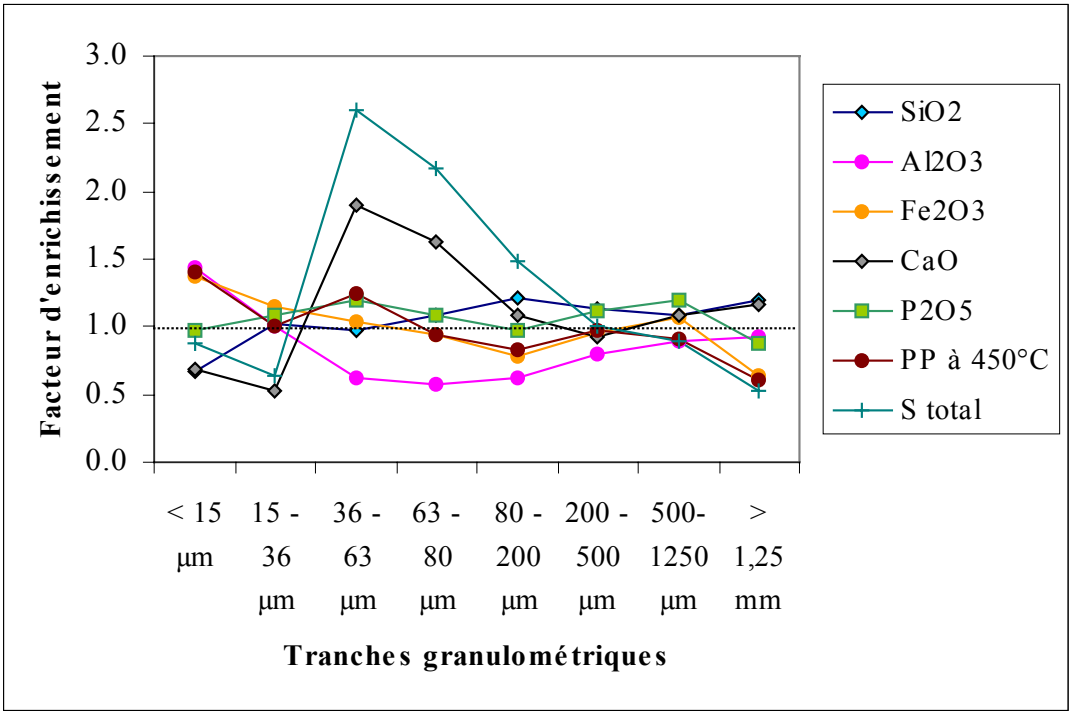


Fig. 45 - Facteurs d'enrichissement des éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques.

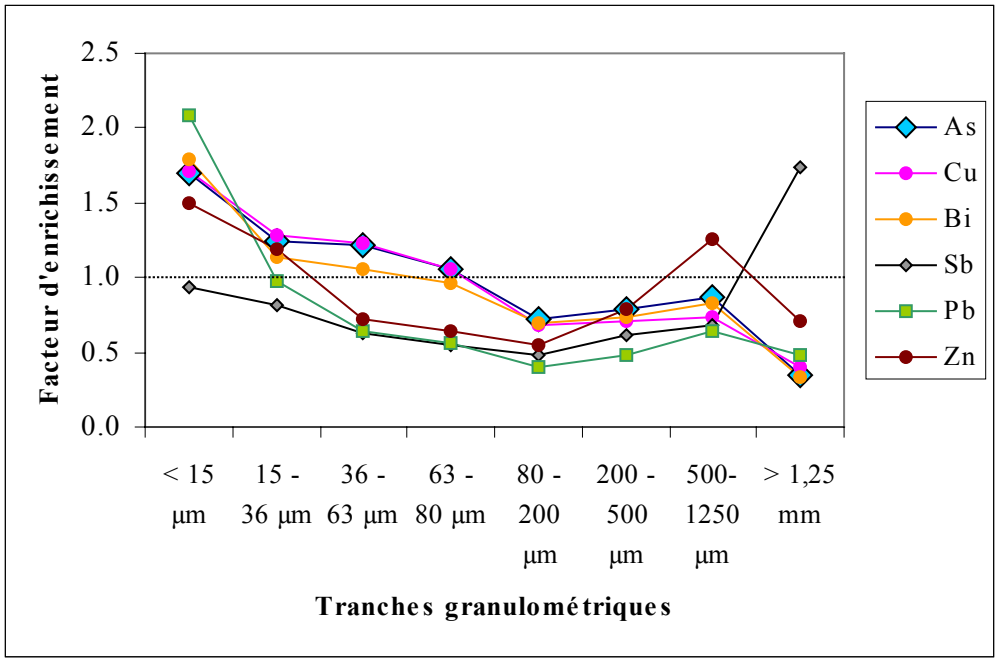


Fig. 46 - Facteurs d'enrichissement des métaux en fonction des tranches granulométriques.

e) Caractérisation physique par tri densimétrique et/ou magnétique

• Protocole général (cf. chapitre e) Caractérisation physique par tri densimétrique ou magnétique pour plus de détails)

Après la séparation granulométrique (qui a permis la granulochimie présentée précédemment), les particules sont triées en fonction de leur densité et de leur propriété magnétique.

Cette étape de tri permet de regrouper par classes, les particules de caractéristiques physiques communes. Ces classes ou sous-fractions :

- sont analysées afin d'établir un bilan de répartition des polluants. Il est alors possible d'évaluer les rendements que permettraient ces tris physiques à plus grande échelle ;
- peuvent ainsi faire l'objet d'observation à la loupe binoculaire avec complément d'observation et d'analyses qualitatives ponctuelles au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrum) afin d'identifier la nature des particules.

• Principe du tri densimétrique

Le tri densimétrique est effectué au moyen de liquides organiques lourds (ou liqueurs denses). Les particules sont mélangées à l'un de ces liquides. Celles qui sont plus légères que lui vont flotter alors que celles qui sont plus denses vont couler. Le tri par

liqueur dense est indépendant de la granulométrie des particules mais, en dessous d'une certaine finesse de grains, qui se situe vers 40 µm environ, la viscosité de la liqueur rend la séparation difficile et donc moins précise. En effet pour ces particules fines, les forces liées à la surface (et donc la résistance au déplacement dans le liquide) deviennent prépondérantes par rapport aux forces liées au volume de la particule (notamment le poids), d'où des déplacements des particules très lents et sensibles à la moindre turbulence (courants de convection, etc.) du liquide dense.

Sur le sol S6, deux coupures densimétriques ont été réalisées. La première coupure réalisée au bromoforme ($CHBr_3$, densité = 2,89) distingue les phases de densité supérieures à 2,89 des phases communes d'un sol, généralement de densité inférieure à 2,89, comme le quartz (d = 2,65), les feldspaths (d = 2,56-2,76), la calcite (d = 2,71), les argiles (d = 2-2,8) ainsi que la matière organique. Une deuxième coupure réalisée au diiodométhane (diiodométhane, densité = 3,3) sur la fraction d > 2,9 permet de distinguer une fraction constituée de phases de densité comprise entre 2,9 et 3,3 et une fraction constituée des phases très denses où sont attendus des minéraux tels que les sulfures (exemple arsénopyrite d = 6,1).

• Principe du tri magnétique

Ces techniques de tri réalisent une séparation en appliquant aux particules une force magnétique qui est fonction du volume et de la susceptibilité magnétique de chaque particule. Cette force est proportionnelle au produit de l'intensité du champ magnétique et du gradient de ce champ. Ainsi l'efficacité d'une séparation magnétique dépendra-t-elle de la nature de la particule et du type de séparateur magnétique utilisé.

En raison de l'influence du volume sur la force magnétique appliquée, il est préférable d'utiliser cette méthode sur des tranches présentant des fuseaux granulométriques resserrés, plutôt que sur un échantillon brut présentant un large spectre granulométrique. Cela permet d'adapter les conditions opératoires des équipements à la taille des particules et ainsi de garantir la qualité de la séparation. Toutefois, pour les fractions fines (< 40 µm), la séparation devient généralement peu efficace : il y a prédominance de l'entraînement, lié à la surface des particules, par rapport aux forces magnétiques, liées au volume de celles-ci.

Pour le sol S6, la séparation magnétique a été réalisée grâce à un aimant permanent aux terres rares qui permet d'individualiser une fraction plus ou moins magnétique d'une fraction non magnétique. La coupure magnétique ainsi effectuée permet de séparer les phases ferro et ferrimagnétiques ainsi que certaines phases paramagnétiques. Notons que les structures cristallochimiques de la pyrite et de l'arsénopyrite en font des minéraux peu attirables magnétiquement malgré l'importante présence de fer (composés paramagnétiques). Les arséniates de fer, quant à eux sont potentiellement très attirables.

•Protocole de séparations magnétiques et densimétriques appliqué au sol S6

Idéalement, sans limitation de temps et de budget, il serait intéressant de réaliser l'ensemble des séparations densimétriques et magnétiques sur chaque tranche granulométrique du sol afin de quantifier la contribution des phases denses et magnétiques à la teneur en arsenic du sol (d'après les analyses chimiques réalisées sur chaque fraction ainsi séparée). Dans la pratique, l'expérience permet de réduire les opérations de séparations nécessaires et le protocole (présenté fig. 47) enchaîne les séparations.

En premier lieu, la séparation densimétrique sépare les principales phases classiques d'un sol (de densités inférieures à 2,9) des phases denses plus anecdotiques fréquemment porteuses des polluants. Ensuite, la séparation magnétique est appliquée exclusivement sur la fraction constituée des phases classiques du sol afin d'en séparer les phases naturelles potentiellement porteuses de métaux (comme les oxyhydroxydes de fer) ou les phases anthropiques telles que les laitiers, les scories non denses.

La séparation densimétrique est effectuée sur les tranches granulométriques de diamètre supérieur à 63 µm, à l'aide de deux liqueurs denses afin de générer des fractions de densité : i) supérieure à 3,3 ; ii) inférieure à 2,89 ; iii) intermédiaire comprise entre 2,9 et 3,3.

La séparation magnétique à l'aimant aux terres rares a été également réalisée sur la fraction 36-63 µm.

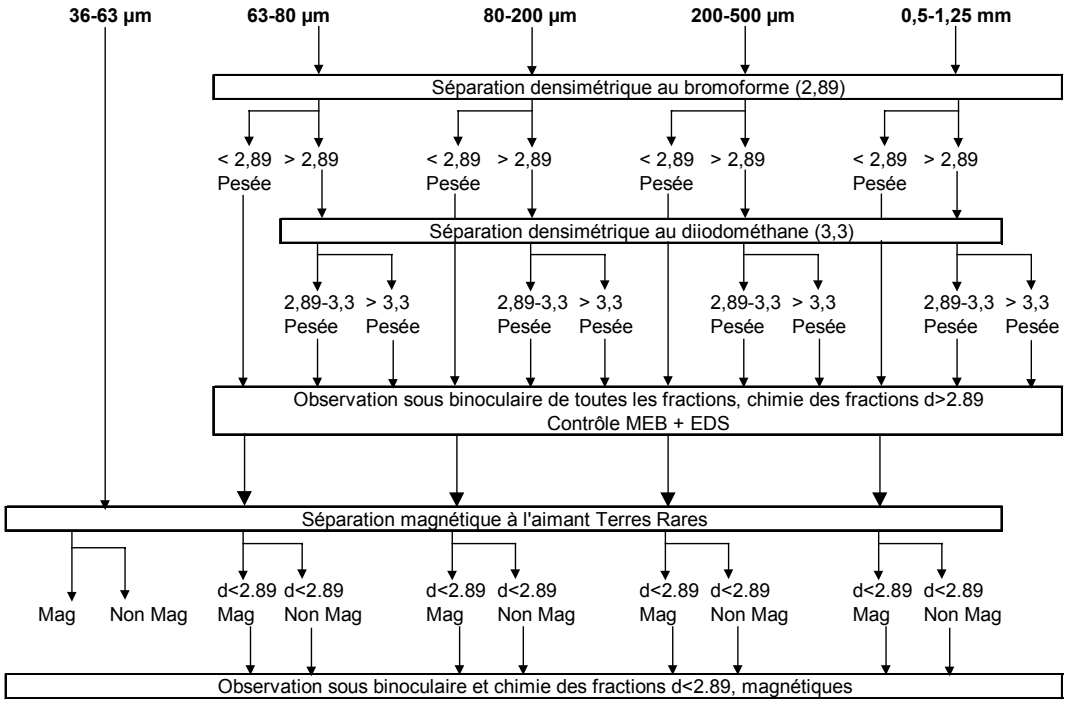


Fig. 47 - Schéma de séparations densimétrique et magnétique.

• Résultats

La contribution pondérale des différentes fractions densimétriques et magnétiques est récapitulée dans le tableau 26.

Les fractions issues de la séparation densimétrique (d > 3,3 ; d < 2,9 ; 3,3 > d > 2,9) ont été analysées ainsi que la fraction légère (d < 2,9) dite magnétique issue de la séparation magnétique (la teneur de la fraction de densité < 2,9 et non magnétique est déduite à partir des teneurs de la fraction d < 2,9 et d < 2,9 et magnétique).

Les teneurs et les distributions en éléments majeurs et métaux de ces sous-fractions sont présentées dans le tableau 27.

Fractions	% par rapport à la fraction granulométrique				% dense et/ou magnétique
	d > 3.3	3.3 > d > 2.89	d < 2.89 Mag	d < 2.89 Non Mag	/ total du sol S6
500 - 1250 µm	3.13	6.33	3.32	87.23	1.07
200 - 500 µm	3.34	3.88	5.87	86.90	1.02
80 - 200 µm	4.29	2.54	2.75	90.42	1.24
63 - 80 µm	4.27	1.6	3.60	90.52	0.41
36 - 63 µm	-	-	3.42	96.58	0.16
< 36 µm	-	-	-	-	-

Tabl. 26 - Contribution pondérale des fractions densimétriques et magnétiques.

Les fractions denses (d > 3,3) représentent environ 3 % en masse pour chaque tranche granulométrique. Ces fractions denses sont les plus riches en fer, en cuivre ainsi qu'en bismuth pour les fractions < 200 µm ou qu'en antimoine, plomb, zinc pour la fraction granulométrique 0,5-1,25 mm.

Les fractions de densité intermédiaire voient leur proportion diminuer des fractions granulométriques les plus grossières vers les plus fines. Cette observation trouve une explication simple en premier lieu si l'on envisage la mixité des grains : un grain petit a plus de chance d'être constitué d'une seule phase et donc d'être bien séparé (il sera dense ou léger et non plus de densité intermédiaire). Dans cette hypothèse, la mixité des grains est accompagnée d'une « mixité chimique » et les teneurs des fractions de densité intermédiaire devraient être comprises entre celles des fractions denses (d > 3,3) et légères (d < 2,9). Or, systématiquement pour l'arsenic et fréquemment pour les autres métaux, les teneurs les plus élevées sont observées dans la fraction de densité intermédiaire (3,3 > d > 2,9). Nous sommes donc en présence de phases de densité réellement comprise entre 2,9 et 3,3, riches en métaux et particulièrement en arsenic (plus de 7 % d'arsenic dans la fraction de densité intermédiaire pour la tranche granulométrique 80-200 µm).

La séparation magnétique, qui intervient après l'étape de séparation densimétrique, permet encore de séparer entre 3 et 6 % de phases magnétiques. Leurs teneurs sont également élevées, proches de celles des fractions de densité intermédiaire. D'expérience, ces fractions peuvent contenir des scories riches en métaux.

Fractions	Pourcentage pondéral %	SiO2 teneur %	SiO2 distribution%	Al2O3 teneur %	Al2O3 distribution%	Fe2O3 teneur %	Fe2O3 distribution%	CaO teneur %	CaO distribution%	P2O5 teneur mg/kg	P2O5 distribution%	PP à 450°C teneur %	PP à 450°C distribution%
0,5-1,25mm; d>3,3	3.1	14.2	0.8	2.0	0.9	58.0	13.2	4.0	2.4	1 394	4.2	1.9	1.2
0,5-1,25; 3,3>d>2,89	6.3	24.2	2.8	4.2	3.7	36.0	16.6	10.0	12.4	1 692	10.2	3.4	4.3
0,5-1,25mm;d<2,9; Mag	3.3	29.8	2.0	7.9	4.0	29.8	8.0	7.0	5.0	2 281	8.0	9.3	6.7
0,5-1,25mm;d<2,9; NonMag	87.2	58.2	94.3	7.6	91.4	9.9	62.1	4.7	80.1	939	77.6	5.1	87.8
200-500µm; d>3,3	3.3	8.6	0.5	1.2	0.6	65.4	16.7	1.6	1.2	1 680	5.3	6.2	4.3
200-500µm; 3,3>d>2,89	3.9	20.8	1.4	4.2	2.4	42.2	12.5	6.0	5.1	2 086	7.6	5.4	4.3
200-500µm; d<2,9; Mag	5.9	33.5	3.6	8.8	8.3	26.0	12.6	5.1	7.1	2 335	13.9	9.9	12.9
200-500µm; d<2,9; NonMag	86.9	64.8	94.6	6.9	88.7	8.9	58.3	4.6	86.6	912	73.3	4.4	78.6
80-200µm; d>3,3	4.3	6.4	0.5	1.0	0.9	65.4	26.8	1.0	0.8	1 560	7.8	16.7	14.1
80-200µm; 3,3>d>2,89	2.5	34.4	1.4	4.2	2.1	38.2	9.3	3.2	1.6	2 624	7.8	5.3	2.7
80-200µm; d<2,89; Mag	2.8	33.7	1.6	7.9	4.7	28.1	7.9	4.7	2.7	2 291	7.9	10.8	6.3
80-200µm; d<2,89; NonMag	90.4	65.1	96.5	5.1	92.3	6.6	56.1	5.4	94.9	730	76.5	4.3	76.9
63-80µm; d>3,3	4.3	2.5	0.2	1.0	1.0	46.3	19.4	1.0	0.6	1 017	4.9	26.9	16.0
63-80µm; 3,3>d>2,89	1.6	21.7	0.7	3.0	1.1	30.9	4.9	3.0	0.7	2 461	4.5	6.1	1.3
63-80µm; d<2,89; Mag	3.6	26.7	2.1	5.2	4.7	35.7	13.4	5.2	2.7	2 448	10.7	10.0	5.3
63-80µm; d<2,89; NonMag	90.5	51.1	96.9	4.4	93.2	7.1	62.3	7.7	96.0	782	79.9	6.2	77.3
36-63µm, Mag	3.4	18.2	1.2	3.1	2.0	31.6	7.8	4.9	1.8	1 972	4.7	29.4	13.7
36-63µm, NonMag	96.6	51.9	98.8	5.5	98.0	13.3	92.2	9.7	98.2	1 400	95.3	6.5	86.3

Fractions	Pourcentage pondéral %	Bi teneur mg/kg	Bi distribution%	Sb teneur mg/kg	Sb distribution%	Cu teneur mg/kg	Cu distribution%	Zn teneur mg/kg	Zn distribution%	As teneur mg/kg	As distribution%	Pb teneur mg/kg	Pb distribution%
0,5-1,25mm; d>3,3	3.1	430	4.9	884	11.2	5 498	13.5	3 618	23.2	35 530	4.7	2 414	21.6
0,5-1,25; 3,3>d>2,89	6.3	470	10.8	626	16.1	2 950	14.7	3 012	39.2	40 342	10.9	1 172	21.3
0,5-1,25mm;d<2,9; Mag	3.3	733	9.8	2 102	31.3	6 774	19.5	770	5.8	59 800	9.4	1 481	15.6
0,5-1,25mm;d<2,9; NonMag	87.2	238	74.5	126	41.5	793	52.4	180	31.8	20 399	75.0	172	41.6
200-500µm; d>3,3	3.3	610	7.4	640	9.6	5 046	12.8	1 492	16.7	48 424	6.7	1 504	16.5
200-500µm; 3,3>d>2,89	3.9	756	10.7	816	14.2	4 252	12.5	1 566	20.4	64 486	10.4	1 206	15.4
200-500µm; d<2,9; Mag	5.9	77	1.8	1 260	35.6	4 133	19.8	572	12.1	61 574	16.2	900	18.7
200-500µm; d<2,9; NonMag	86.9	253	80.1	111	40.7	855	54.9	177	50.7	18 750	66.6	178	49.5
80-200µm; d>3,3	4.3	1 006	17.5	400	10.7	7 980	26.8	806	16.2	24 956	5.8	982	16.5
80-200µm; 3,3>d>2,89	2.5	814	8.4	638	10.1	4 348	8.6	928	11.1	73 218	10.1	1 160	11.5
80-200µm; d<2,89; Mag	2.8	823	9.9	1 621	29.9	5 347	12.3	944	13.1	67 587	10.8	1 242	14.3
80-200µm; d<2,89; NonMag	90.4	177	64.2	91	49.3	750	52.2	142	59.6	15 169	73.4	166	57.7
63-80µm; d>3,3	4.3	1 140	16.6	248	6.4	8 000	22.0	412	8.3	14 663	2.9	578	7.9
63-80µm; 3,3>d>2,89	1.6	743	4.0	404	3.9	5 810	6.0	543	4.1	54 487	4.1	935	4.8
63-80µm; d<2,89; Mag	3.6	871	11.3	1 538	35.5	5 771	14.2	876	15.9	64 338	11.5	1 181	14.5
63-80µm; d<2,89; NonMag	90.5	223	68.1	103	54.2	1 008	57.8	169	71.6	19 366	81.5	255	72.9
36-63µm, Mag	3.4	640	5.2	1 160	16.7	4 622	6.8	676	8.4	41 916	3.7	889	7.7
36-63µm, NonMag	96.6	411	94.8	205	83.3	2 242	93.2	260	91.6	38 399	96.3	380	92.3

Tabl. 27 - Teneurs et distributions des métaux, pour quatre fractions grenues, lors des tris densimétriques et magnétiques.

En conclusion, ces séparations appliquées aux tranches granulométriques supérieures à 63 µm, individualisent entre 9 et 14 % de particules et qui contiennent entre 19 et 68 % des métaux de ces tranches (selon le métal et la tranche granulométrique). Dans l'ensemble, plus la granulométrie est fine, moins les métaux sont extraits par ces séparations. De plus, l'arsenic est l'un des éléments les moins sensibles à ces séparations puisqu'il reste entre 67 et 82 % dans la fraction légère, non magnétique. Pour illustrer ce propos, la figure 48 présente les teneurs en arsenic des fractions densimétriques et magnétiques de la tranche granulométrique 80-200 µm et la distribution correspondante entre ces fractions.

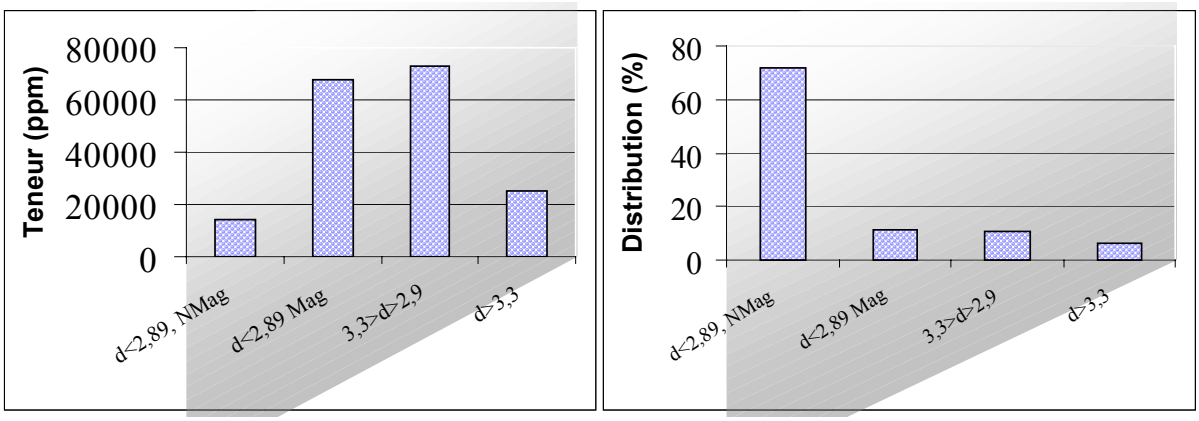


Fig. 48 - Teneur en arsenic des différentes sous-fractions issues des tris densimétriques et magnétiques et distribution de l'arsenic correspondante entre ces sous-fractions.

La connaissance des phases porteuses de l'arsenic dans les fractions séparées ainsi et surtout dans la fraction « résistante » aux séparations physiques sera déterminante pour envisager d'appliquer un traitement visant à éliminer l'arsenic. Cette connaissance passe par l'analyse minéralogique entreprise ci-après.

f) L'analyse minéralogique

L'analyse minéralogique a pour objectif d'identifier les principales phases composant le sol et si possible, celles qui sont porteuses des polluants métalliques. Dans le cas présent, l'analyse minéralogique fait appel à différentes techniques complémentaires qui sont :

- des étapes de tris (décrites précédemment) qui permettent de regrouper les phases par classes de caractéristiques physiques communes (densité, propriété magnétique), facilitant ainsi leur identification ;
- des techniques d'observation et de caractérisation telles que la diffractométrie des rayons X, la microsonde électronique ou le microscope électronique à balayage. Le principe simplifié de chacune de ces techniques est décrit ci-après.

• Rappel sur les principales techniques de caractérisation utilisées

Principe et protocole de la diffraction des rayons X

La diffractométrie des rayons X permet de mettre en évidence les phases minérales cristallisées présentes à hauteur de quelques pour-cent. Ainsi, l'existence de scories, essentiellement vitreuses ou d'oxyhydroxydes mal cristallisés et/ou celle de phases présentes à de faibles pourcentages ne sera pas détectée. Néanmoins, si l'identification des phases amorphes ne peut être réalisée, leur présence peut être suspectée quand elles sont présentes en forte proportion car elles sont à l'origine d'un fond continu de diffusion sur le diffractogramme.

Les analyses par diffractométrie des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 sur poudre désorientée ou sur lames orientées pour l'identification des argiles (cf. ann. 9 correspondante pour les détails méthodologiques). La source de rayonnement CoKα est fournie par un tube au cobalt par l'intermédiaire d'un monochromateur arrière en graphite (λ = 1,7890Å). Le traitement des diagrammes est réalisé grâce au logiciel DIFRACT AT ayant pour référence la base de données J.C.P.D.S. L'enregistrement est réalisé de 4 à 84° en 2θ par pas de 0,02° par seconde.

Pour le sol S6, la diffractométrie des rayons X a été appliquée sur les tranches granulométriques afin de déterminer la nature des principaux constituants du sol et sur certaines fractions issues des séparations magnétiques et densimétriques.

Microsonde électronique et microscope électronique à balayage

Sous l'effet d'un faisceau électronique, les éléments constitutifs de l'échantillon émettent des rayons X caractéristiques. Ces rayons X émis sont mesurés ensuite par un détecteur EDS (energy dispersive spectrum) (détecteur du microscope électronique à balayage) ou WDS (wavelength dispersive spectrum) (détecteur de la microsonde électronique).

Le microscope électronique à balayage (MEB) constitue une méthode de visualisation (grandissement supérieur à 500 fois) permettant d'obtenir des images contrastées en fonction de la masse atomique des éléments qui constituent les phases minérales (plus les éléments sont lourds, plus l'image est claire) et d'analyses chimiques qualitatives (détecteur EDS : Energy Dispersive Spectrum) ponctuelles à l'échelle de quelques μm^3.

La limite de détection, fonction de l'élément, est d'environ 5 000 mg/kg. Le MEB permet ainsi d'identifier les métaux lorsqu'ils constituent un élément majeur des minéraux ou lorsqu'ils sont présents en substitution, coprécipités ou sorbés à des teneurs significatives.

Il existe deux techniques fréquentes de préparation de l'échantillon :

- les grains des fractions triées sont collés sur un scotch double face et étudiés directement (après métallisation). Ce type de préparation permet de bien visualiser la

forme du grain (ce qui constitue souvent une information importante) néanmoins, l'analyse qualitative associée ne permettra qu'une connaissance de la surface du grain ;

- les grains sont pris dans une résine époxy puis polis. Ce type de préparation permet de visualiser clairement la présence d'encroûtement. C'est également la technique préparatoire qui permettra des analyses quantitatives ultérieures à la microsonde électronique.

Pour le sol S6, le microscope électronique a été utilisé pour l'observation des grains issus des tris. La microsonde électronique a été utilisée pour réaliser des cartographies d'éléments sélectionnés d'après les premières observations réalisées au MEB ainsi que des microanalyses quantitatives ponctuelles.

• Principaux résultats

Quatre principales fractions issues du tamisage ont été étudiées :

- la fraction inférieure à 36 µm en raison de sa représentativité pondérale (et sa contribution à la teneur en As en terme de distribution) ;
- la fraction 36-63 µm car elle présente une rupture en terme d'enrichissement pour les éléments majeurs comme le soufre et le calcium ;
- la fraction 80-200 µm, car elle constitue une fraction intermédiaire entre les fractions fines et grossières du sol ;
- la fraction > 1,25 mm, la plus grossière de l'étude.

Les phases argileuses (les plus fines) ont également été déterminées à partir de l'échantillon de granulométrie inférieure à 15 µm.

Les diffractogrammes sont présentés en annexe 9 et le tableau 28 récapitule les principales observations :

Sol S6	*Quartz*	*Gypse*	*Anhydrite*	*Calcite*	*Dolomite*	*mica altéré*	*Fd. plagio*	*Fd. K*	*Hématite*	*Jarosite*	*Pyrite*	*Chlorite*
< 36 µm	+++++	+++				++	+	+		++		
36-63 µm	++++	+++	+			+	+	+			+	
80-200 µm	+++++	+++		+		+		++	+			+
> 1.25 mm	+++++	++		++	++	+	+	+				+

+++++ :supérieure à 40%
+++ : présent
++ : faible
+ : en traces

Tabl. 28 - Les phases cristallisées observées par DRX (évaluation qualitative de leurs présences).

Les **principales phases minérales cristallisées,** sont par ordre décroissant :

- le quartz, le gypse ($CaSO_4.2H_2O$), les feldspaths potassiques (microcline) et calcosodiques (plagioclases) et des micas altérés ;
- Les carbonates : calcite [$CaCO_3$] et dolomite [$CaMg(CO_3)_2$] sont présents plutôt dans la fraction grossière.

Ponctuellement de l'hématite [Fe_2O_3], de la jarosite [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$] et de la pyrite [FeS_2] sont observés (sans qu'une logique claire permette de justifier de leur présence/absence dans l'une ou l'autre des tranches granulométriques). Ces minéraux sont représentatifs de stade d'altération et de transformation dans le sol : la pyrite, sulfure, est probablement une relique du minerai primaire, l'hématite et la jarosite sont des produits communs de l'altération de la pyrite.

Les phases argileuses (au sens fraction fine obtenue par sédimentation) sont peu présentes et il s'agit essentiellement des micas décrits précédemment.

Ces observations permettent, pour partie, d'interpréter **les variations de composition chimique**, donc de la proportion des principaux constituants, en fonction de la taille des particules du sol (fig. 49).

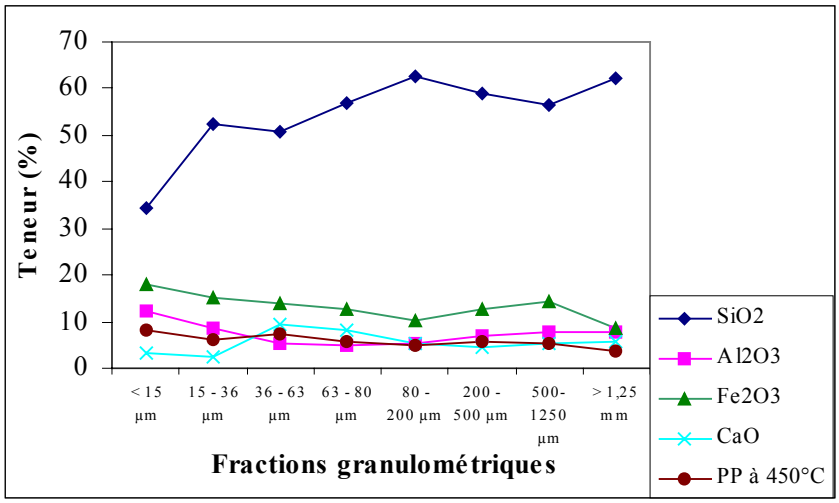


Fig. 49 - Teneur (%) en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO et Perte de Poids à 450 °C en fonction des différentes fractions granulométriques du sol S6.

Les tranches de granulométrie supérieures à 36 µm sont essentiellement constituées de quartz (SiO_2), de feldspaths (SiO_2, Al_2O_3), avec la présence de calcite et de gypse (CaO).

Dans la fraction fine (<36µm), la teneur en quartz diminue logiquement au profit des argiles (légère augmentation des teneurs en Fe_2O_3, Al_2O_3).

On remarquera que le fer, présent à des teneurs assez significatives pour toutes les fractions, n'est exprimé dans aucune des principales phases détectées par diffraction des rayons X. La présence de phases mal cristallisées, porteuses de fer, telles que les oxyhydroxydes de fer, est déjà suspectée.

Il faut noter que la forte présence de gypse et la faible présence d'argiles font que ce sol n'est pas un sol au sens agronomique du terme, il pourrait s'agir plutôt d'un résidu minier.

Enfin, notons qu'à ce stade de la caractérisation minérale, aucune phase cristallisée porteuse d'arsenic n'a été identifiée.

L'étude de fractions minérales ayant été sélectionnée selon des critères de densité ou de comportement magnétique particuliers peut permettre l'enrichissement de ces phases porteuses et faciliter leur identification.

L'observation à la loupe binoculaire des fractions isolées par densimétrie ($d < 2,89$; $2,89 < d < 3,3$; $d > 3,3$) couplée aux microanalyses qualitatives réalisées au MEB permet d'éclairer les résultats des analyses chimiques. Le détail des observations des différents produits est présenté en annexe 8. Le tableau 29 rappelle la description optique des grains et la nature des principaux éléments chimiques les constituant.

Dans les fractions denses, la présence d'arsénopyrite et de sulfures de fer contenant de l'arsenic est démontrée. Des lamelles métalliques et des scories contribuent également à cette fraction.

Les fractions légères, essentiellement constituées de quartz et autres minéraux naturels contiennent néanmoins beaucoup de scories (bulleuses).

Les fractions de densité intermédiaire présentent des grains de nature commune aux deux fractions précédentes. La présence de grain d'oxydes à Fe, As y sont plus fréquents.

L'arsenic est présent à la fois dans des phases d'origine naturelle ainsi que dans des phases artificielles. Les phases artificielles (verres ou scories bulleuses) constituent des phases porteuses moins significatives car elles sont moins nombreuses et contiennent de l'arsenic en plus faible proportion que les phases naturelles que sont l'arsénopyrite, les grains à Fe-As qui sont pour certains des arséniates de fer ou des oxyhydroxydes de fer contenant de l'arsenic.

La séparation magnétique réalisée sur la fraction légère ($d < 2,9$) avait permis d'isoler encore une part non négligeable de polluants (cf. les analyses chimiques du tableau 27).

Nature et description des minéraux analysés	éléments majeurs	mineurs et traces
grain vitreux noir anthracite non bulleux	Si, Ca, Fe	O, Al, Mg, S, K
grain bleu vitreux	**Pb**, Si	K, O
grain ambré vitreux	Al, Si	O, Fe
agrégat microbulleux vitreux très friable	Fe, S, Si	K, O, Al, Mg
verre rouge sombre non bulleux	Fe, O, **As**	Ca, S, **Cu**
verre rose pâle limpide	Si, Al, Fe, O	Mg, Ca, Mn
grain vitreux fumé : organique	C	Fe, **As**, S
verre noir non bulleux : organique	C	Al, Si, S, Ca, O
inclusions fibreuses de gypse	Ca, S, O	
et inclusions à	Fe, O, Si, S	**As**, Ca
scorie verte bulleuse très friable	**Cu**, **Zn**	Mg, Ca, **As**, Fe, O
à inclusions lourdes	**Pb**, **Sn**, **Cu**	
scorie bulleuse bicolore noire	Si	O, Fe
et blanche	Si, Fe	Ca, O, K, Al, Mg
scorie vert de gris	Ca, S	O, Fe, Si
scorie métallique grise bulleuse	Fe	Si
scorie rouille bulleuse	Fe	Ca, Mn, **As**, Si
scorie verte vitreuse friable	**Cu**, O, **As**, S, **Zn**	Fe, Ca, Si, **Ni**, K
scorie bulleuse crème vitreuse, gangue à	Si, Al, O	K, Fe, Mg, Ca, **Ti**
inclusions à	**Ti**	
ou	Fe	**As**, S
et inclusions à	Si, Al, K, Fe, Ca, **Ti**	
lamelle métallique oxydée , partie lourde à	Fe	O
partie moins lourde à	Ca, S	O
plages diffuses à	Fe	
lamelle brun clair très friable	S, Fe	**Pb**, **As**, Si, Ca, **Cu**
plages à	**Bi**, S	Fe, **Cu**, **As**, **Pb**
et plages à	**Pb**	S (?)
grain brun sombre opaque	Fe, O, **As**	Si, Ca, Al, S, **Cu**, K
grain rouille	Fe, O	**As**, Ca, Si, Al
grain rouge brique	Fe	O, Si, Al
grain parallélepipède orangé vitreux	Fe, O	Mn, Ca, Si, Al
agrégat gris à sulfures abondants, gangue à	S, Fe	**As**, O, Al, Si, K, **Cu**
inclusions noires à	C, Si, Al, S	**As**, Fe, O
gros paquets à	Fe, S	
et reliquat d'arsénopyrite disséminée	Fe, S, **As**	
agrégat à sulfures abondants, gangue à	Fe, S, **As**	Si, O, Al, **Cu**, Ca, K
et arsénopyrite	Fe, **As**, S	
ankérite	Ca	Fe, Mg, O
arséniate de fer	Fe, **As**, O	S, Ca

Tabl. 29 - Description sous loupe binoculaire des principaux types de grains (toutes fractions densimétriques confondues).

Les phases constituant cette fraction sont pour partie celles décrites précédemment (quartz, gypse…). Elles relèvent de phénomène d'entraînement et de mixité minéralogique. Parmi les phases cristallisées typiques de la séparation magnétique, une seule d'entre elles contribue indiscutablement aux teneurs en arsenic. Il s'agit de la scorodite, arséniate de fer [$Fe(AsO_4).2H_2O$]. Néanmoins la présence d'une phase proche

de la plumbojarosite [$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$] laisse suspecter la possible substitution de SO_4^{2-} par AsO_4^{3-}.

Nous noterons également la présence d'un fort fond continu sur le diffractogramme, typique de la présence de phases non cristallisées, qu'il s'agisse de scories vitreuses ou d'oxyhydroxydes mal cristallisés comme l'identification des oxydes de fer (hématite et maghémite) attestent de leur présence potentielle.

Les teneurs encore élevées observées après élimination des constituants denses et magnétiques justifient d'un examen plus approfondi de ces fractions. Cet examen approfondi est réalisé au moyen de la microsonde électronique. Elle permet de réaliser des micro-analyses quantitatives ponctuelles ainsi que des cartographies élémentaires. Il est ainsi possible de mettre en évidence les associations élémentaires favorisant ainsi l'identification des phases porteuses ainsi que leur distribution spatiale (présence en grain mixte, encroûtement de grain, etc.).

La figure 50 présente une cartographie pour chacun des 4 éléments suivants : As, Fe, S et Si. Pour chaque carte, une échelle de couleur relative, allant du rouge (forte présence) au noir (absence) est utilisée. Nous distinguons ainsi nettement les grains imprégnés dans la résine (fond noir). Il s'agit, de grains de quartz à hauteur d'environ 60 % (cartographie de silicium), de grains de gypse (cartographie du soufre -avec Ca et sans Fe-) et de phases à fer-arsenic. Nous noterons également la présence de nombreux agrégats à Fe, Si, S (mélange probable de sulfures de fer et de quartz).

La cartographie de l'arsenic se rapproche très fortement de celle du fer ; il est présent sous forme de constituant majeur de grain ou associé au fer et au potassium (et au calcium) (non montrés sur la figure) dans les encroûtements qui revêtent très fréquemment les grains. Les microanalyses réalisées également à la microsonde donnent des rapports élémentaires As/Fe compris entre 0 et 1. La présence de scorodite, de rapport As/Fe = 1, est possible puisqu'elle a été identifiée dans la fraction légère et magnétique. Néanmoins, les rapports les plus fréquemment observés pour les encroûtements comme pour certains grains homogènes sont plutôt de l'ordre de 0,4 à 0,6. Ces rapports ne correspondent pas à des arséniates de fer connus.

Enfin, il est intéressant de noter que les gypses ne contiennent pas d'arsenic et qu'ils ne présentent pas d'encroûtement. Leur formation plus tardive par rapport aux encroûtements fer-arsenic est à envisager.

L'observation à la microsonde électronique a permis de mettre en évidence l'étroite relation entre le fer et l'arsenic dans la tranche 80-200 µm, légère et non magnétique. La teneur résiduelle de cette fraction est due pour partie à la présence de phases qui non pas été triées (c'est le cas de la scorodite probable et des autres grains propres à Fe-As) mais encore et surtout aux phénomènes d'encroûtements des grains par des oxyhydroxydes à As.

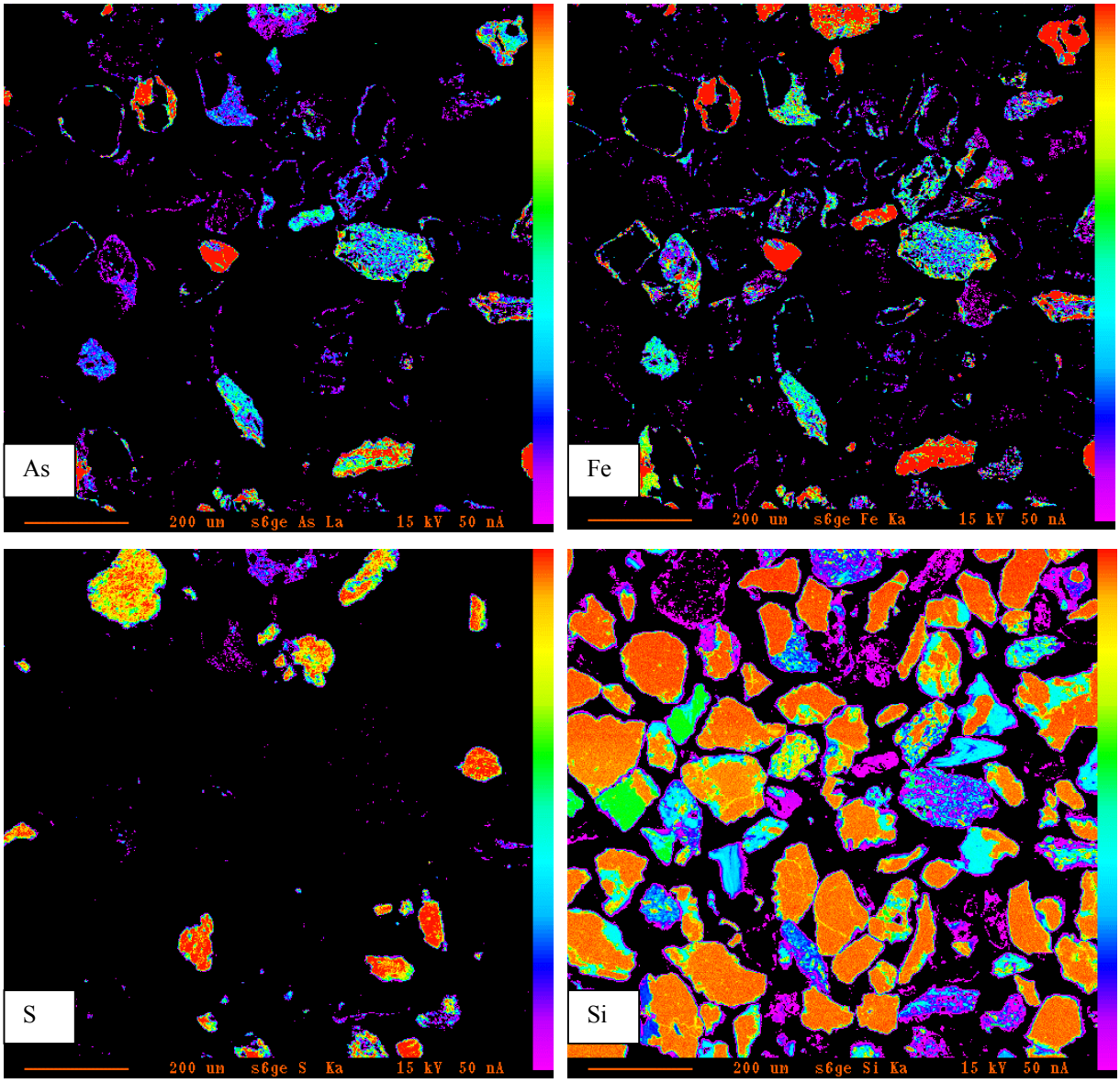


Fig. 50 - Cartographie élémentaire : As, Fe, S, Si réalisée à la microsonde électronique.

Bien sûr, ce phénomène d'encroûtement n'est pas réservé à la tranche granulométrique étudiée et il aura en relatif une importance d'autant plus significative que la taille des particules diminuera (surface des grains plus élevée à masse équivalente).

g) Conclusion de la caractérisation complémentaire réalisée en vue d'un traitement physique

Les caractérisations réalisées permettent de dégager, conformément à leur objectif, un ensemble d'informations quant aux caractéristiques des constituants du sol, en vue de

leur tri. Elles fournissent de plus des éléments qui éclairent l'origine de certains contaminants et aident à évaluer leurs comportements dans le sol.

L'essai de solubilité dans l'eau montre que pour les principaux contaminants (As, Pb, Zn, Cd), les proportions qui passent en solution sont inférieures à 0,1 %. *Néanmoins les teneurs en arsenic sont telles qu'il apparaît nécessaire de prévoir un traitement chimique (léger) des effluents aqueux qui seraient générés lors d'essais de grande envergure*.

L'analyse granulométrique montre que le sol est relativement grossier. Son d_{80}, diamètre en dessous duquel 80 % de la masse du sol est passé, est d'environ 2 mm et 40 % de la masse du sol correspond à des particules inférieures à 63 µm. Ces 40 % du sol contiennent environ 60 % de la pollution en arsenic. Une séparation de cette fraction inférieure à 63 µm *pourrait à priori* être envisagée, mais celle-ci ne présenterait qu'un intérêt limité en raison des teneurs encore très élevées présentes dans le sol résiduel.

Les caractérisations physiques et l'analyse minéralogique montrent que dans les fractions supérieures à 63 µm, l'arsenic est porté par un ensemble de particules, naturelles ou anthropiques, issues de l'extraction du minerai, de son traitement et même de son oxydation ultérieure. Si une partie de ces porteurs semblent pouvoir être extraite par une séparation magnétique ou densimétrique, les rendements espérés demeurent néanmoins insuffisants. En particulier, des phases à Fe-As présentes en encroûtement de grains sont assez logiquement récalcitrantes aux méthodes de tris appliqués dans les tests préliminaires. *Afin de tester l'applicabilité des méthodes de tri physique, il conviendra donc de tester la possibilité de détacher les encroûtements avant de les séparer.* À cette fin des essais d'attrition sont réalisés et présentés dans le chapitre suivant.

Le site d'où provient cet échantillon a été non seulement un site d'exploitation minière mais également un lieu de traitement du minerai avec des procédés pyrométallurgiques comme le démontrent la présence de scories (contenant de l'arsenic). *À la diversité des phases directement extraites des mines (sulfures) ou issues des procédés de traitements (scories), s'ajoutent des phases qui sont vraisemblablement le fruit de phénomène d'altération et d'oxydation.* Ce sont ces dernières qui constituent les phases porteuses principales de l'arsenic dans le sol S6 : présence d'arséniate de fer (type scorodite) ainsi que d'oxyhydroxydes de fer contenant de l'arsenic sans qu'il soit défini à ce stade si il s'agit d'un mécanisme de sorption ou de coprécipitation, les deux mécanismes étant envisageables dans les conditions physico-chimiques du sol. *Des attaques chimiques spécifiques peuvent permettre de préciser l'importance relative de chacun de ces deux mécanismes pour l'échantillon de sol S6. Ces essais contribueront également à la sélection des essais de lixiviation chimique à développer sur ce sol.* Ils sont présentés dans le chapitre sur les essais chimiques.

Enfin, il semblerait que nous soyons en présence d'un « sol » qui a subit des modifications récentes. Les encroûtements à Fe-As sont selon toute vraisemblance le fruit de l'oxydation de l'arsénopyrite dans un contexte de drainage minier acide. Un apport, postérieur à cette phase d'oxydation, de calcite (ou de chaux) contribuerait à la

formation de gypse (sans arsenic et sans encroûtement) à l'origine du pH neutre (voire légèrement basique) plutôt surprenant en contexte minier.

Par ailleurs, nous remarquerons que de nombreux auteurs insistent sur la diversité du comportement géochimique de l'arsenic, et des formes minérales qui le contrôle, à l'échelle de quelques mètres. Cette diversité nécessite plus que jamais de s'assurer de la représentativité des échantillons qui serviront à prévoir à terme la faisabilité technique et économique d'un traitement, quel que soit celui-ci.

4.3.3. Essais paramétriques en laboratoires

Les essais paramétriques constituent une étape intermédiaire essentielle à l'évaluation de la traitabilité en permettant de faire le passage entre la caractérisation du sol et la conception et la réalisation d'essais à l'échelle pilote. Dans le cas présent, c'est l'efficacité de l'attrition appliquée au sol S6 qui est testée.

a) Principe de l'attrition et protocole expérimental

L'attrition consiste en l'élimination d'encroûtements de surface de particules par frottement. Cette opération s'effectue en voie humide. Le plus souvent un agent dispersant (silicate de soude, hexamétaphosphate, etc.) est employé afin d'éviter que les particules encroûtantes, séparées par les forces mécaniques au cours de l'attrition, ne se réagglomèrent ensuite sous l'effet d'attractions physico-chimiques.

L'équipement nécessaire à l'attrition est constitué d'une cuve et de pales. Il est conçu pour favoriser le frottement et non le broyage. La cuve est d'une forme généralement octogonale pour éviter la rotation de la pulpe. Les pales sont orientées de sorte à ce que les particules soient projetées les unes sur les autres favorisant ainsi un frottement autogène. La concentration solide est élevée pour favoriser les frottements.

Après attrition, on opère un tamisage qui permet de séparer les fines (encroûtements) des particules nettoyées.

L'attrition est un procédé continu à l'échelle industrielle (ou pilote) et à fonctionnement discontinu à l'échelle du laboratoire.

Les essais sur le sol S6 ont été réalisés dans une cuve d'un volume d'environ 800 ml. À cette échelle de laboratoire, la fraction de granulométrie supérieure à 4 mm a été évacuée au préalable (soit environ 20 % de l'échantillon) mais à plus grande échelle l'intégralité du sol pourrait être traitée.

La concentration solide de la pulpe est d'environ 75 % et le dispersant (hexamétaphosphate) est ajouté à hauteur de 300 g par litre de pulpe.

L'attrition est effectuée selon différentes durées : 3, 6 et 15 mn.

Les échantillons attrités sont ensuite tamisés en deux temps selon le schéma suivant (fig. 51). Un premier tamisage permet d'étudier l'évolution de la distribution granulométrique du sol par l'obtention des fractions < 200 µm, 200-500 µm, 0,5-1,25 mm, 1,25-2 mm, 2-4 mm et la réalisation d'une courbe au granulolaser sur la fraction < 200 µm. Un deuxième tamisage à 63 µm est réalisé sur la fraction inférieure à 200 µm afin d'isoler la fraction fine < 63 µm. Toutes les autres fractions sont regroupées. Deux fractions sont ainsi analysées pour évaluer quantitativement l'efficacité des essais (< 63 µm, 63 µm-4 mm). Un échantillon non attrité est tamisé et analysé dans les mêmes conditions à titre de comparaison.

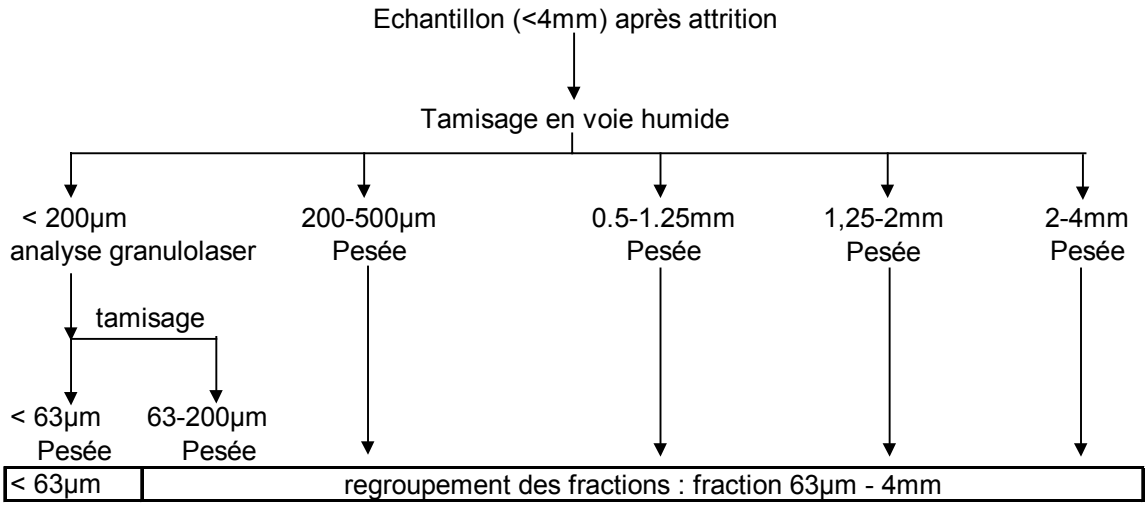


Fig. 51 - Essai d'attrition : protocole de tamisage et de regroupement des fractions tamisées.

b) Résultats

Malgré les conditions opératoires modérées, l'opération d'attrition a profondément modifié la distribution granulométrique de l'échantillon de sol S6 (fig. 52). Dès la troisième minute, la proportion de particules de diamètre inférieur à 200 µm a fortement augmenté alors que la distribution granulométrique au sein de cette fraction évolue relativement peu, traduisant ainsi un abaissement général et réparti de la granulométrie. L'abaissement du d_{50} en fonction de la durée des essais est exponentiel et est manifeste d'un broyage : l'attrition a tourné au broyage très rapidement. Néanmoins, si l'attrition s'est déroulée correctement dans les tous premiers instants, un enrichissement de la teneur en arsenic devrait être observé dans la nouvelle fraction fine. Le bilan de répartition de l'arsenic entre les fractions ainsi générées est présenté dans le tableau 30.

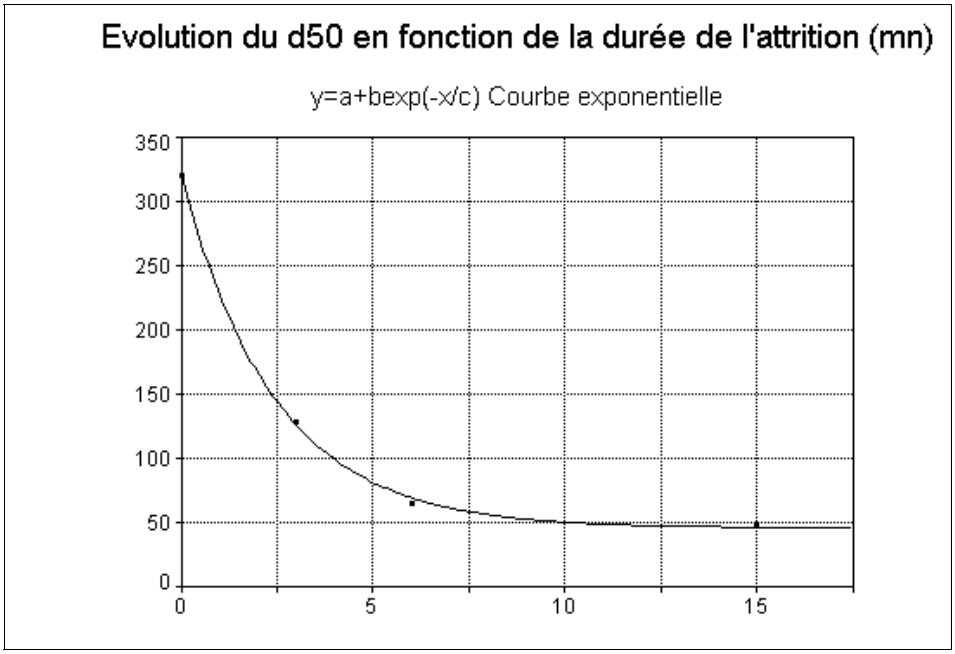


Fig. 52 - Essai d'attrition : évolution du d50 en fonction de la durée d'attrition.

Fractions	Pourcentage pondéral %	As mg/kg	distribution%	distribution/poids
S6 ref, 4mm-63µm	75.03	32 795	66.8	
S6 ref, fine (-63µm)	24.97	49 000	33.2	1.33
S6 attrit 3'; 4mm-63µm	65.48	28 585	52.3	
S6 attrit 3', fine (-63µm)	34.52	49 500	47.7	1.38
S6 attrit 15', 4mm-63 µm	56.95	28 238	43.5	
S6 attrit 15', fine (-63µm)	43.05	48 500	56.5	1.31

Tabl. 30 - Teneur et bilan de répartition de l'arsenic lors des essais d'attrition (référence et durées 3 et 15 mn).

L'arsenic est légèrement plus présent dans la fraction fine de l'échantillon attrité pendant 3 mn que dans l'échantillon de référence, mais la proportion de fraction fine (< 63 µm) a augmenté d'environ 40 % et le rapport de la distribution de l'arsenic et de la distribution pondérale des différentes fractions n'est pas significativement différent entre l'échantillon de référence et l'échantillon attrité (1,38 au lieu de 1,33).

Ainsi, l'essai d'attrition a-t-il tourné très rapidement en broyage et ce dernier n'a pas favorisé la réduction des phases porteuses d'arsenic « libres » ou en encroûtement. Une représentation schématique de l'essai peut être donnée (fig. 53) : l'attrition devait éliminer les encroûtements des particules, ces encroûtements étant ensuite séparés par tamisage (chemin A, B, D) ; dans notre cas, il y a eu broyage des particules sans

attaquer préférentiellement les encroûtements (chemin A, C, E) : la fraction fine augmente donc sans que sa teneur soit significativement modifiée.

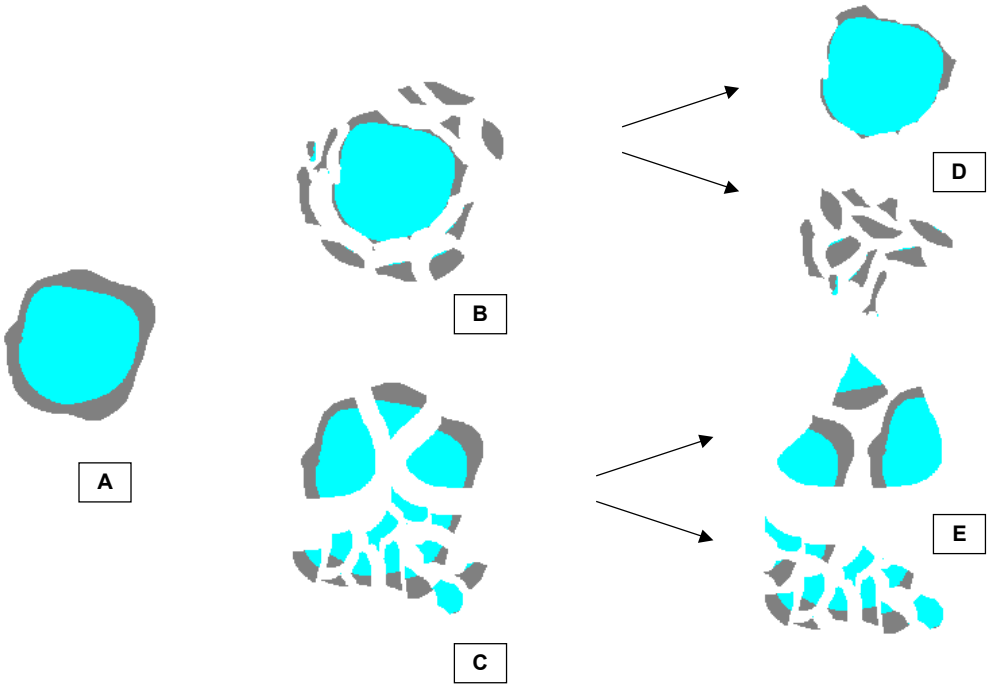


Fig. 53 - Représentation schématique de l'effet de l'attrition sur un grain.

c) Conclusion concernant l'essai paramétrique d'attrition

L'essai d'attrition a permis de mettre en évidence un paramètre qui n'avait pas été pris en compte jusqu'alors : la très forte tenue des encroûtements sur les grains. Cette technique même optimisée ne semble donc pas être adaptée pour contribuer à diminuer significativement les teneurs en arsenic dans le sol.

4.3.4. Conclusion sur l'applicabilité des procédés de tris physiques au Sol S6

En conclusion, le sol S6 ne semble pas présenter les caractéristiques favorables à son traitement par des méthodes physiques ou physico-chimiques. L'arsenic de ce sol est présent sous des formes très variées et l'amplitude des critères discriminants (densité, susceptibilité magnétique, hydrophobie des surfaces) entre elles et les constituants du sol n'est pas suffisante pour envisager une séparation efficace. En particulier, les phénomènes d'encroûtement limitent toutes les étapes de tris puisqu'ils concernent presque tous les constituants du sol et que leur forte adhésion ne permet pas d'envisager de les séparer sans désagréger également les constituants du sol.

4.4. ESSAIS DE TRAITABILITÉ PAR DES MÉTHODES CHIMIQUES

4.4.1. Rappel des principes des procédés chimiques

Le traitement par extraction chimique est une méthode de dépollution de sols qui consiste à extraire le ou les polluants par dissolution ou désorption de la phase qui le (les) porte. Ce « lavage » de sol, à l'aide d'un réactif ou agent d'extraction approprié, mobilise le contaminant ou dans certains cas en le transformant par réaction chimique (ou électrochimique). C'est une différence importante avec les procédés physiques qui séparent les phases porteuses des contaminants et où la structure contenant ou sorbant le contaminant n'est pas modifiée (à l'exception les phénomènes de dissolution ou d'oxydation qui peuvent accompagner la mise en suspension nécessaire aux procédés physiques, phénomènes en général mineurs).

Les agents d'extraction utilisés dans des opérations de dépollution ou en cours d'évaluation sont extrêmement variés (eau seule, acides, bases, oxydants, réducteurs, complexants, solvants organiques,…) et sont sélectionnés selon la nature du sol et de la pollution.

Le sol et le réactif sont mis en contact soit par percolation (lessivage en tas, en stalle, en colonne), soit par agitation (réacteur agité) pour le traitement de sol excavé. Il existe également du traitement de sol en place, le lessivage *in situ* -soil flushing-.

En sortie de « lavage », deux phases, l'une solide constituée de la grande majorité du sol, l'autre liquide constituée de l'agent d'extraction et des éléments qu'il a mobilisé sont ensuite séparées. Cette opération s'effectue par drainage du sol (cas du lessivage en tas, etc.) ou par des méthodes usuelles de séparation solide-liquide : décantation, filtration, centrifugation,… La phase liquide, qui contient les contaminants extraits, fait généralement l'objet d'un traitement d'épuration ou de régénération.

Compte tenu des techniques utilisées dans les procédés mentionnés ci-dessus, les paramètres principaux qui ont une influence sur les performances de mobilisation des contaminants sont :

- la granulométrie, et en particulier la proportion de fines ;
- la chimie globale du sol (majeurs et contaminants), y compris la teneur en carbone organique total (COT) ;
- la minéralogie du sol et la spéciation des contaminants ;
- le pH et le pouvoir tampon du sol ;
- la quantité d'argiles et de substances humiques, la capacité d'échange cationique (CEC).

La proportion de fines, la quantité d'argiles, d'oxyhydroxydes métalliques et de substances humiques, le COT et la capacité d'échange cationique sont autant d'informations, complémentaires, pour essayer d'apprécier la présence et l'importance de

phases réactives, ayant une importante capacité de piégeage et de rétention des contaminants.

Pour les traitements par lessivage statique (lessivage *in-situ*, lessivage en tas ou en stalle,…) la bonne percolation des solutions, pour atteindre et extraire les contaminants, est un facteur clé.

4.4.2. Caractérisation chimique complémentaire du sol S6

Ainsi à la grande différence des procédés physiques qui séparent les phases porteuses des contaminants et où la structure contenant le contaminant n'est pas modifiée (hors les phénomènes de dissolution ou d'oxydation qui peuvent accompagner la mise en suspension nécessaire au traitement), lors des procédés chimiques le contaminant est sorti de son contexte structural. Cette mobilisation peut être accompagnée d'une modification de l'état d'oxydation du contaminant et de son potentiel écotoxicologique associé. C'est un cas particulièrement crucial pour l'arsenic ainsi que pour le chrome. Par ailleurs, une partie des contaminants mobilisés peut rester piégée dans le sol si le « lavage » n'est pas complet (ce qui est presque toujours le cas), ils peuvent alors se redéposer (par adsorption, coprécipitation…) sous des formes qui seront peut être plus sensibles aux modifications physico-chimiques ultérieures que dans les conditions initiales.

Aussi, la caractérisation chimique complémentaire du sol S6 doit-elle mettre en avant, d'une part les processus susceptibles de mobiliser l'arsenic pour l'extraire au mieux et d'autre part les processus qui contrôleront l'arsenic résiduel après « lavage chimique ».

De fait, la méthodologie présentée pour le sol S4 (pollution du sol par des métaux non-ferreux provenant essentiellement d'apports atmosphériques) (section B du présent rapport) visait essentiellement à extraire les contaminants sans se soucier précisément des mécanismes mis en œuvre. Dans le cas du sol S6, en raison des teneurs élevées en arsenic et de son fort potentiel écotoxicologique, nous cherchons à préciser les mécanismes qui contrôlent sa distribution dans le sol (adsorption, coprécipitation). Par ailleurs, en raison de son comportement anionique, l'arsenic ne peut réellement faire l'objet d'une procédure d'extractions chimiques séquentielles (type Tessier) développée pour des cations divalents.

Comme décrit précedemment, les principaux mécanismes, souvent interdépendants, qui peuvent être à l'origine de la remobilisation de l'arsenic dans les sols, sont :

- le changement de pH ; celui-ci va intervenir sur les mécanismes de dissolution/précipitation des phases porteuses, sur les mécanismes de sorption (dissociation des groupements pH dépendants) et sur la spéciation de l'arsenic en phase aqueuse ;
- le changement des conditions d'oxydoréduction ; celui-ci va également intervenir sur les mécanismes de dissolution/précipitation et les mécanismes de sorption.

L'oxydation joue également un rôle sur la dégradation des matières organiques et le relargage des contaminants associés ;

- le rapport solide/solution…

a) Distinction des mécanismes d'adsorption et de coprécipitation

L'étroite relation entre le fer et l'arsenic a permis de mettre en évidence le rôle des oxyhydroxydes de fer dans le contrôle de l'arsenic dans le sol S6. Il importe à présent de préciser la nature du mécanisme de ce contrôle. L'arsenic a-t-il coprécipité avec le fer ou est-il sorbé sur ces phases oxyhydroxydes ? Cette question est importante à plusieurs titres :

- pour comprendre les mécanismes à l'origine du comportement de l'arsenic et de son « accumulation » dans le sol (comprendre le passé) ;
- pour prévoir l'évolution du piégeage de l'arsenic, à la fois dans une hypothèse de traitement (réversibilité) et en l'absence d'intervention.

En effet, par exemple dans l'hypothèse d'une sorption, la présence d'anions compétiteurs comme les sulfates ou en particulier les phosphates aura un rôle déterminant sur la disponibilité de l'arsenic.

- **Principe et protocole de distinction entre la sorption et la coprécipitation de l'arsenic**

Le protocole de distinction entre la sorption et la coprécipitation de l'arsenic appliqué au sol S6 est largement inspiré de celui développé par B. Daus *et al.* (1998). Ce protocole est à l'origine développé et testé sur des oxyhydroxydes de fer synthétisés en présence d'arsenic. Il a également été testé sur des précipités ferrifères présents dans des percolats miniers.

Le précipité de synthèse ou naturel est mis en contact avec une solution basique (pH = 14) suite à l'observation de Pierce et Moore (1982) selon laquelle arsénite et arséniate ne peuvent se sorber au-delà d'un pH de 10. L'arsenic libéré est alors analysé dans la solution et la fraction d'arsenic qui était sorbée est ainsi déduite. Après un lavage à l'eau, le précipité est mis en contact avec une solution d'oxalate d'ammonium et d'acide oxalique (pH = 3) afin de solubiliser les oxyhydroxydes de fer.

L'arsenic libéré lors de la dissolution des oxyhydroxydes est analysé dans la solution et la fraction d'arsenic qui était coprécipitée avec les oxyhydroxydes est ainsi calculée. La différence entre la teneur initiale en arsenic du précipité et l'arsenic libéré lors des deux extractions est attribuée à la présence de phases de faible solubilité telles que les arséniates de fer.

L'application de ce protocole à un sol comme le sol S6 est possible sous réserve de quelques précautions et modifications :

- le sol S6 contient un peu de matière organique. L'extraction à pH basique va dissoudre la matière organique et il faut envisager sa contribution au relargage d'arsenic en solution ;
- la progressivité de la libération de l'arsenic est testée avec des essais à pH croissants ;
- pour augmenter la représentativité et s'approcher de conditions opératoires qui pourraient ultérieurement être réalisées à grande échelle, la quantité de sol utilisée est très nettement supérieure ;
- la durée de mise en contact entre les solutions extractantes et le sol a été portée à 24 h au lieu d'une heure ;
- pour suivre la cinétique de libération naturelle de l'arsenic sur la durée de l'expérience, un essai a été réalisé à l'eau déminéralisée, à pH libre.

Le protocole expérimental est schématiquement présenté ci-dessous (fig. 54).

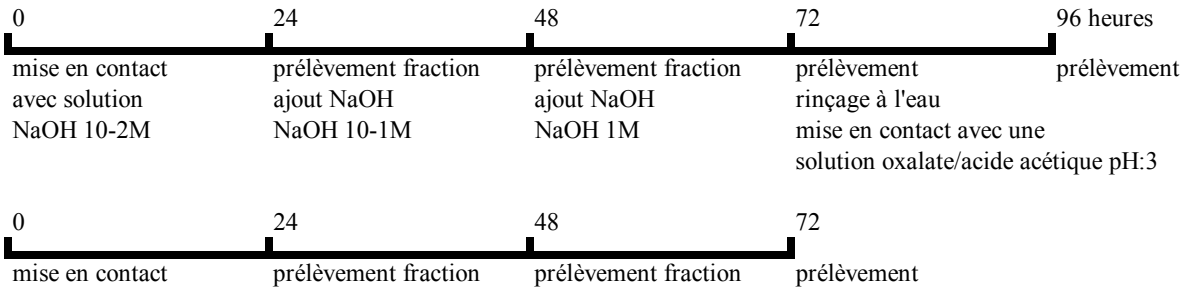


Fig. 54 - Représentation schématique du protocole expérimental de distinction entre la sorption et la coprécipitation de l'arsenic.

Le sol S6 est mis en contact avec une solution (rapport massique L/S égal à 10) de soude de pH = 12 (10^{-2} M NaOH) et évolue ainsi pendant 24 h (donc à pH non fixé) ; une faible aliquote est prélevée et analysée. La solution est ajustée à un pH supérieur par ajout de soude (pH = 13, 10^{-1} M NaOH) etc. ; après l'essai à NaOH 1M, le sol est rincé et mis en contact avec une solution acide (tampon oxalate/acide acétique, pH = 3) pour encore 24 heures.

Dans le même temps, le sol S6 est mis en contact avec une eau déminéralisée (rapport massique L/S égal à 10), une faible aliquote est prélevée et analysée.

Les ajouts de soude et retraits de solution (aliquotes prélevées), bien que faibles, sont comptabilisées dans l'évolution du rapport Liquide/Solide. Les teneurs en fer et arsenic sont analysées.

Pour une question d'homogénéité d'échantillon à l'échelle du laboratoire, tous ces essais ont été réalisés sur la fraction inférieure à 4 mm de sol.

• Résultats

Les teneurs en As et Fe libérées au cours des différentes extractions ainsi que le pourcentage de ces éléments extraits du solide sont présentés sur le tableau 31:

	test adsorption/coprécipitation					
	As		**Fe**		**pH**	**Eh**
teneur solide mg/g	36		108		début	début
r L/S = 10	solution µg/l	% extrait	solution mg/l	% extrait	fin	fin
NaOH 10-2M	820	0.023	< 0.05	<0,0002	10.3 8	345 656
NaOH 10-1M	5 200	0.15	0.36	0.003	12 11.2	198
NaOH 1M	2 280 000	64.1	0.86	0.01	14 13.8	98
oxalate/ac.oxalique	275 000	8.5	3 780	38.9	3 4.2	359

	As		**Fe**		**pH**	**pH**
teneur solide mg/g	36		108		début	début
r L/S = 10	solution µg/l	% extrait	solution mg/l	% extrait	fin	fin
eau déminéralisée, 24h	820	0.023	< 0.05	<0,0002	6.3 7.4	495 424
eau déminéralisée, 48h	450	0.012	< 0.05	<0,0002	7.6	412
eau déminéralisée, 72h	460	0.013	< 0.05	<0,0002	7.7	410

Tabl. 31 - Résultats des extractions chimiques réalisées en vue d'une distinction entre As sorbé et coprécipité.

L'extraction à la soude 10^{-2} M ne provoque pas de mise en solution de l'arsenic : la teneur est similaire à celle observée simplement en présence d'eau (< 0,03 % de l'arsenic total). Il faut noter, que le pH de la solution de départ (pH = 12) chute très rapidement au contact du sol (pH = 10,3) pour n'être plus qu'à une valeur de 8 au bout des 24 heures d'extraction.

Après l'extraction à NaOH 10^{-1}M (pH = 13), la solution est chargée de 5 200 µg/l d'arsenic, et ceci représente 0,15 % de l'arsenic total. De même que pour l'extraction précédente, le pH de la solution baisse rapidement (pH = 11,7 dès le début de l'essai et pH = 11,2 au bout de 24 heures).

À cette valeur de pH et durée d'expérimentation, la matière organique est *à priori* totalement mise en solution. Aussi, si ce faible pourcentage extrait peut être attribué à la

dissolution de la matière organique, cette dernière ne pourra pas être invoquée au pH supérieur.

Lors de l'extraction à NaOH 1M, la solution contient alors 2 280 000 µg/l d'arsenic, ce qui représente 64,1 % de l'arsenic total. Cette libération est due à la compétition intense des ions OH^- à la surface des oxyhydroxydes de fer. La dissolution, à ce pH élevé, de scories vitreuses (amorphes) riches en silice et porteuses d'arsenic, peut également contribuer à ces teneurs, néanmoins ces phases ne sont pas majoritaires dans le sol.

Logiquement, le fer n'est pas mis en solution (le fer potentiellement dissout précipite immédiatement sous forme de $Fe(OH)_3$).

Ainsi, cet essai d'extraction à pH croissants aura permis de mettre en solution 64 % de l'arsenic. Il s'agit essentiellement d'un mécanisme de désorption par compétition des ions OH^-.

L'essai d'extraction avec une solution à pH = 3 (solution tampon oxalate/acide acétique) entraîne une dissolution des oxyhydroxydes de fer (près de 40 % du fer total est dissout) et la teneur en arsenic mesurée dans la solution est de 275 000 µg/L. C'est encore 8,5 % de l'arsenic total qui sont solubilisés. Notons, que le pH du sol évolue rapidement vers une valeur de 4,2 moins favorable à la destruction des oxyhydroxydes de fer que la solution initiale à pH = 3. Il est possible que tous les oxyhydroxydes n'aient pas été dissous.

Les deux extractions successives ont ainsi libéré près de 73 % de l'arsenic présent dans le sol S6. Les 27 % restants peuvent être imputés :

- d'une part à un effet cinétique qui n'aurait pas permis aux deux extractions de libérer totalement l'arsenic (rappel, l'expérience a été réalisée sur un sol tamisé à 4 mm, mais non broyé) ;
- d'une part à un fort pouvoir tampon du sol qui a contribué à faire évoluer les solutions vers des pH moins favorables à l'extraction ;
- d'autre part, à la présence de phases résistantes à ces deux attaques que sont potentiellement les arséniates de fer et les sulfures.

• Principe et protocole de l'essai de compétition aux phosphates

Par ailleurs, un essai visant à remobiliser l'arsenic sorbé par ajout d'anions compétiteurs a été réalisé. L'anion compétiteur choisi est le phosphate ; il est apporté en large excès dans la solution et sa disparition de la solution au cours du temps est également étudiée.

Le protocole expérimental est schématiquement présenté ci-dessous (fig. 55).

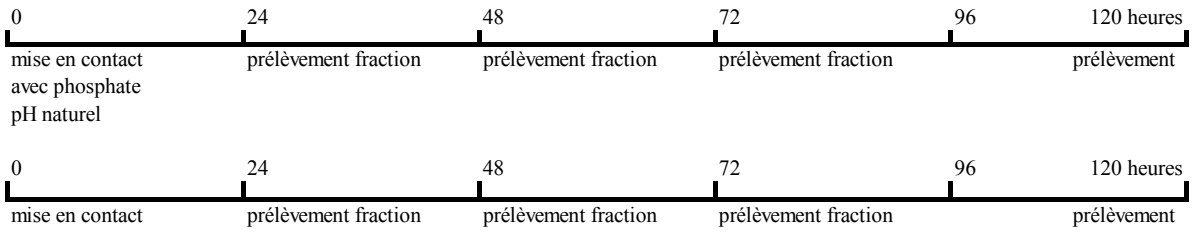


Fig. 55 - Protocole expérimental de désorption de l'arsenic par ajout d'anions compétiteurs.

Le sol S6 est mis en contact avec une solution (rapport massique L/S égal à 10) de K2HPO4 à 10-1M. Une faible aliquote est prélevée et analysée après 24, 48, 72 et 120 h. Le pH est, dans le principe, maintenu équivalent à celui du sol évoluant naturellement dans l'eau pour bien distinguer le rôle du pH de celui des anions compétiteurs. Dans les faits, ce maintien n'a pas été nécessaire : le pH de la solution contenant le phosphate a très rapidement évolué vers une valeur très proche de celle du sol évoluant dans l'eau déminéralisée.

Les retraits de solution (aliquotes prélevées), bien que faibles, sont comptabilisés dans l'évolution du rapport liquide/solide. Les teneurs en fer, phosphate et arsenic sont analysées.

Pour une question d'homogénéité d'échantillon à l'échelle du laboratoire, tous ces essais ont été réalisés sur la fraction inférieure à 4 mm de sol.

• Résultats du test de compétition

Les teneurs en Fe, As et PO_4 sont présentées dans le tableau 32. Le pourcentage d'As libéré dans la solution et le pourcentage d'anions PO_4 restant en solution, en fonction du temps de contact, sont présentés sur la figure 56.

La libération d'arsenic la plus importante se produit dans les premières 24 h, mais cette libération se poursuit pendant toute la durée de l'expérience et au bout de 120 h aucun palier ne semble atteint. De même, la plus grosse proportion de phosphate est sorbé dans les premières 24 h et cette sorption continue après 120 h d'expérience. Le fer n'est pas remobilisé lors de cet essai.

La relation entre l'arsenic désorbé et le phosphate sorbé est évidente. Elle s'établit aux alentours de 30 atomes de phosphore sorbés pour 1 atome d'arsenic libéré.

Cette relation de désorption se produit à un pH très proche de celui de la solution où le sol évolue naturellement en présence d'eau déminéralisée. À titre d'exemple, après 120 h de contact, la solution de l'essai phosphate contient 154 000 µg/L d'arsenic (pH = 7,7) alors que sans phosphate, la solution contient seulement 780 µg/L d'arsenic (pH = 7,6). Sous réserve que le mécanisme d'échange observé demeure au cours du temps, l'apport en phosphate (à la concentration d'étude) permettrait à terme de porter la solution à environ 230 000 µg/l d'arsenic, soit une remobilisation d'un peu plus de 6 % de l'arsenic total.

	adsorption phosphates							
	As		**Fe**		**PO4**		**pH**	**Eh**
teneur solide mg/g	36		108					
teneur solution mg/l					9010		8.1	503
r L/S = 10	solution µg/l	% extrait	solution mg/l	% extrait	solution mg/l	% restant en solution		
phosphate, 24 h	109 000	3.0	0.21	0.002	4 030	44.7	7.7	474
phosphate, 48 h	127 000	3.5	< 0,05	<0,0002	3 890	43.2	7.7	448
phosphate, 72 h	133 000	3.7	< 0,05	<0,0002	3 730	41.4	7.8	426
phosphate, 120 h	154 000	4.3	< 0,05	<0,0002	3 060	34.0	7.7	396

	As		**Fe**		**PO4**	**pH**	**Eh**
teneur solide mg/g	36		108				
teneur solution mg/L						6.3	
r L/S = 10	solution µg/l	% extrait	solution mg/l	% extrait	solution mg/l		
eau déminéralisée, 24 h	410	0.011	< 0,05	<0,0002	<1	7.7	413
eau déminéralisée, 48 h	520	0.014	< 0,05	<0,0002	<1	7.7	406
eau déminéralisée, 72 h	570	0.016	< 0,05	<0,0002	<1	8.1	389
eau déminéralisée, 120 h	780	0.022	< 0,05	<0,0002	<1	7.6	405

Tabl. 32 - Résultat de l'essai de sorption de phosphate au cours du temps. Teneurs dans les solutions extractantes et pourcentage extrait du sol.

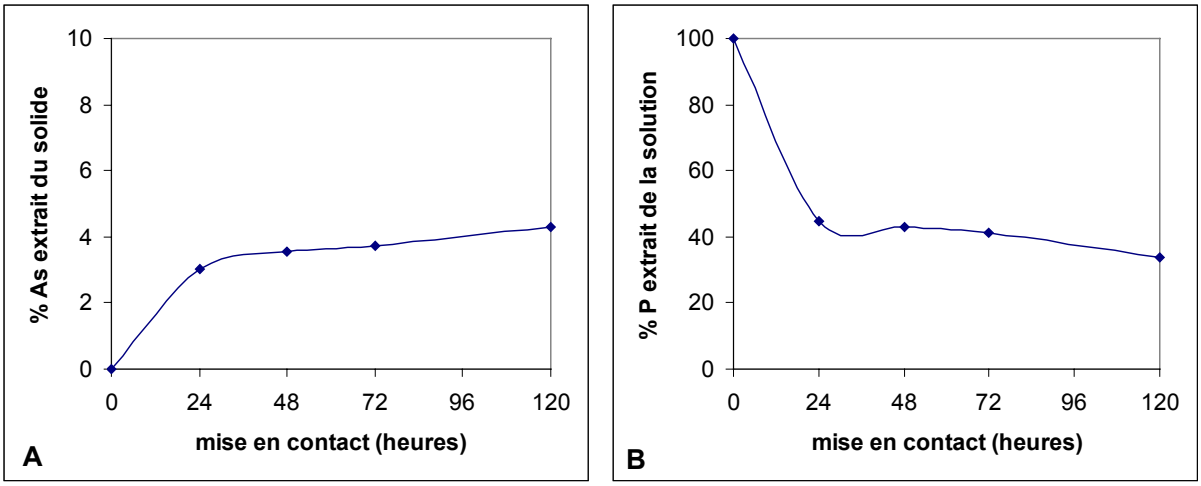


Fig. 56 - A : Pourcentage d'arsenic extrait du solide au cours du temps. B : Pourcentage de phosphate extrait de la solution.

b) Conclusion sur la caractérisation chimique complémentaire

L'essai de discrimination entre l'arsenic sorbé et coprécipité indique que l'arsenic du sol S6 est présent selon les proportions suivantes : 64 % « sorbé », 9 % « coprécipité » et

27 % « sous formes résistantes ». ***La sorption sur les oxyhydroxydes de fer constitue le mécanisme principal de liaison entre l'arsenic et le solide.***

Des travaux récents, réalisés sur spectroscopie d'absorption sur des échantillons de sites miniers ou d'anomalie géochimique ont également montré l'importance de la sorption relativement à la coprécipitation dans les oxyhydroxydes de fer (Juillot, 1998 ; Savage *et al.*, 2000). Comme ces auteurs le remarquent, si l'arsenic est souvent stabilisé dans les conditions des sites miniers (acides), cette stabilisation n'est pas irréversible dès lors que les conditions physico-chimiques sont modifiées ; en particulier lors de modification du pH ou des conditions d'oxydoréduction.

Mais, la démonstration de la réversibilité est encore plus éclatante lors des résultats d'échanges avec des anions compétiteurs où ni le pH ni les conditions d'oxydoréduction n'interviennent significativement ; nos résultats d'échanges phosphates ↔ arséniates, à un pH proche de la neutralité, ont montré que l'arsenic est significativement relargué au cours du temps en présence de phosphates (d'un facteur 200 par rapport à l'eau déminéralisée dans notre exemple).

Cette observation engage à proposer que les tests d'autocontrôle visant à vérifier l'atteinte des objectifs de traitements que nous serions amenés à réaliser ultérieurement intègre ce paramètre.

En terme d'essais de traitabilité, l'abaissement des teneurs du sol S6 peut être envisagé selon deux approches, radicalement différentes :

- l'une basée sur l'attaque des phases porteuses, au sens large, quel que soit le mécanisme de piégeage (sorption ou coprécipitation) à pH très acide. Cette approche risque de provoquer une forte dissolution du sol (et pas seulement des phases porteuses d'arsenic). Elle entraîne aussi des modifications du degré d'oxydation de l'arsenic ;
- l'autre basée sur la désorption de l'arsenic sorbé sur les oxyhydroxydes, désorption réalisée à pH très basique.

C'est cette deuxième approche qui sera privilégiée lors des essais paramétriques. En effet, nous visons à limiter la disponibilité de l'arsenic ; en libérant la fraction sorbée, c'est la fraction *à priori* la plus facilement mobilisable qui est réduite. La désorption à pH basique a également le mérite de relativement peu destructurer le sol (moindre dissolution) et d'être réversible. À l'arrêt du lavage, l'arsenic libéré, mais non évacué, devrait se sorber de nouveau sur les oxyhydroxydes de fer avec l'abaissement du pH du sol. Dans le cas d'une attaque acide, l'arsenic libéré (et dont le degré d'oxydation a changé) et non évacué, va devoir chercher de nouveaux sites de piégeages (que ce soit de la sorption ou de la coprécipitation) et le fer, élément stabilisateur, aura été évacué. Le risque de mobilité ultérieur peut en être augmenté.

4.4.3. Essais paramétriques en laboratoire et pilote

Suite à la caractérisation complémentaire, le lavage chimique basique du sol S6 est choisi pour préparer la vingtaine de kilos nécessaires aux essais de phytotoxicité (réalisés par INSAVALOR/POLDEN).

a) Préparation des 20 kilos de sol pour essais de phytotoxicité ultérieurs

• Protocole

Comme lors des essais de caractérisation complémentaire, les essais ont été réalisés sur la fraction de sol de granulométrie inférieure à 4 mm (teneur en As de 3,6 %). Ce protocole est celui utilisé pour l'obtention de la vingtaine de kilos de sol nécessaires aux essais. Il ne prétend pas être optimisé. Ainsi, ni la durée optimale de contact entre le sol et la solution extractante, ni le rapport liquide/solide, n'ont été évalués avec précision mais ils correspondent à des conditions *à priori* favorables à l'extraction de l'arsenic de ce sol. Le ratio liquide/solide choisi dans cette expérience est légèrement supérieur à 10 (en masse). Ce ratio est élevé et impliquera une gestion des effluents plus contraignante que dans le cas d'expérience réalisée à plus faible ratio.

Une solution de soude à 60 g/l est préparée (250 l d'eau + 15 kg de soude) dans une cuve agitée de 500 litres. Vingt cinq kilos de sol sont ajoutés à la solution (soit environ 21 kg de sol, exprimé en matière sèche). L'agitation est maintenue pendant 24 h. Après arrêt de l'agitation, une phase de décantation de quelques heures permet d'obtenir un surnageant clair qui est siphonné. Ce « jus » extrait est appelé lixiviat 1.

Avant de procéder au rinçage, un nouveau lavage est réalisé dans les mêmes conditions à partir d'une solution de soude à 30 g/l. Ce deuxième lavage à la soude permet d'évacuer le lixiviat 1 restant dans la pulpe après siphonnage. Le « jus » extrait est appelé lixiviat 2.

Ensuite un ensemble de rinçage à l'eau de ville (pH de 7,7) est effectué jusqu'à atteindre un pH de la solution aux alentours de 8. Ces rinçages sont appelés rinçages numérotés de 1 à 20.

Un extrait de tous ces lixiviats et rinçages est prélevé pour analyse de l'arsenic et du fer.

Après décantation et siphonnage du dernier rinçage, le produit est raclé dans la cuve et mis à l'étuve à 80 °C pendant une durée suffisante (plus de perte de poids par évaporation de l'eau après 24 h). Le produit séché est ensuite concassé pour permettre une meilleure homogénéisation, quarté et envoyé à l'analyse. La masse de sol sec obtenue en fin d'expérience est de 18,3 kg, soit une perte de masse par dissolution ou exportation de particules fines lors du siphonnage d'environ 10 % par rapport au sol initial.

• Résultats

Les résultats des analyses des lixiviats et rinçages, obtenus par absorption atomique (sans filtration), sont présentés dans le tableau suivant :

Echantillons	As en mg/l	Fe en mg/l
Lixiviat 1	2 700	7,8
Lixiviat 2	850	1,1
Rinçage 1	89	< 0,2
Rinçage 2	48	< 0,2
Rinçage 3	5	< 0,2
Rinçage 4 à 20	< 2	< 0,2

L'arsenic est fortement mobilisé lors de la première étape de lavage et il est considéré que les teneurs ultérieures présentes dans le lixiviat 2 et les premiers rinçages sont des « résidus » de la première étape de lavage (lixiviat 1 résiduel dans la pulpe).

Le sol lavé à la soude (et très bien rinçé) présente une teneur résiduelle en arsenic de 5 600 mg/kg pour une teneur dans le sol de départ de près de 3,6 %, soit une diminution d'un facteur supérieur à 6.

Le fer n'a presque pas été remobilisé lors de ce lavage.

Le bilan global de l'opération de lavage conforte les résultats obtenus :

	quantité	teneur en As	masse d'As	Répartition (%)
Lixiviat	250 l	2 700 mg/l	675 000 mg	87
Sol lavé	18,3 kg MS	5 600 mg/kg	102 480 mg	13
Sol S6 brut (< 4 mm) teneur **recalculée**			**777 480 mg**	100
Sol S6 brut (< 4 mm) teneur **mesurée**	21,35 kg MS	36 000 mg/kg	**768 600 mg**	

Avec une différence de seulement 1 % entre la teneur recalculée d'après les analyses du lixiviat et du sol lavé et la teneur en As du sol avant lavage.

Des analyses complémentaires ont été réalisées sur quelques solutions :

- par ICP/MS afin d'obtenir une limite de détection plus basse (ldd de 100 µg/l) ;
- et, avec ou sans filtration à 0,1 µm, afin de distinguer l'arsenic effectivement dissout de celui lié à de petites particules en suspension.

Le lixiviat 1 présente une teneur de 2 820 mg/l quand il est non filtré et de 2 230 mg/l quand il est filtré à 0,1 µm. L'arsenic est donc présent majoritairement sous forme dissoute (à 80 %).

L'analyse du rinçage 10 indique une teneur en arsenic en solution inférieure à la limite de détection de l'ICP/MS soit 100 µg/l.

Comme précisé dès l'introduction de cette étude (page 109), les objectifs en terme de teneur dans le sol ne pouvaient être atteints (objectif 1 : 100 mg/kg). Par contre, un abaissement du potentiel de remobilisation de l'arsenic peut légitimement être attendu. Afin de le vérifier nous avons choisit de procéder au test d'échange arséniate <-> phosphate.

• Évaluation de la disponibilité de l'arsenic après le lavage chimique

Pour s'assurer d'un abaissement du potentiel de remobilisation de l'arsenic après le lavage chimique, un nouvel essai de compétition aux phosphates est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre « • Principe et protocole de l'essai de compétition aux phosphates, page 162 ». Ainsi le sol S6 lavé est mis en présence avec une solution de K_2HPO_4 à 10^{-1} M (rapport massique L/S égal à 10) et des prélèvements sont effectués au bout d'une heure et 120 heures de contact. Les résultats sont les suivants :

Temps h	Eh corrigé mV	pH	[As] mesurée mg/L	[As] remob mg/g	$[PO_4]$restant g/L
0					9.6
1	431	7.01	35.8	0.36	7.75
120	361	7.60	70.0	0.70	6.41

Si ces résultats sont placés en parallèle de ceux obtenus sur le sol brut (fig. 57), il est observé une même relation entre l'arsenic désorbé et le phosphate sorbé pour les deux échantillons. Ce qui semble signifier également que sous réserve que le mécanisme d'échange observé demeure au cours du temps, l'apport en phosphate (à la concentration d'étude) permettrait à terme de porter la solution aux alentours de 230 000 µg/L d'arsenic (comme pour le sol brut), soit une remobilisation de près de 41 % de l'arsenic du sol lavé.

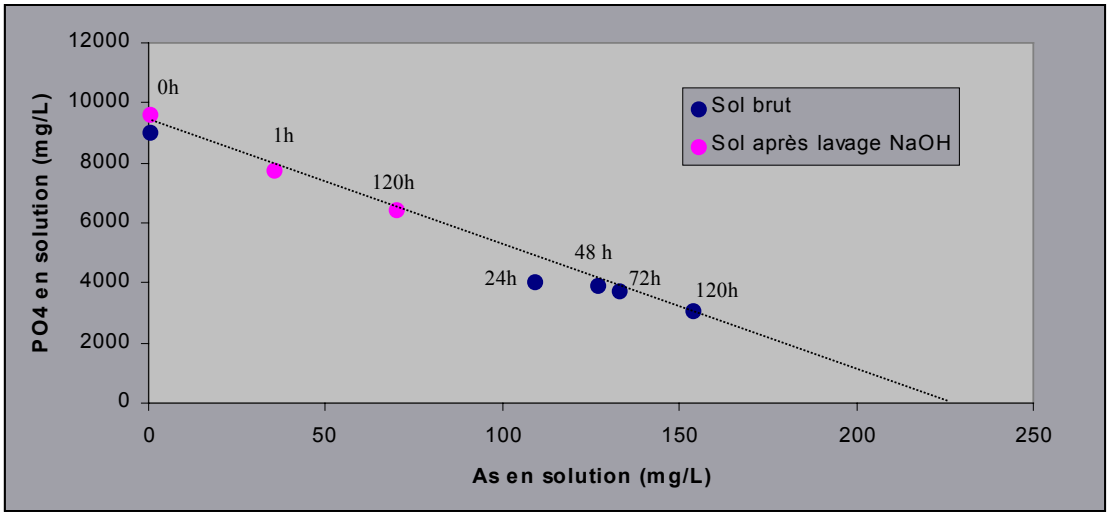


Fig. 57 - Évolution des teneurs As et PO_4 en solution lors de l'essai de compétition.

Ainsi, cet essai met en évidence que malgré la diminution de teneur en As d'un facteur 6 du sol, la possibilité de cet arsenic d'être échangé avec des phosphates reste le même en valeur absolue ; il y a donc une augmentation du potentiel de remobilisation de l'arsenic pour le sol lavé.

b) Conclusion sur l'essai de lavage chimique à la soude

Comme prévu, la lixiviation basique s'est révélée extrèmement efficace pour extraire l'arsenic. Comme cela était anticipé, la dissolution de la matrice est demeurée relativement faible et en particulier le fer n'a été que très peu mis en solution. Néanmoins, l'arsenic restant demeure en valeur absolue autant remobilisable lors de la mise en présence d'ions compétiteurs comme les phosphates (et éventuellement également les sulfates, qui peuvent jouer ce même rôle de compétiteurs). Ce qui signifie qu'il y a une augmentation du potentiel de remobilisation dans le sol lavé. Cet arsenic, plus disponible résulte probablement d'une réadsorption lors de l'abaissement de pH, la solution de lixiviat n'ayant pas été extraite dans des conditions optimales (pas de filtration, juste des dilutions successives).

4.4.4. Conclusion sur l'applicabilité de lavage chimique sur le Sol S6

La teneur en arsenic de ce sol était particulièrement élevée. À notre connaissance, il n'existe pas d'essai de lavage chimique (basique, acide, phosphate…) qui ait été réalisé sur un sol présentant une teneur aussi forte (ce genre de sol fait plutôt l'objet d'une mise en confinement). Après la phase de caractérisation complémentaire et les premiers essais en laboratoire, la diminution de la teneur en arsenic pouvait être envisagée grâce à un lavage basique. Ce qui a été entrepris à l'échelle pilote. Ainsi, il a été obtenu une réduction de la teneur initiale en arsenic d'un facteur 6 (plus de 80 %) avec une dissolution du sol de seulement 10 % (dont près de 30 % de cette dissolution est due à la disparition de l'arsenic). Néanmoins, le sol lavé présente encore une teneur considérée comme élevée de 5 600 mg/kg.

Les conditions du lavage du sol n'ont pas été optimisées, en particulier pour les aspects de filtration (séparation solide/liquide) et une partie de l'arsenic lixivié n'a pas été évacuée et s'est adsorbée lors de l'abaissement de pH qui accompagnait les rinçages. Ce phénomène est à l'origine d'une proportion croissante d'arsenic mobilisable lors des essais d'échanges par les phosphates (les phosphates ayant une plus grande affinité pour les oxyhydroxydes de fer que les arséniates). Cette caractéristique pourrait être mise en valeur lors d'un deuxième lavage, à pH neutre avec une solution tampon aux phosphates, telle que celle utilisée pour les essais.

4.5. ESSAIS DE TRAITABILITÉ PAR BIOLIXIVIATION

4.5.1. Rappel du contexte

Dans le cadre du projet, l'unité Biotechnologies du BRGM est chargée, dans un premier temps, de réaliser des tests d'orientation préliminaires concernant le traitement des pollutions métalliques par des souches de bactéries sulfato-réductrices (BSR), sélectionnées pour leurs aptitudes particulières à réduire les métaux, et dont le droit d'utilisation est pour l'instant réservé au BRGM.

Dans un second temps, les performances de traitements biologiques appliqués à des sols pollués par des métaux toxiques sont évaluées à une échelle permettant le dimensionnement ultérieur d'équipements opérationnels. Cette évaluation, au niveau du pilote de laboratoire, n'est effectuée que sur les échantillons pour lesquels les tests d'orientation préliminaires du BRGM et du LAEPSI ont été positifs.

Le sol S6 a été prélevé sur un site minier pollué par de l'arsenic. Cet élément est plus soluble sous forme réduite As(III) que sous forme oxydée As(V). De plus, il est très souvent co-précipité avec le Fe(III). Deux mécanismes biologiques se déroulant en anaérobiose sont susceptibles de favoriser la solubilisation de l'arsenic : la réduction directe de l'As(V) en As(III), et celle du Fe(III) en Fe(II).

Les tests d'orientation ont servi à déterminer l'influence de la nature de l'inoculum, de la composition du milieu nutritif, de la nature de la phase gazeuse et de la température. Des essais de renouvellement du milieu liquide ont été effectués afin de faire croître le taux d'extraction de l'arsenic.

Un essai de traitement en mode statique a été réalisé avec 20 kg de sol. Cette expérience avait pour but de déterminer si un traitement de ce type pourrait être envisageable. Elle a également permis de collecter des données concernant les cinétiques de dissolutions d'arsenic qui pourraient être obtenues.

4.5.2. Matériels et méthodes

a) Préparation des inocula

La conservation de la souche *Desulfomicrobium norvegicum* est réalisée par repiquage sur un milieu de culture de laboratoire, dont la composition est la suivante (milieu de Starkey) : NH_4Cl, 2 g/l ; $MgSO_4$, 7 H_2O, 2 g/l ; Na_2SO_4, 4 g/l ; K_2HPO_4, 0,5 g/l ; extrait de levure, 1 g/l ; lactate de sodium, 6 g/l ; NaCl, 25 g/l, solution d'oligo-éléments, 1 ml, solution de résazurine à 1 g/l, 0,5 ml. La composition de la solution d'oligo-éléments est la suivante : EDTA, 3 g/l ; $FeSO_4$, 7 H_2O, 1,1 g/l ; $MnSO_4$, H_2O, 65 mg/l ; $ZnSO_4$, 7 H_2O, 89 mg/l ; $NiCl_2$, 6 H_2O, 24 mg/l ; Na_2Mo_4, 2 H_2O, 18 mg/l ; H_3BO_3, 0,3 mg/l ; $CuCl_2$, 2 mg/l ; Na_2WO_4, 2 H_2O, 1 mg/l ; Na_2SeO_3, 5 H_2O, 1 mg/l. Ce milieu est préparé avec de l'eau déminéralisée. Son pH est ajusté à 7,2.

Il est porté à ébullition sous flux d'azote dans un ballon équipé d'un condenseur. Après 10 mn d'ébullition, 0,2 g de Na_2S est ajouté. Lorsque l'oxygène a été entièrement éliminé, l'indicateur vire au rose. Le milieu est refroidi sous flux d'azote avec de la glace et conditionné sous azote.

La population CH10 est conservée par repiquage dans un milieu nommé « milieu industriel urée » (MIU) dont la composition est la suivante : Urée, 0,21 g/l ; $MgCl_2$, $6H_2O$, 0,4 g/l ; Na_2SO_4, 7,1 g/l ; DAP (engrais), 0,23 g/l ; KOH, 0,25 g/l ; Na_2CO_3, 0,5 g/l ; Na-acétate, 0,5 g/l ; solution d'oligo-éléments, 1 ml/l ; solution de résazurine, 0,5 ml. Ce milieu est préparé avec de l'eau de ville. Son pH est ajusté à 7.

Il est porté à ébullition sous flux d'azote dans un ballon équipé d'un condenseur. Après 10 mn d'ébullition, 0,2 g de Na_2S est ajouté. Lorsque le milieu a viré au rose, il est refroidi sous flux d'azote avec de la glace. Le pH est ajusté à 7 avec H_2SO_4. Il est distribué dans des bouteilles Shott contenant l'acétate de sodium à raison de 0,5 g par litre de milieu, et conditionné sous 0,5 bar d'azote. Le milieu n'est pas stérilisé (conditions industrielles). Avant inoculation, l'atmosphère des bouteilles est remplacé par H_2/CO_2. Après inoculation, la pression d'H_2/CO_2 est ajustée à 1,6 bar.

La population CasR1 est cultivée sur un milieu dont la composition est la suivante : Na lactate, 2,2 g/l ; Na acétate, 3 H_2O, 2,0 g/l ; KH_2PO_4, 0,2 g/l ; NaCl, 0,5 g/l ; NH_4Cl, 0,2 g/l ; $MgCl_2$, $6H_2O$, 0,1 g/l ; $CaCl_2$, $2H_2O$, 0,1 g/l , solution d'oligo-éléments, 1 $ml.l^{-1}$; solutions de vitamines, 1 $ml.l^{-1}$; solution tampon carbonate à 10 %, 1 $ml.l^{-1}$; solution réductrice de sulfure de sodium 20 %, 1 $ml.l^{-1}$. Le milieu est autoclavé pendant 20 mn à 120 °C. Il est distribué dans des fioles et on effectue un bullage de CO_2 dans chaque fiole pendant 10 mn. Ensuite la solution d'As(V) est ajoutée pour obtenir une concentration finale de 100 mg/l (1 ml de solution d'As(V) à 10 g/l).

La composition de la solution de vitamines est la suivante, par litre d'eau déminéralisée : 5 mg d'acide p-amino-benzoïque, 5 mg de biotine, 2 mg d'acide folique, 1 mg d'HCl-pyridoxine, 5 mg de riboflavine, 5 mg de thiamine, 5 mg d'acide nicotinique, 5 mg d'acide panthothénique, 0,1 mg de vitamine B12.

La composition de la solution d'oligo-éléments est la suivante, par litre d'eau déminéralisée : 6,5 ml d'HCl 25 % ; 1,5 g de $FeCl_2$, 60 mg de H_3BO_3 ; 117 mg de $MnSO_4$ H_2O ; 25 mg de $CoCl_2$, $6H_2O$; 70 mg de $ZnCl_2$; 25 mg de $NiCl_2$, $6H_2O$; 15 mg de $CuCl_2$, 2 H_2O ; 25 mg de Na_2MoO_4, 2 H_2O.

b) Milieu de base pour les tests d'orientation

Les milieux de travail sont préparés avec des produits de qualité industrielle, dans de l'eau de ville, de façon à travailler dans des conditions proches des conditions réelles de traitement. La concentration en source de carbone et d'énergie est fixée à 50 mM.

La composition du milieu de base est la suivante :

Urée	0,21 g
DAP (engrais)	0,23 g
$MgCl_2$, 6 H_2O	0,4 g
KOH	0,25 g
Eau de ville	Qsp 1 litre
résazurine	0,5 ml

Le pH est ajusté à 7 avec NaOH ou HCl.

Le milieu est porté à ébullition 10 min dans un ballon sous flux d'azote, puis 10 mg d'acide ascorbique et de Na-thioglycolate sont ajoutés. Le milieu est transféré dans une

bouteille de 1 litre et refroidi sous flux d'azote. Le milieu est stocké sous azote au réfrigérateur. Il est stérilisé par autoclavage 20 mn à 120 °C pour une conservation prolongée.

c) Tests d'orientation

• Influence de la nature de l'inoculum et du substrat carboné

Les cultures sont préparées avec du milieu de base, à 20% de solide, à raison de 100 ml dans des flacons sérum de 250 ml. La phase gazeuse est H_2/CO_2 (95/5) sous 1 bar de pression. Les cultures sont incubées à 30 °C.

Trois souches, *Desulfomicrobium norvegicum*, CH10 et CasR1 sont testées avec 3 substrats carbonés, apportés à raison de 50 mM. Des fioles non inoculées sont également préparées avec chacune des sources de carbone. Le tableau 33 est un récapitulatif des conditions opératoires testées (et noms correspondants).

Source de carbone	*Desulfomicrobium*	CH10	CasR1	Non Inoculé
Ethanol	DnE	CH10E	CasR1E	NIE
Méthanol	DnM	CH10M	CasR1M	NIM
Acétate	DnA	CH10A	CasR1A	NIA

Tabl. 33 - Influence de la nature de l'inoculum et du substrat carboné.

• Influence des substrats secondaires

Les substrats secondaires sont l'azote, apporté sous forme d'urée, le phosphore, apporté par l'engrais DAP, le magnésium et le potassium. Les cultures sont préparées dans des flacons sérum de 250 ml, à raison de 100 ml par flacon. Chacun de ces substrats a été testé à 3 concentrations, les concentrations des autres nutriments étant celles du milieu de base. L'inoculum est CasR1, le substrat carboné est l'acétate (50 mM). Le taux de solide est 20 %. La phase gazeuse est H_2/CO_2 (95/5) sous 1 bar de pression. Les cultures sont incubées à 30 °C.

Le tableau 34 est un récapitulatif des concentrations testées pour chaque élément du milieu.

	Concentrations testées		
Urée	0,1 g/l	0,2 g/l	1 g/l
DAP	0 g/l	0,22 g/l	1 g/l
$MgCl_2$, 6 H_2O	0 g/l	0,4 g/l	1 g/l
KOH	0 g/l	0,24 g/l	1 g/l

Tabl. 34 - Influence des substrats secondaires.

• Influence de la phase gazeuse

Les cultures sont préparées avec du milieu de base, à 10 % de solide, à raison de 100 ml dans des flacons sérum de 250 ml. L'inoculum est CAsR1, le substrat carboné est l'acétate (50 mM). La phase gazeuse est soit H_2/CO_2 (95/5) sous 1 bar de pression, soit N_2. Les cultures sont incubées à 30 °C.

• Influence de la température et de l'agitation

Les cultures sont préparées avec du milieu de base, à 10 % de solide, à raison de 100 ml dans des flacons sérum de 250 ml. L'inoculum est CAsR1, le substrat carboné est l'acétate (50 mM). La phase gazeuse est H_2/CO_2 (95/5) sous 1 bar de pression. Deux flacons sont incubés sous agitation à 26 °C, deux sont incubés en conditions statiques à 30 °C, et deux sont incubés sous agitation à 36 °C.

•Essais de culture fed-batch

Afin de déterminer si le taux de solubilisation de l'arsenic en batch est limité par un phénomène de saturation du milieu, ou d'inhibition des bactéries par l'accumulation d'arsenic dans le milieu, des essais de culture en mode fed-batch (renouvellement partiel de la phase liquide) ont été réalisés. Ces expériences ont été réalisées à 30 et 36 °C, suivant le protocole illustré par la figure 58. Pour les cultures à 30 °C, le surnageant est entièrement prélevé et remplacé par du milieu neuf. Une des cultures à 36 °C est traitée de la même façon. Dans la seconde, du milieu neuf est simplement ajouté dans la culture pour diluer la phase liquide, ce qui pourrait permettre de détecter un éventuel effet de saturation.

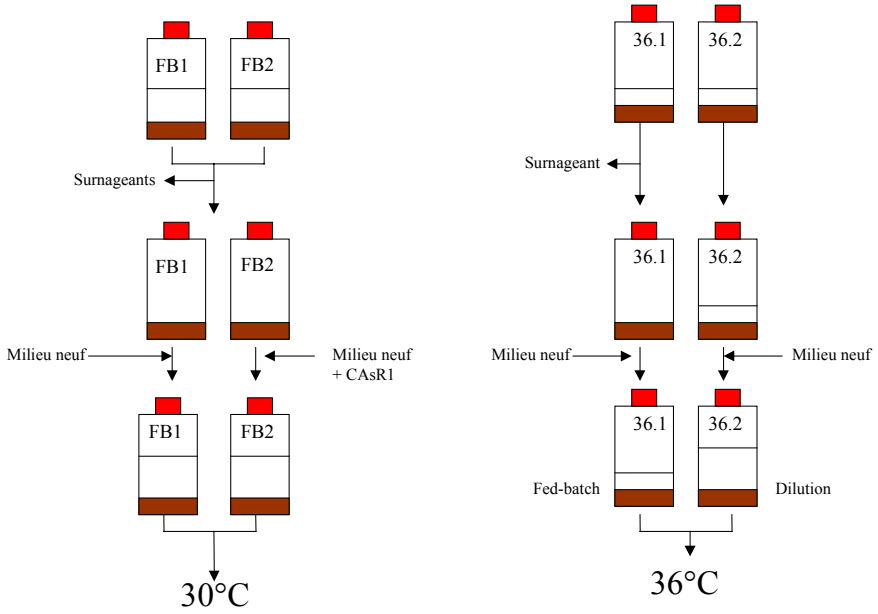


Fig. 58 - Protocole appliqué pour le renouvellement du milieu dans les cultures en mode fed-batch. FB : Fed-Batch.

d) Expérience en mode statique avec 20 kg de sol

Une colonne en PVC (hauteur 140 cm, diamètre 10 cm) a été remplie avec 25 kg de sol non séché (fig. 59). Un disque de feutre est placé à la base de la colonne pour retenir le sol. Une solution nutritive est pompée en mode ascendant à travers la colonne de sol. En haut de colonne, une lame d'eau de 15 cm d'épaisseur est maintenue au-dessus du sol. Un bullage d'azote est effectué dans cette couche d'eau. Le sol n'est pas inoculé : le traitement est réalisé par les bactéries endogènes. Des échantillons de phase liquide sont prélevés dans cette lame d'eau, à proximité de la surface du sol. Ces échantillons sont filtrés à 0,45 µm et acidifiés avec de l'HCl 37 % (100 µl pour 10 ml d'échantillon). Les paramètres pH, potentiel redox, conductivité et température dans la lame d'eau ont été suivis en continu avec un système d'acquisition de données. La solution nutritive était constituée de milieu de base complété par l'ajout de trois sources potentielles de carbone et d'énergie : 3 ml/l d'éthanol, 2 ml/l de méthanol, et 6,8 g/l d'acétate de sodium.

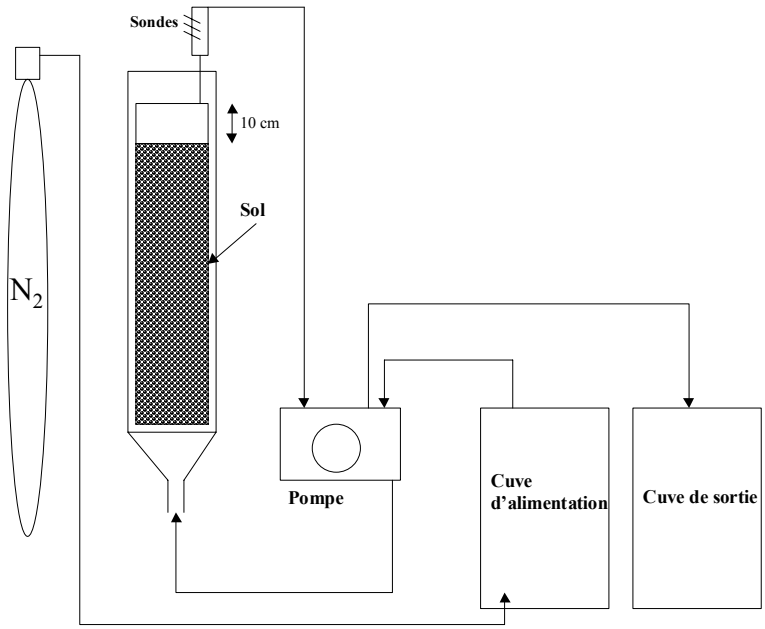


Fig. 59 - Schéma du dispositif de traitement par percolation pour 20 kg de sol.

e) Analyses

Le sulfate est dosé par turbidimétrie au chlorure de baryum. Les deux formes de l'arsenic sont analysées de la façon suivante : l'arsénite As(III) est extrait dans la MIBC (methyl iso-butyl cétone) avec de la pyrrolidine dithio-carbamate. L'arséniate As(V) restant dans la phase aqueuse est analysé par spectrométrie d'absorption atomique avec une gamme préparée dans les mêmes conditions. L'arsenic total est également dosé par spectrométrie d'absorption atomique, et la concentration en As(III) est déduite par différence. Le fer ferreux est analysé par colorimétrie à l'ortho-phénantroline, et le fer total est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

4.5.3. Résultats et discussion

a) Inoculum et source de carbone

L'inoculum le plus efficace est CAsR1 (fig. 60), et quelle que soit la population bactérienne, la vitesse de lixiviation de l'arsenic la plus élevée est obtenue avec l'acétate ajouté en tant que source de carbone. Plus de 95 % de l'arsenic en solution est sous forme As(III). La solubilisation de l'arsenic par la population endogène est aussi rapide que dans les cultures inoculées, mais la phase de latence est plus longue. Par la suite, tous les essais ont été réalisés avec CAsR1 en présence d'acétate.

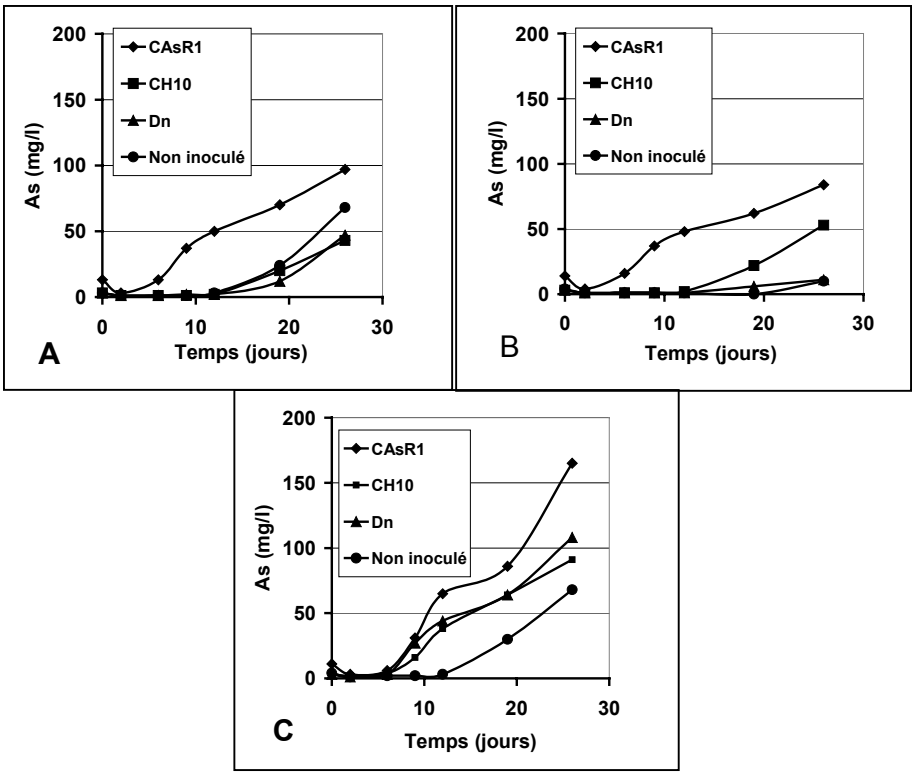


Fig. 60 - Influence de l'inoculum et de la source de carbone. (A), méthanol ; (B), éthanol ; (C) acétate.

b) Substrats secondaires

En ce qui concerne l'influence des concentrations en substrats secondaires (azote, phosphore, magnésium et potassium), à 20 % de solide, la composition du milieu industriel urée (MIU) s'est avérée optimale.

La cinétique de lixiviation du fer et de l'arsenic est presque aussi rapide en présence de 0,1 g/l d'urée qu'à 0,2 g/l (valeur du MIU) et un effet inhibiteur très net est observé à 1 g/l d'urée (fig. 61).

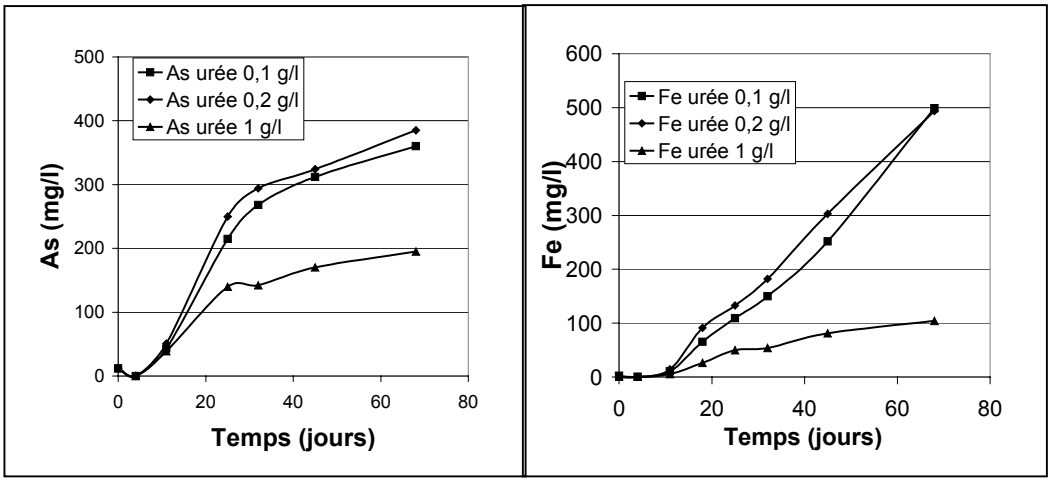


Fig. 61 - Influence de la concentration en urée (source d'azote) sur la mise en solution du fer et de l'arsenic.

La solubilisation de l'arsenic est aussi faible en absence de DAP (source de phosphore) qu'en présence de 1 g/l de ce nutriment, qui présente alors un effet inhibiteur (fig. 62). La concentration optimale en DAP est celle du MIU, soit 0,22 g/l.

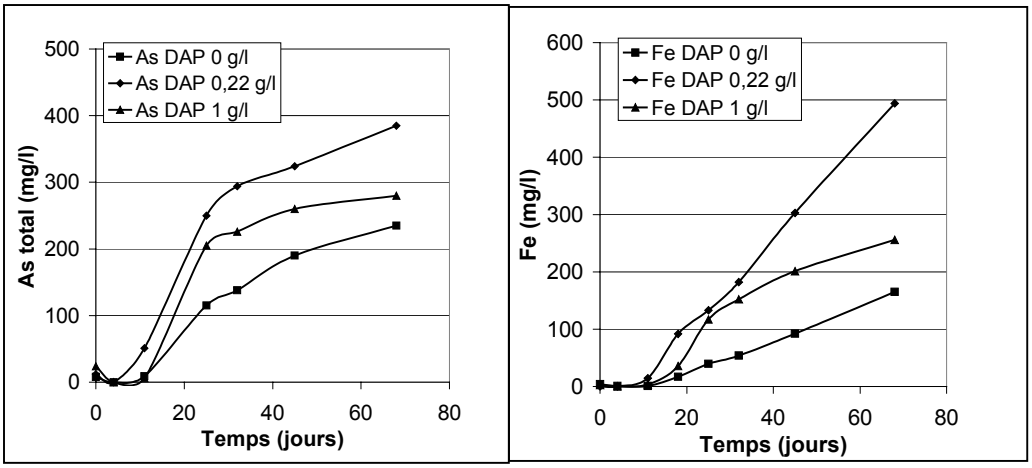


Fig. 62 - Influence de la concentration en DAP (source de phosphore) sur la mise en solution du fer et de l'arsenic.

Les cinétiques de solubilisation du fer et de l'arsenic en absence de $MgSO_4$ sont presque équivalentes à la vitesse maximale obtenue avec 0,4 g/l de ce nutriment (valeur du MIU). Une concentration plus élevée, 1 g/l, est inhibitrice (fig. 63).

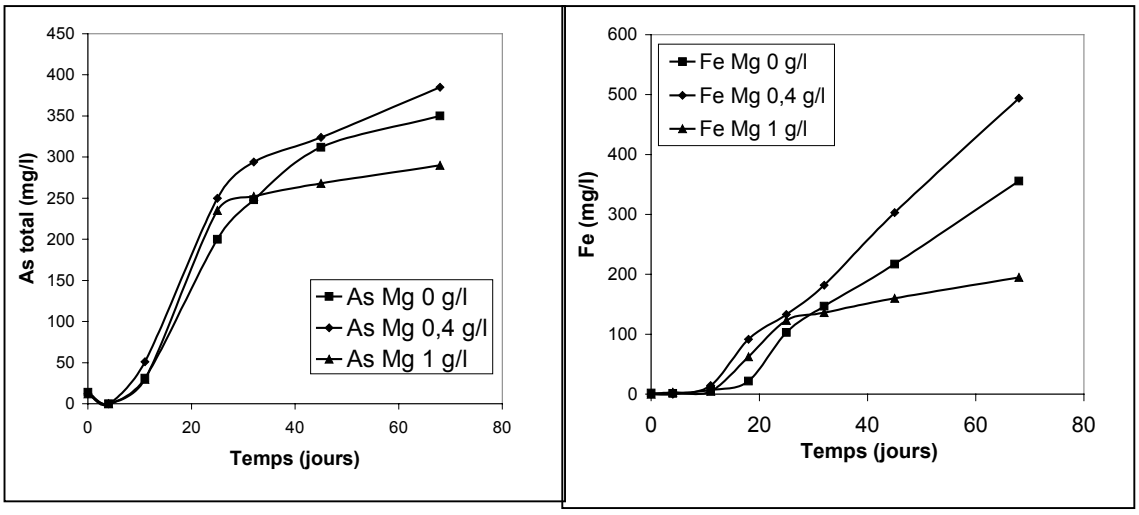


Fig. 63 - Influence de la concentration en $MgSO_4$ sur la mise en solution du fer et de l'arsenic.

La lixiviation du fer et de l'arsenic est limitée en absence de potassium ajouté, alors que ce nutriment n'est que faiblement inhibiteur à 1 g/l (fig. 64). La concentration optimale est celle du MIU, soit 0,24 g/l).

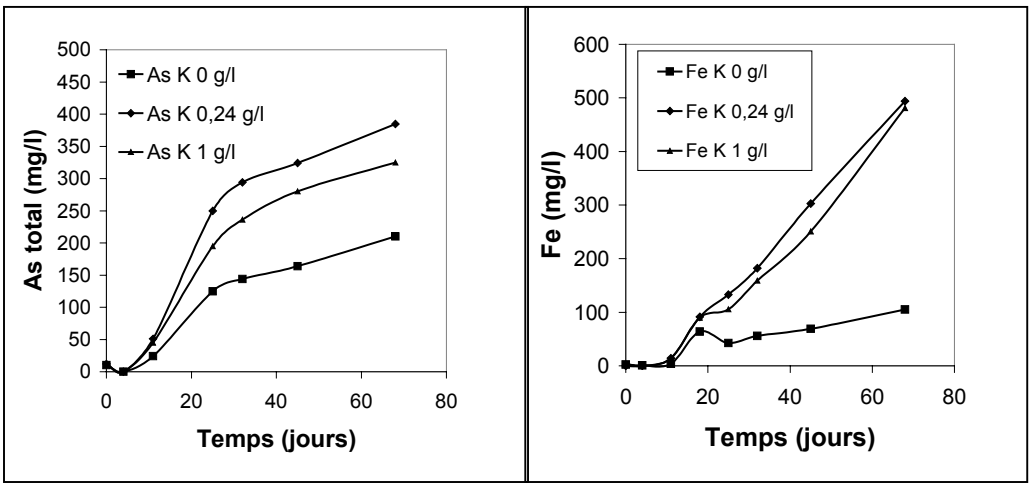


Fig. 64 - Influence de la concentration en KOH sur la mise en solution du fer et de l'arsenic.

Dans les cultures, le fer solubilisé est toujours sous forme Fe(II). La concentration en fer continue à augmenter après 70 jours d'incubation, alors que la mise en solution de l'arsenic ralentit après 30 jours d'expérience.

Ce phénomène pourrait être expliqué par la saturation du milieu liquide par l'As(III) : une réaction de précipitation se superposerait à la mise en solution de l'arsenic après 30 jours d'incubation.

Après 70 jours de culture, la concentration maximale en arsenic dans la phase liquide atteint 380 mg/l, ce qui représente seulement 6 % de l'arsenic initialement présent dans le solide. Le taux d'extraction du fer atteint alors 2,5 % (mais la dissolution de Fe se poursuit). Il a donc été décidé d'entreprendre des essais en milieu renouvelé (fed-batch) afin de tester l'hypothèse de la saturation du milieu liquide par l'arsenic. Si la saturation est effectivement un facteur limitant, une culture en milieu renouvelé devrait permettre d'accroître la quantité maximale d'arsenic solubilisé.

c) Influence de la phase gazeuse

L'hydrogène a été utilisé comme phase gazeuse depuis le début des essais, car ce gaz favorise la chute de potentiel dans le milieu. Cependant, il joue également un rôle actif dans le processus biologique. En effet, lorsque l'acétate est apporté comme source de carbone, la vitesse de mise en solution de l'arsenic et du fer est beaucoup plus élevée lorsque la phase gazeuse est constituée de H_2/CO_2 (95/20) que sous azote (fig. 65).

En fait, l'utilisation d'hydrogène à grande échelle pour traiter des sols n'est pas envisageable. Si la dissolution d'un gaz dans un mélange liquide/solide est déjà problématique en réacteur agité, il devient très difficile de disperser correctement un gaz au sein d'un « tas » lors d'un traitement par percolation.

Il sera donc nécessaire de tester d'autres substrats (éthanol et méthanol) en absence d'hydrogène.

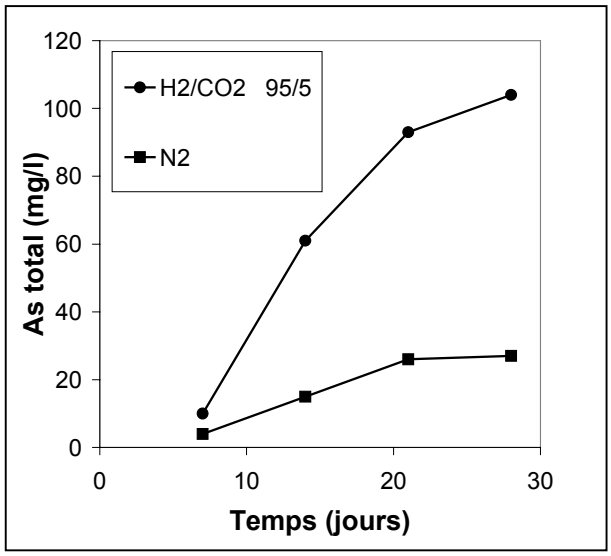


Fig. 65 - Influence de la nature de la phase gazeuse sur la mise en solution de l'arsenic.

d) Influence de la température et de l'agitation

Les effets d'une augmentation de température et de l'agitation ont été étudiés simultanément. Une augmentation de température, de 26 à 36 °C, accélère nettement la mise en solution du fer et de l'arsenic (fig. 66). Par contre, l'effet de l'agitation sur la cinétique de biolixiviation est négligeable.

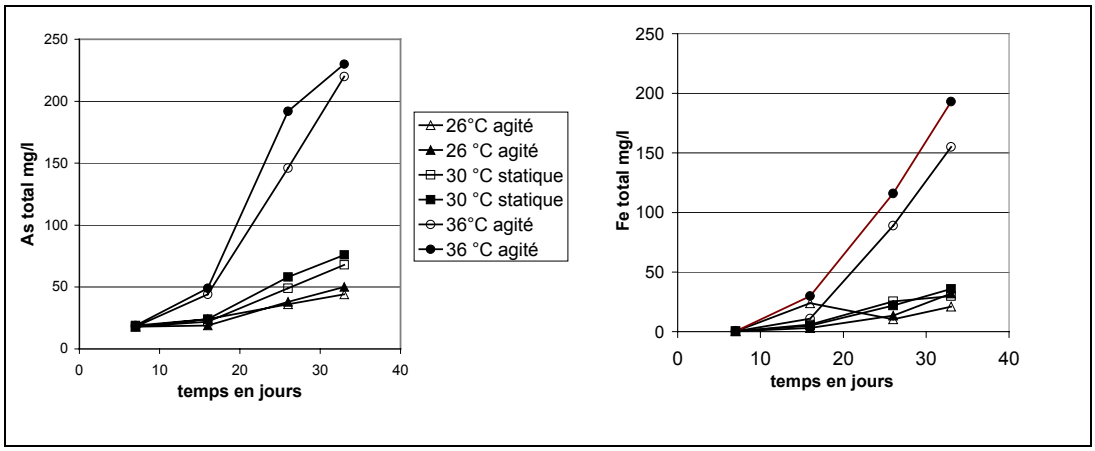


Fig. 66 - Influence de la température et de l'agitation sur la mise en solution de l'arsenic et du fer.

e) Réduction du sulfate

La concentration en sulfate dans les cultures est toujours comprise entre 1 et 2 g/l. Ce sulfate provient de la lixiviation du sol, et il pouvait être craint que les bactéries sulfato-réductrices le réduisent en sulfure d'hydrogène qui aurait fait précipiter le fer et l'arsenic. Cependant, à 26 et 30 °C, la réaction biologique de sulfato-réduction ne semble pas se produire. En effet, la couleur noire caractéristique du FeS n'apparaît pas. Cependant, à 36 °C, la couleur des cultures s'assombrit. La concentration en sulfate ne diminue pas significativement, mais il est possible qu'une partie du fer et de l'arsenic libérés en solution soient ensuite précipités sous forme de sulfures. L'augmentation de température pourrait donc accélérer non seulement la ferri-réduction et l'arséno-réduction, mais aussi la sulfato-réduction.

f) Essais de cultures en mode fed-batch

Des cultures ont été réalisées en mode fed-batch (semi-continu) afin de vérifier s'il est possible d'augmenter le taux d'extraction de l'arsenic par rapport au batch.

Ces essais ont été menés à 36 °C, température à laquelle les réactions sont accélérées. La concentration en arsenic augmente rapidement, atteint une valeur maximale, puis diminue (fig. 67 et 68). Comme il avait déjà été supposé, une réaction de précipitation est détectable à 36 °C, alors qu'elle n'a pas été mise en évidence à 25 °C.

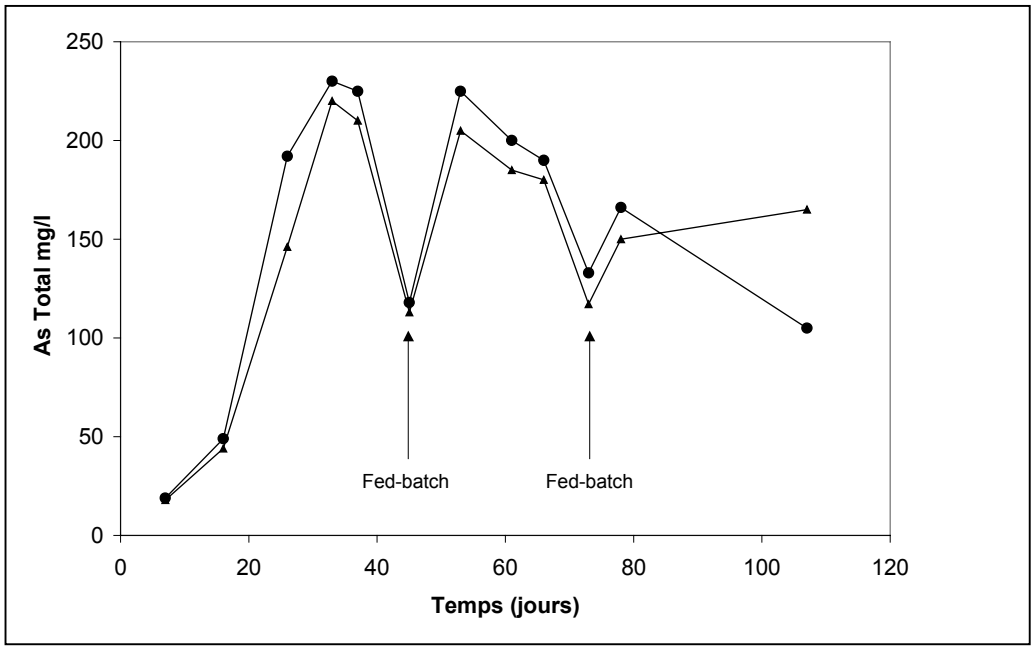


Fig. 67 - Culture en mode fed-batch à 36 °C. Évolution de la concentration en arsenic.

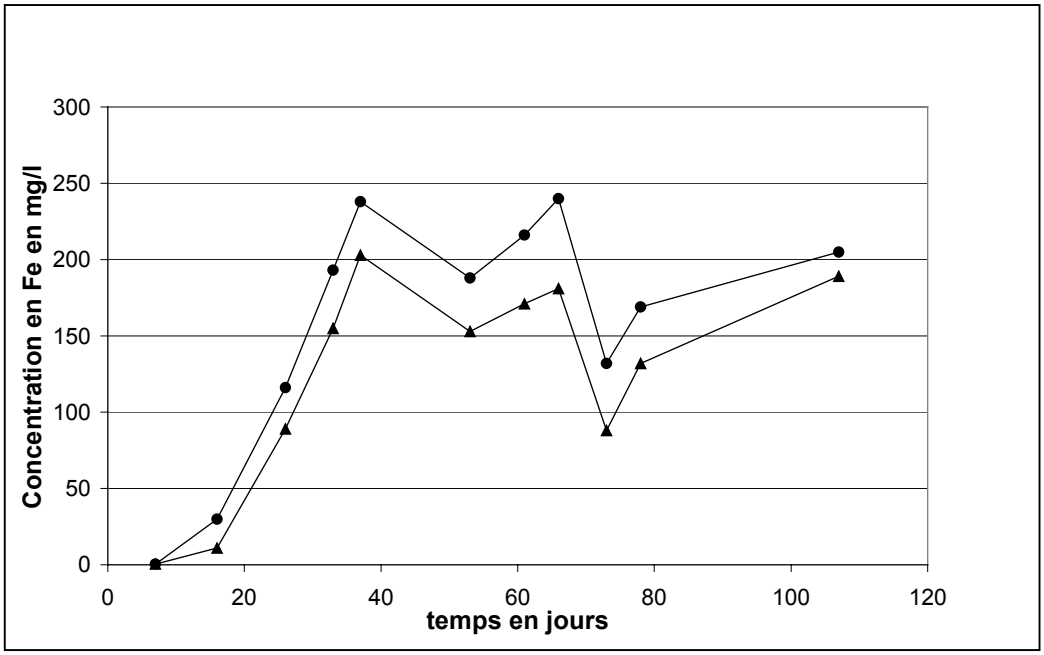


Fig. 68 - Culture en mode fed-batch à 36 °C. Évolution de la concentration en fer.

Immédiatement après un ajout de milieu neuf, la concentration en arsenic augmente rapidement. Ce phénomène semble confirmer qu'il existe une concentration saturante en arsenic.

La concentration en sulfate ne chute pas significativement lorsque le milieu de culture est renouvelé (fig. 69). Ce résultat indique qu'il existe une réserve de sulfate lixiviable dans le sol S6. La concentration dans la solution en équilibre avec la phase solide est proche de 2 g/l.

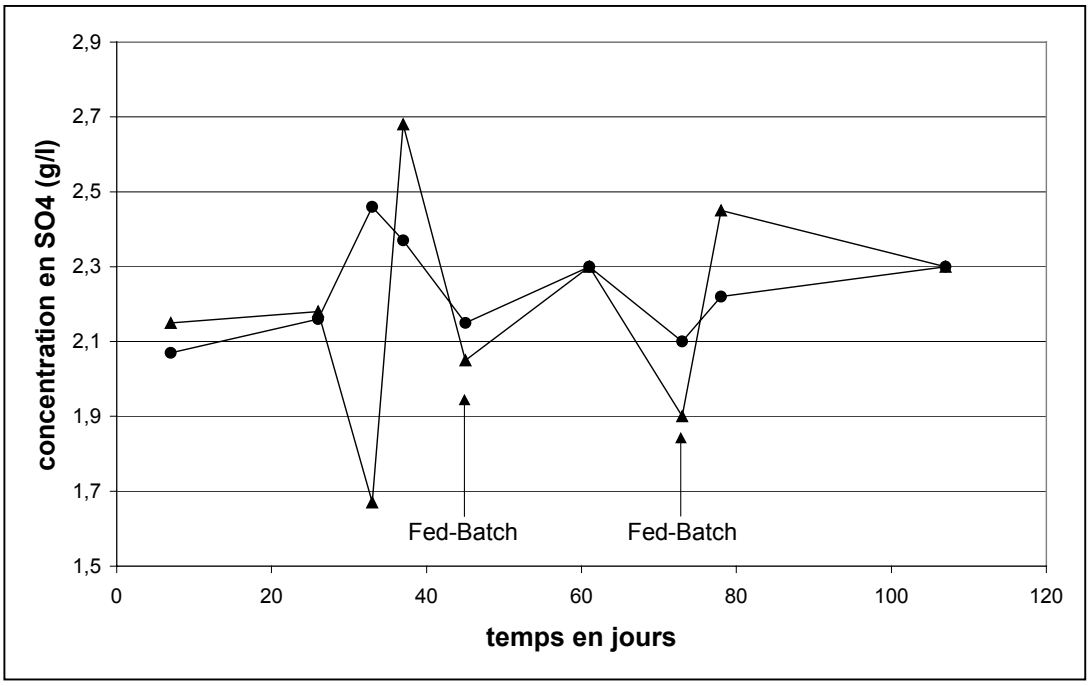


Fig. 69 - Culture en mode fed-batch à 36 °C. Évolution de la concentration en sulfate.

g) Conclusion des tests d'orientation

Les résultats des tests d'orientation réalisés avec le sol S6 *ont montré que l'activité des bactéries ferri-réductrices et arséno-réductrices permet de solubiliser une partie de l'arsenic.* Bien que l'apport de bactéries exogène accélère le démarrage de la réaction, le sol S6 contient une microflore endogène capable de catalyser les réactions de réduction de Fe et As. Une cinétique de lixiviation rapide est obtenue en présence d'hydrogène, mais ce gaz ne pourrait pas être utilisé à grande échelle.

Une augmentation de température accélère les réactions de mise en solution du fer et de l'arsenic, mais également une réaction de précipitation qui pourrait correspondre à la formation de sulfures, car le milieu de culture s'assombrit. Cependant, la mise en solution du fer et de l'arsenic est possible malgré la teneur élevée en sulfate dans le milieu. Le processus biologique de sulfato-réduction n'est donc pas prépondérant.

Le taux d'extraction de l'arsenic semble limité en batch par la saturation du milieu. Un dispositif en continu pourrait améliorer les performances du traitement.

h) Expérience en mode statique avec 20 kg de sol

Un système de percolation en continu a été mis en œuvre de façon à éviter les problèmes de saturation du milieu rencontrés lors des essais en batch. La percolation en mode ascendant limite le phénomène de colmatage et permet d'éviter la création de chemins préférentiels par le liquide à travers le sol. Trois sources potentielles de carbone et d'énergie, l'éthanol, le méthanol et l'acétate, ont été introduites dans la solution nutritive. Le débit d'alimentation est très faible en début d'expérience, afin de permettre l'établissement de l'activité biologique anaérobie. Ensuite, le débit est progressivement augmenté.

La mise en solution de l'arsenic dans la phase liquide commence seulement après 18 jours de latence (fig. 70). Ce phénomène montre que l'arsenic n'est pas solubilisé par simple lessivage de la phase solide par le milieu de culture. Après la phase de latence, la concentration en arsenic augmente jusqu'à la fin de l'essai. L'augmentation du débit, de 10 à 600 ml/h, n'induit pas de diminution de la concentration en arsenic en sortie de colonne. La réaction de solubilisation de l'arsenic est donc de plus en plus rapide. La concentration en fer augmente après 20 jours de latence (fig. 71).

Une partie du fer se trouve sous forme de particules en suspension, car la concentration en fer total est plus élevée dans les échantillons non filtrés que dans les échantillons filtrés à 0,45 µm. Le rapport des concentrations [Fe]/[As] en sortie de colonne est nettement plus faible que lors des essais batch en fioles. Cette différence pourrait être liée au rapport solide/liquide. En effet, ce rapport est plus élevé en colonne, et la phase solide tamponne le pH de la phase liquide. En début d'expérience, le pH du milieu d'alimentation était ajusté à 7, et le pH en sortie de colonne s'élevait à 8.

Par la suite, le milieu a été préparé à pH 5 pour obtenir une valeur de pH proche de 7,5 en sortie. La solubilité du fer ferreux est faible au-dessus de pH 7, même lorsque le potentiel redox du milieu est faible. La solubilité de l'As(III), en revanche, est toujours élevée au-dessus de pH 7. Une autre hypothèse pourrait être avancée pour expliquer le faible rapport [Fe]/[As] : la réduction dissimilatrice de l'As(V) est thermodynamiquement favorable à des potentiels redox supérieurs aux potentiels permettant la réduction dissimilatrice du Fe(III).

Dans une fiole hermétiquement isolée, un potentiel redox très bas peut être atteint. Par contre, la colonne est un système moins étanche, et elle est alimentée avec une solution nutritive qui a été en contact avec l'air. Il est donc possible que dans la colonne, l'activité bactérienne Fe(III)-réductrice soit moins intense qu'en fiole.

La concentration en sulfate, en sortie de colonne, est très élevée (plus de 10 g/l) durant les trois premiers jours d'expérience, puis elle diminue fortement pour se stabiliser entre 1,5 et 1 g/l, quel que soit le débit d'alimentation. Ce phénomène correspond probablement à la lixiviation du gypse, qui constitue plus de 2 % en masse du sol S6. Les bactéries sulfato-réductrices ne semblent pas s'être développées dans la colonne en cours de traitement.

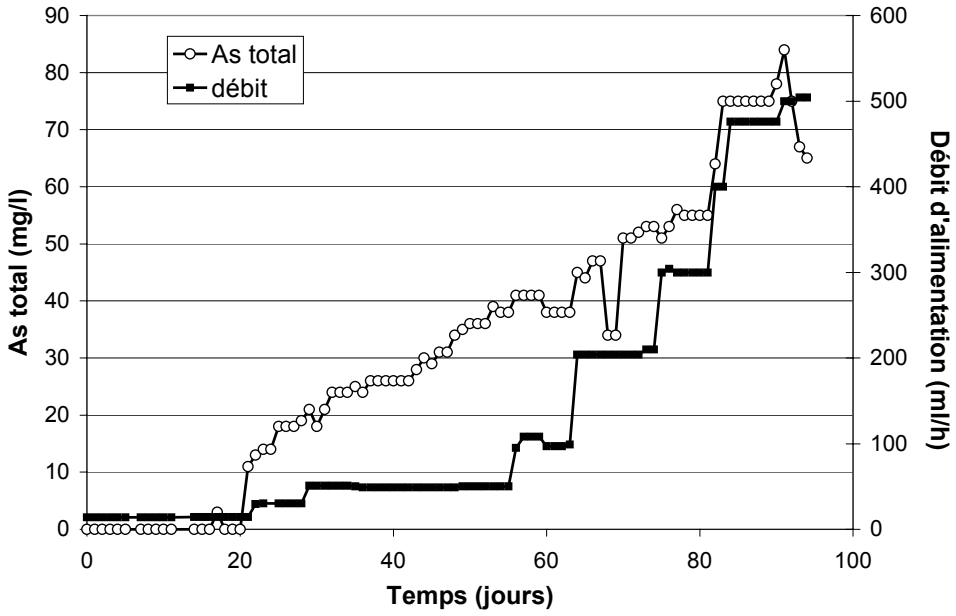


Fig. 70 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : évolution de la concentration en arsenic total en sortie de colonne et débit d'alimentation.

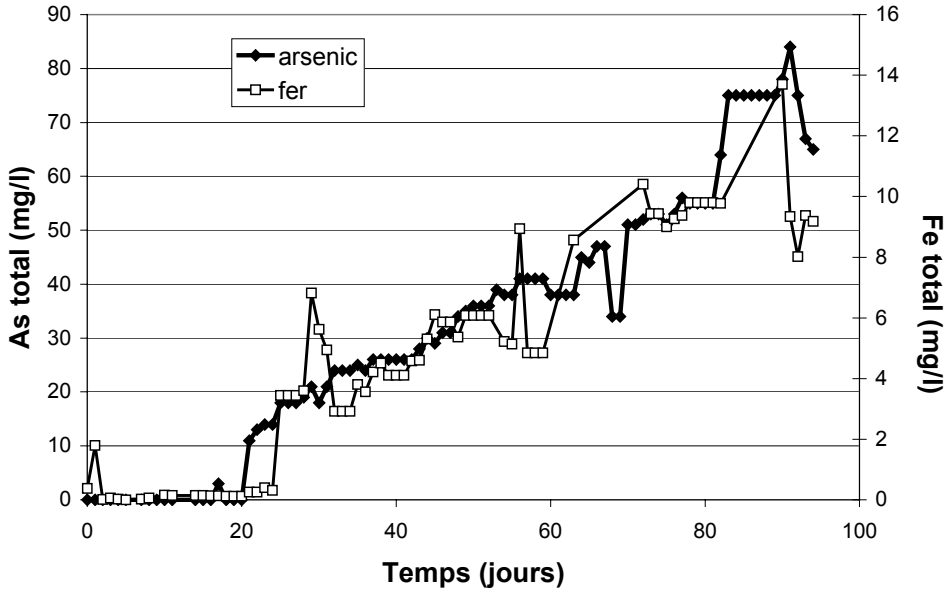


Fig. 71 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : évolution des concentrations en arsenic total et fer total en sortie de colonne.

La quantité cumulée d'arsenic extrait évolue de façon marquée à partir du jour 60 (fig. 72), lorsque le débit d'alimentation a été augmenté rapidement. Au total, 20 g d'arsenic ont été extraits dans la phase liquide. Cette masse correspond à seulement 3 % de la quantité d'arsenic initialement présente dans les 20 kg de sol. La durée de traitement, extrapolée pour la vitesse maximale d'extraction de l'arsenic obtenue en fin

d'expérience, s'élève à 600 jours (fig. 73). Cette durée de traitement apparaît trop importante, et il n'est pas certain que la vitesse d'extraction maximale se maintiendra jusqu'à ce que tout l'arsenic soit extrait.

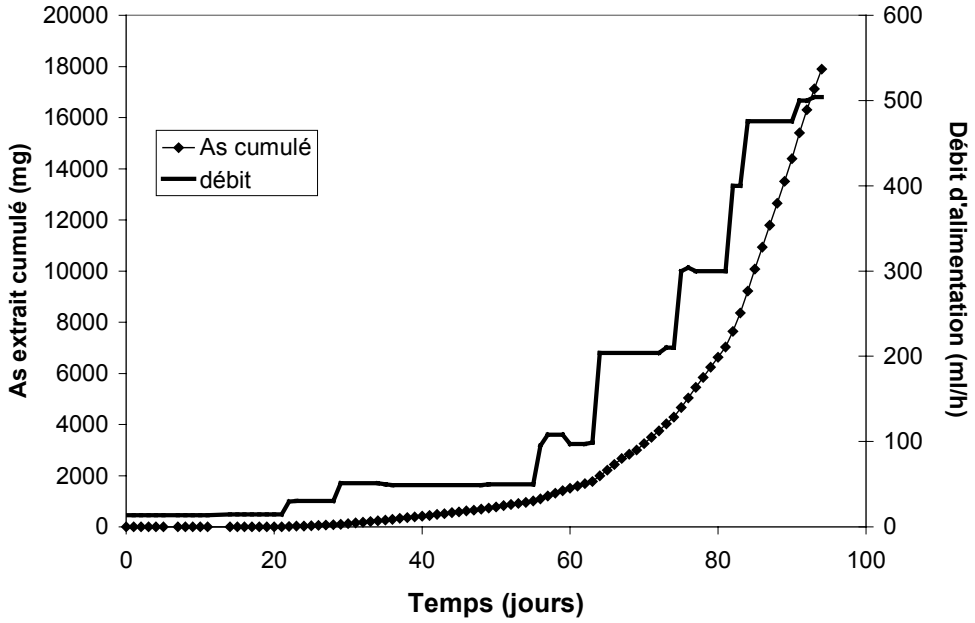


Fig. 72 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : arsenic extrait cumulé et débit d'alimentation.

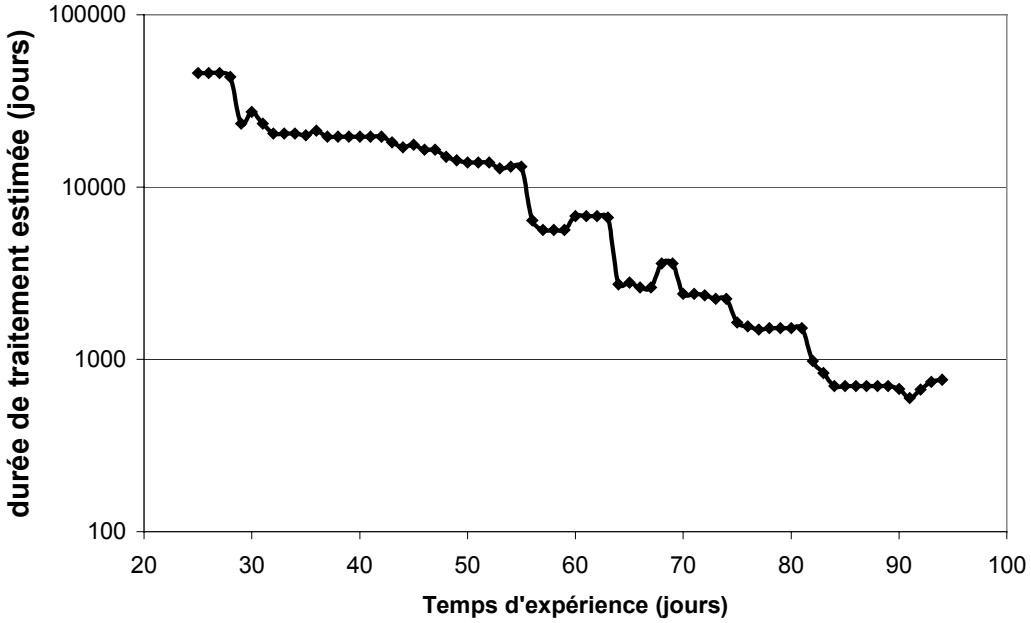


Fig. 73 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : diminution du temps de traitement estimé liée à l'accélération de la vitesse d'extraction.

Le potentiel redox (fig. 74) diminue au cours du premier mois d'expérience, jusqu'à atteindre –300 mV (ref. Ag/AgCl). Les concentrations en fer et en arsenic commencent à augmenter après cette phase d'établissement des conditions réductrices. L'augmentation du débit d'alimentation induit une remontée du potentiel redox, qui atteint 0 mV en fin d'expérience, pour le débit le plus élevé (600 ml/h). Il est probable que si le débit avait été encore augmenté, le processus bactérien de réduction des métaux aurait été affecté par un potentiel redox trop élevé.

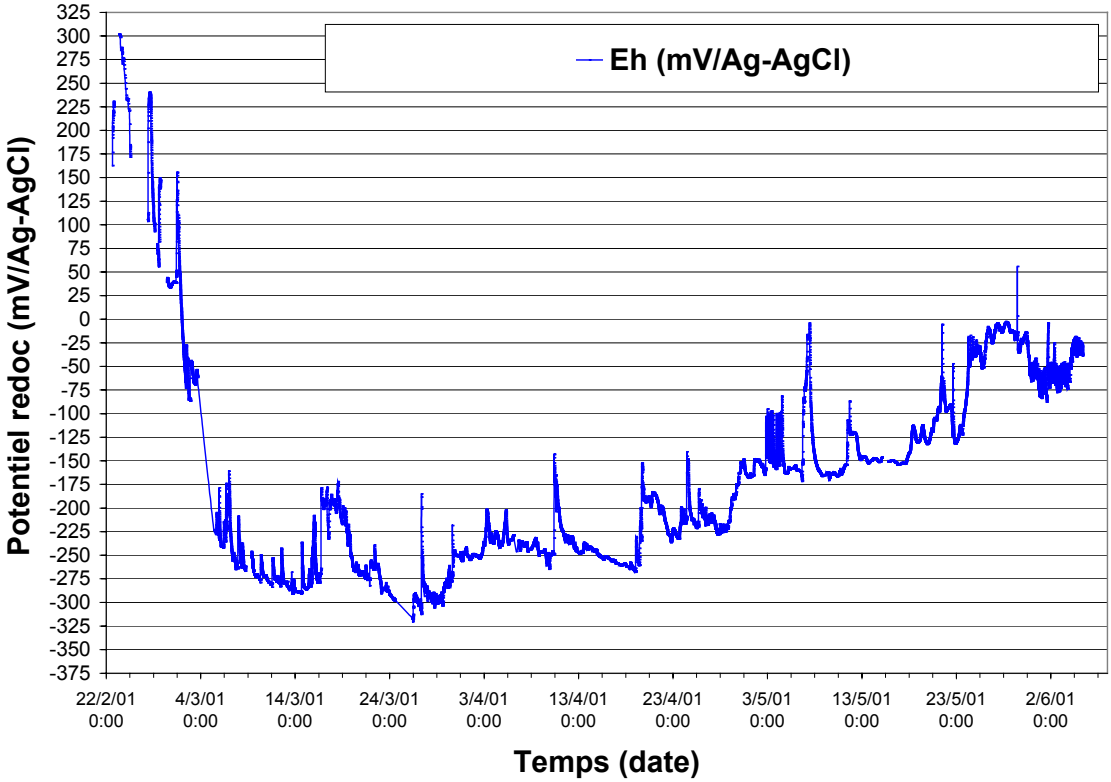


Fig. 74 - Traitement du sol S6 par biolixiviation anaérobie en colonne : évolution du potentiel redox.

Les substrats organiques ont été analysés dans la solution nutritive et en sortie de colonne, à faible et à fort débit d'alimentation (tabl. 35). À faible débit (30 ml/h), les bactéries consomment 30 % du méthanol et 40 % de l'éthanol. La concentration en acétate en sortie de colonne est 50 % inférieure à la concentration dans l'alimentation, mais la consommation réelle d'acétate ne peut pas être calculée car l'oxydation de l'éthanol peut produire de l'acétate. À fort débit d'alimentation (400 ml/h), les concentrations en entrée et en sortie de colonne sont très proches : les bactéries n'ont pas le temps de beaucoup consommer les substrats, qui sont probablement fournis en excès.

Un dépôt solide a été récupéré dans les tuyaux utilisés pour pomper l'effluent de sortie de colonne. Cette « boue » contient 36 % de fer et plus de 10 % d'arsenic.

Substrat	Débit 10 ml/h Temps de résidence 12 jours	Débit 400 ml/h Temps de résidence 23 heures
Méthanol alimentation	1,20 g/l	1,00 g/l
Méthanol sortie	0,81 g/l	1,00 g/l
Ethanol alimentation	1,80 g/l	1,90 g/l
Ethanol sortie	1,10 g/l	2,30 g/l
Acétate alimentation	2,86 g/l	2,50 g/l
Acétate sortie	1,51 g/l	2,40 g/l

Tabl. 35 - Concentrations en substrats organiques dans l'alimentation et en sortie de colonne.

Étant donné qu'il était impossible d'atteindre les objectifs de traitement dans la durée du projet, l'expérience a été interrompue alors que l'arsenic n'avait été que partiellement extrait. Le sol a été séché, puis envoyé au coordinateur du projet qui a procédé aux tests de caractérisation sur cet échantillon. La fraction d'arsenic lixiviable du sol partiellement traité par biolixiviation anaérobie (297,9 mg/kg) est beaucoup plus élevée que celle du sol initial (4,7 mg/kg). Par conséquent, le percolat issu des essais de percolation en colonne réalisés par le coordonnateur, contenant plusieurs dizaines de mg/l d'arsenic, présente une écotoxicité significativement plus élevée que le percolat du sol initial. Le sol traité par biolixiviation anaérobie n'a pas été rincé avant séchage. Il est possible que de l'arsenic dissous dans l'eau des pores du sol soit responsable, au moins en partie, de cette augmentation de la fraction lixiviable. La destruction partielle des oxy-hydroxydes présents dans le sol pourrait aussi être à l'origine d'une mobilité accrue de l'arsenic. Afin de limiter ce phénomène, il est envisageable de rincer le sol, puis de le placer en conditions oxydantes en aérant le système. Cette opération permettrait d'oxyder l'As(III) résiduel en As(V), et de favoriser sa ré-adsorption sur les composants du sol. Par ailleurs, il faut souligner le fait que les résultats de caractérisation finale aient été effectués sur un produit très partiellement traité. Afin de conclure sur la qualité d'un sol soumis à la biolixiviation anaérobie pour l'élimination de l'arsenic, il serait nécessaire d'effectuer le traitement de finition (rinçage, oxydation) en fin de traitement.

i) Biolixiviation anaérobie d'un sol pollué par de l'arsenic : conclusion

Les expériences effectuées avec le sol S6 ont montré qu'une vitesse de solubilisation de l'arsenic élevée peut être obtenue par biolixiviation anaérobie. Par ailleurs, les réactions de précipitation de l'arsenic solubilisé, en particulier par les sulfures, peuvent être limitées. Cependant, des rendements d'extraction très faibles ont été obtenus, en raison de la très forte teneur initiale en arsenic dans le sol S6. De plus, la caractérisation finale du sol partiellement traité a montré que la fraction d'arsenic mobilisable a été amplifiée par la biolixiviation. La faisabilité technique du traitement reste à démontrer avec un sol contenant moins d'arsenic. Il sera également nécessaire de mettre au point des opérations de « finitions », qui permettront d'immobiliser l'arsenic résiduel.

5. Problématique « pollution accidentelle par des PCB » : essais de traitabilité sur le sol S8

5.1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE DE L'ÉCHANTILLON S8

Le sol S8 est un sol grossier contaminé par des biphényles polychlorés ou PCB (abréviation de polychlorinated biphenyls). Ces composés organiques font partie de la famille des hydrocarbures aromatiques halogénés. Leur structure moléculaire est constituée d'un noyau biphényle (C_6H_5-C_6H_5) où l'hydrogène est plus ou moins substitué par le chlore d'où une formule générale (pour x substitutions) du type $C_{12}H_{10-x}Cl_x$. Compte tenu du nombre variable de substitution et des différents isomères de position pour chaque nombre d'atome de chlore, 209 molécules différentes de PCB sont théoriquement possibles (les congénères).

Les PCB sont produits en mettant en présence du biphényle et du chlore anhydre. En faisant varier le pourcentage de chlore, on obtient non pas un composé défini, mais un mélange pouvant comporter 60 à 80 molécules de degré de chloration proche.

Parmi les principaux traitements testés pour la décontamination des sols pollués par des PCB, l'extraction chimique, qui consiste à isoler les composés polluants sous une forme liquide propice à un retraitement ultérieur, a donné lieu à l'expérimentation de plusieurs procédés (extraction aux solvants, aux tensio-actifs…).

Dans le cadre du projet ADEME, le BRGM a en charge les protocoles de traitabilité en vue d'une extraction par solvant.

5.1.1. Objectifs de traitement

Deux objectifs de traitements ont été fixés par INSAVALOR/POLDEN et correspondent à des seuils de concentrations en polluants dans les sols. Pour les PCB, ces seuils concernent la somme de 7 congénères (congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). Ce sont :

Paramètres	Objectif 1 mg/kg MS	Objectif 2 mg/kg MS
Somme des 7 congénères	5	0,5

5.1.2. Préparation de l'echantillon S8

Deux seaux en plastique contenant environ 15-20 kg chacun de sol S8 ont été reçus au BRGM. L'échantillon présentant une granulométrie très grossière, il a été décidé de réaliser d'abord un tamisage à 10 mm, en voie sèche, avant de réaliser le quartage, ainsi que l'a également effectué INSAVALOR/POLDEN sur son lot. Compte tenu de la masse de l'échantillon, ce tamisage a été effectué à la main, avec un tamis métallique à mailles carrées.

Il a ensuite été procédé au quartage du -10 mm en sous-échantillons, au moyen d'un diviseur à rifles, jusqu'à obtenir des lots d'environ 1 kg, qui ont été conditionnés en bocaux de verre.

5.2. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS DE LAVAGE CHIMIQUES

5.2.1. Rappels et compléments bibliographiques

Le lavage par solvant est une technique utilisée par plusieurs procédés appliqués à une échelle industrielle.

Le lavage par solvant est une technique utilisée par plusieurs procédés appliqués à une échelle industrielle. Dans notre cas, nous ne considérerons que les procédés utilisant des solvants liquides. En effet, il existe des techniques qui, pour faire passer en solution les contaminants, emploient des gaz liquéfiés ou en phase supercritique et qui sont parfois classées dans les techniques d'extraction par solvant. Par exemple le procédé de CF Systems Corporation (USA) utilise un mélange de propane et butane liquéfiés pour traiter des sols contaminés par des polluants organiques : HAP mais également PCB, pétrole, etc.

En France, une unité industrielle, gérée par Géoclean, utilise ce principe pour le traitement des sols contaminés par des PCB mais également pour des contaminations par hydrocarbures, dont les HAP. Le solvant utilisé est du dichlorométhane. Après les étapes d'extraction des polluants et de séparation liquide-solide, une distillation de la phase liquide est effectuée pour permettre le recyclage du solvant dans le circuit. Le solvant résiduel encore présent dans les terres est éliminé par une extraction à la vapeur (Guyard, 1999).

Aux USA, le procédé BEST (Basic Extractive Sludge Treatment) utilise une solution aqueuse de triéthylamine (TEA) comme solvant pour extraire les PCB. Le procédé met à profit les propriétés de solvant spécifiques du triéthylamine. À une température inférieure à 30 °C le TEA est totalement miscible dans l'eau. Par contre, au-dessus de cette température il devient de moins en moins miscible et une séparation de phases (eau/solvant organique) s'effectue. Dans le procédé, le sol est préalablement tamisé, puis mis en contact dans un réacteur, à basse température, avec une solution aqueuse de TEA. Cela permet le passage en solution des PCB. Ensuite, solide et solution sont

séparés par filtration. Le sol, après rinçage, est alors considéré comme traité. La solution aqueuse de TEA, contenant les PCB extraits, est quant à elle chauffée à une température supérieure à 38 °C, ce qui entraîne l'apparition de deux phases distinctes : la phase aqueuse et une phase solvant. Ces deux phases sont alors séparées par décantation et la phase solvant, qui contient les PCB, est ensuite régénérée (distillation) et recyclée. La phase aqueuse est soit recyclée dans le procédé soit, après un traitement minimum, réintroduite dans le milieu naturel.

Mazza et Jacobson (1993), mentionnent des essais de traitabilité, pour ce procédé BEST, appliqués à des PCB contenus dans des sédiments (contaminés également par des HAP). Le mode opératoire est indiqué comme reproduisant le procédé, avec extraction par du triethylamine en réacteur agité, mais sans fournir plus de détail sur le protocole.

D'autres procédés sont mentionnés dans la littérature, mais semblent moins avancés ou moins prometteurs : procédé LEEP (extraction avec acétone), Acurex (extraction au fluorocarbone – 113),…

5.2.2. Caractérisations complémentaires du sol S8

a) Pourcentage d'humidité dans l'échantillon de sol

Cette mesure a été réalisée sur deux sous-échantillons distincts, à l'aide d'un analyseur électronique d'humidité « MA30 » Sartorius. Les deux mesures sont cohérentes et montrent une humidité de l'échantillon (< 10 mm) de l'ordre de 11,7 %.

b) Analyse chimique globale

Un sous-échantillon du sol S8 (< 10 mm) a été analysé afin de déterminer la teneur en PCB. Les 7 PCB congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180 ont été dosés par chromatographie (CPG/ECD selon le mode opératoire EPA 8080) après avoir été extraits du sol par soxhlet (protocole EPA 3540).

Le tableau 36 présente les valeurs obtenues ainsi qu'un rappel des teneurs analysées par INSAVALOR/POLDEN.

Les teneurs mesurées par les deux organismes sont sensiblement différentes, avec des valeurs nettement plus élevées pour la mesure BRGM que pour celle de INSAVALOR/POLDEN. Toutefois le sol prélevé est grossier et hétérogène. Il est donc possible que soit il existe une différence entre les lots, malgré les précautions de quartage, soit un des prélèvements pour analyse corresponde à une hétérogénéité ponctuelle (effet dit « de pépite »).

Congénères PCB	Teneurs échantillon BRGM (µg/kg)	Rappel teneurs échantillon POLDEN (µg/kg)
28	70	2 890
52	3 000	6 300
101	35 200	12 900
118	15 600	4 700
138	126 000	11 300
153	134 000	17 300
180	82 900	3 080
Somme	396 770	58 500

Tabl. 36 - Teneur de l'échantillon S8 en PCB (analyse des 7 PCB congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180).

c) Granulométrie

Pour la réalisation de l'analyse granulométrique, une prise d'environ 500 g d'un sous-échantillon brut sec est effectuée.

Ce prélèvement est défloculé, puis lavé sur un tamis de 80 µm. La fraction supérieure à 80 µm est séchée et traitée en voie sèche par tamisage sur tamiseuse vibrante. Les ouvertures des tamis correspondent aux dimensions normalisées telles que spécifiées dans la norme NF ISO 2591-1.

Les résultats de l'analyse complète sont présentés dans le tableau 37 et la figure 75. Ils montrent que l'échantillon contient peu de fines : 24 % de sa masse seulement sont de granulométrie inférieure à 80 µm. Le caractère grossier de l'échantillon est également confirmé : alors qu'il s'agit d'un produit dont le + 10 mm a été éliminé (cf. préparation de l'échantillon), son d_{80}, diamètre en dessous duquel 80 % de la masse du sol sont passés, est d'environ 5 mm. Pour comparaison, rappelons que le d_{80} de l'échantillon S4 est seulement de 100 µm.

Compte tenu de cette distribution granulométrique, grenue avec peu de fines, le sol S8 ne devrait pas *à priori* poser de problème lors d'un éventuel traitement faisant appel à des opérations de percolation de solutions ou de filtration.

d) Conclusion sur la caractérisation complémentaire

La caractérisation complémentaire du sol S8 nécessaire pour une extraction par solvant est limitée (granulométrie, chimie, teneur en eau) et a été réalisée. Elle confirme que l'échantillon est de granulométrie grossière et contient peu de fines. L'analyse chimique (7 congénères) globale mérite confirmation, du fait des divergences observées par rapport aux teneurs obtenues par INSAVALOR/POLDEN sur son échantillon.

Intervalle granulométrique	Masse dans l'intervalle (g)	% dans l'intervalle		Masse cumulée (g)	% cumulés
> à 12,50 mm	0,00	0,00		483,46	100,00
de 10 à 12,5 mm	0,00	0,00		483,46	100,00
de 8 à 10 mm	18,05	3,73		483,46	100,00
de 6,3 à 8 mm	39,01	8,07		465,41	96,27
de 5 à 6,3 mm	46,33	9,58		426,40	88,20
de 4 à 5 mm	38,01	7,86		380,07	78,61
de 3,15 à 4 mm	41,12	8,51		342,06	70,75
de 2,5 à 3,15 mm	31,63	6,54		300,94	62,25
de 2 à 2,5 mm	27,58	5,70		269,31	55,70
de 1,6 à 2 mm	14,63	3,03		241,73	50,00
de 1,25 à 1,6 mm	21,12	4,37		227,10	46,97
de 1 à 1,25 mm	12,54	2,59		205,98	42,61
de 0,8 à 1 mm	11,75	2,43		193,44	40,01
de 630 à 800 µm	10,54	2,18		181,69	37,58
de 500 à 630 µm	9,06	1,87		171,15	35,40
de 400 à 500 µm	7,55	1,56		162,09	33,53
de 315 à 400 µm	9,35	1,93		154,54	31,97
de 250 à 315 µm	7,09	1,47		145,19	30,03
de 200 à 250 µm	3,71	0,77		138,10	28,56
de 160 à 200 µm	6,94	1,44		134,39	27,80
de125 à 160 µm	4,80	0,99		127,45	26,36
de 100 à 125 µm	4,20	0,87		122,65	25,37
de 80 à 100 µm	2,52	0,52		118,45	24,50
< 80 µm	115,93	23,98		115,93	23,98

Tabl. 37 - Analyse granulométrique par tamisage de l'échantillon S8.

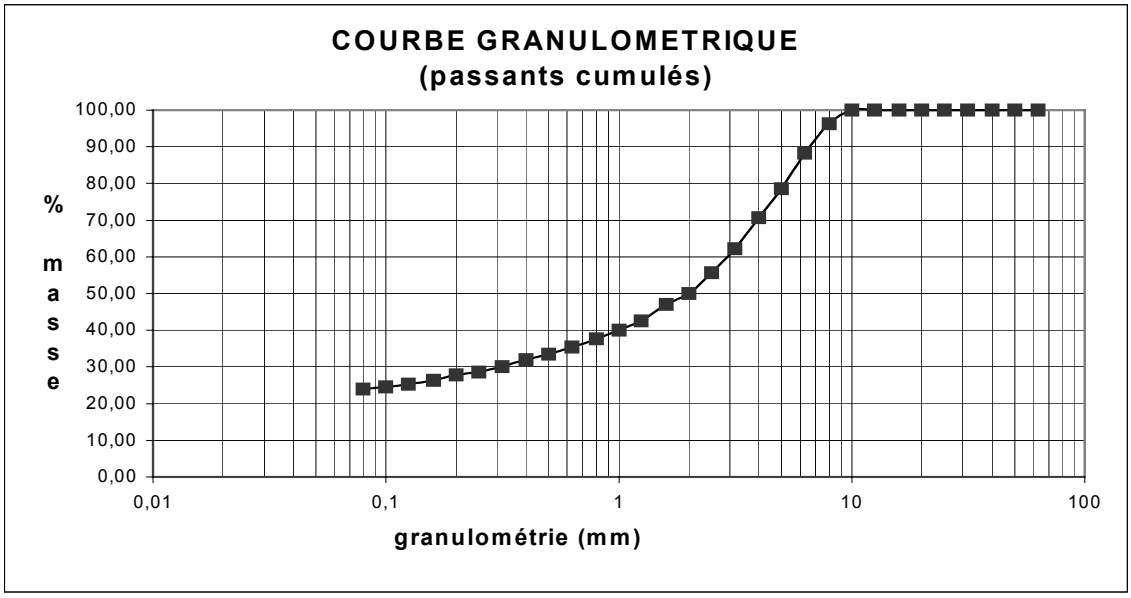


Fig. 75 - Courbe granulométrique de l'échantillon S8.

5.2.3. Essais paramétriques de lavage par solvant

Les essais paramétriques préliminaires ont été entrepris de manière à évaluer l'extraction des PCB du sol S8 par les deux solvants :

- triethylamine (TEA) en solution aqueuse ;
- dichlorométhane.

Une solution aqueuse de TEA est préparée par mise en solution à 20 °C de 10 % pondéral de TEA dans de l'eau déminéralisée. Le sol S8 est mis en contact avec les différents solvants, avec un rapport pondéral solide/liquide de 1/10, dans des réacteurs fermés, agités sur une table à secousse. À l'issue de l'essai, la solution surnageante est prélevée, centrifugée puis analysée.

a) Sélection de la durée de lavage en laboratoire

Les premiers essais « batch » ont été entrepris afin de déterminer une durée de test qui corresponde à un temps au bout duquel la mise en solution est à l'équilibre. Pour cela, le sol S8 est mis en contact avec les différents solvants (solution aqueuse de TEA et dichlorométhane pur), avec un rapport pondéral solide/liquide de 1/10, dans des réacteurs fermés, agités sur une table à secousse. Les durées d'agitations s'échelonnent entre 2, 5 et 24 h. À l'issue de l'essai, la solution surnageante est prélevée, centrifugée puis analysée.

En parallèle, une extraction « témoin », avec de l'eau déminéralisée, tamponnée à pH 8, a été effectuée sur une durée de 24 h.

Une masse de 50 g d'échantillon est utilisée pour chaque essai, afin de limiter les problèmes liés à l'hétérogénéité du sol S8. Néanmoins, les mesures s'avèrent assez dispersées, ce qui confirme la variabilité des concentrations en PCB dans le sol S8 et rend les bilans difficiles à établir.

Pour le témoin, les concentrations suivantes sont observées dans la solution :

Congénères	**Témoin 24 h**
28	0,1
52	0,4
101	1,3
118	0,4
153	3,7
138	3,4
180	2,0
Somme (µg/l)	**11,3**

Cela correspond à une mise en solution de 0,12 mg de PCB (somme des 7 congénères) par kilo (sec) de sol S8.

Pour les solvants, dès 2 h de mise en contact les teneurs n'évoluent guère. La mise en solution apparaît donc relativement rapide.

Toutefois, le TEA s'avère d'une part poser des problèmes lors des procédures d'analyses (bruit important par rapport au signal), d'autre part apparaît nettement moins performant que le dichlorométhane : à ratio solide/solvant identique, les teneurs en somme de PCB avoisinent 7-8 mg/l dans le TEA alors qu'elles sont de l'ordre de 50-57 mg/l dans le dichlorométhane.

Un essai complémentaire a été entrepris afin de vérifier si la moins bonne performance du TEA était effective ou seulement une apparence liée aux problèmes analytiques. Pour cette vérification un échantillon de sol S8 a tout d'abord été mis en contact pendant 5 h avec une solution aqueuse à 10 % de TEA, à un ratio solide/solvant de 1/10. Puis, après élimination du TEA et rinçage du sol à l'eau miliQ, l'échantillon a été mis en contact pendant 5 h avec du dichlorométhane, avec le même ratio solide/solvant. L'analyse du solvant après cette deuxième extraction montre une teneur en PCB (somme des 7 congénères) de l'ordre de 23 mg/l. Il y a donc bien une quantité importante de PCB qui n'avait pas été extraite par le TEA et qui l'a été par le dichlorométhane.

Il a donc été décidé, pour les essais suivants :

- de ne plus retenir le TEA comme solvant pour le sol S8 ;
- de considérer qu'une durée d'agitation de 2 h permet d'être à l'équilibre.

b) Optimisation du rapport solide/solvant

Le rapport solide/solvant est un paramètre important du procédé puisqu'il conditionne :

- pour les essais « pilote » le volume de solvant qu'il sera nécessaire de mettre en œuvre pour produire les 20 kg de sol lavé ;
- pour une unité industrielle, de volume de réacteur donné, le débit admissible de sol en alimentation pour un temps de lavage fixé.

Trois essais ont donc été entrepris, avec des rapports pondéraux solide/solvant (dichlorométhane) de 2,5/10, 5/10 et 10/10, ce qui correspond à des concentrations en solide de 20 %, 33 % et 50 % respectivement. Pour chaque essai la masse de sol est identique (50 g) et c'est donc la masse de solvant qui est ajustée pour correspondre à la concentration visée. Le temps de mise en contact (et agitation) a été fixé à deux heures.

Les résultats des analyses de concentrations en PCB des solutions obtenues à l'issue de ces essais sont présentés dans le tableau 38. La masse de PCB extrait (masse de la somme des 7 congénères) en fonction du rapport solide/solvant, est reportée en figure 76.

	dif. Rapports		
	rapport 2,5/10	rapport 5/10	rapport 10/10
Congénères	Conc. mg/l	Conc. mg/l	Conc. mg/l
28	0,4	0,6	0,8
52	1,6	2,8	3,8
101	24,2	43,4	53,8
118	10,0	19,4	23,3
153	148,2	276,9	265,8
138	127,0	265,8	265,8
180	68,8	175,4	205,2
194	12,1	23,1	28,4
Somme	**380,1**	**784,3**	**818,7**

Tabl. 38 - Teneurs en PCB des solutions à différents rapports solide/solvant.

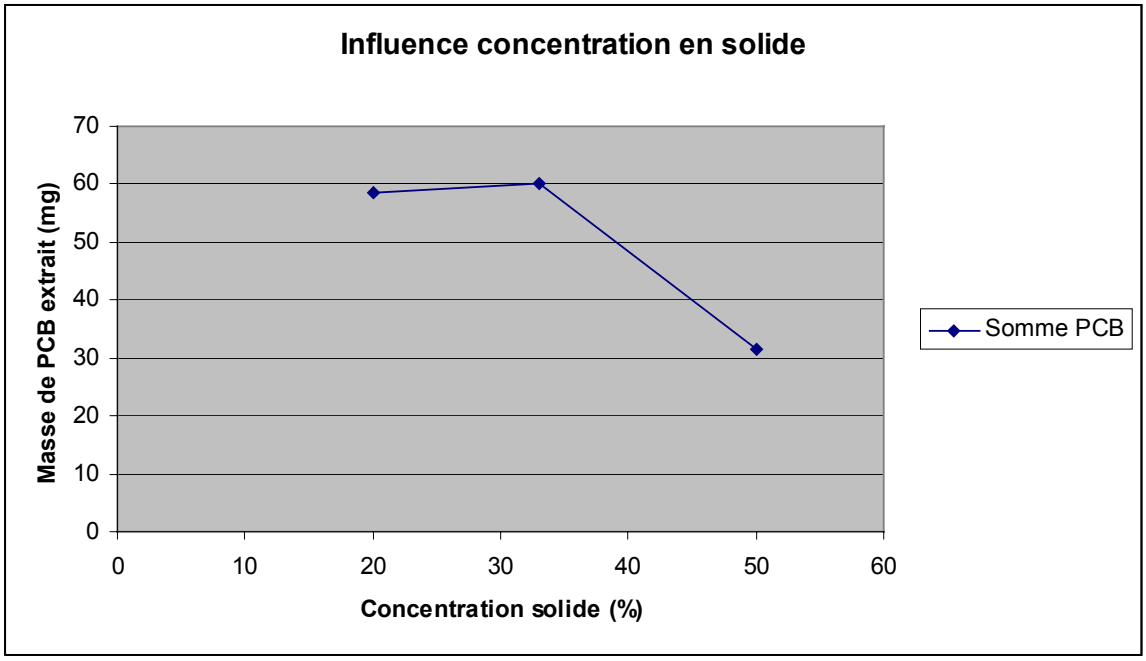


Fig. 76 - Influence du rapport solide/solvant sur la masse de PCB extraite.

On observe une diminution significative de la masse de PCB passée en solution lorsque la concentration solide passe de 33 à 50 %. Ce phénomène peut provenir d'un effet de saturation du solvant et/ou d'une diminution de l'efficacité de la mise en contact-agitation lorsque la concentration en solide devient importante.

c) Essais cinétiques complémentaires

Un ensemble d'essais a été ensuite conduit pour préciser, pour des durées inférieures à 2 h, la cinétique de mise en solution des PCB du sol S8, à la concentration solide de 33 %.

Les résultats sont présentés dans le tableau 39 et à la figure 77. Ils montrent que, avant 1 h, la mise en solution semble incomplète. La durée de 2 h apparaît donc convenable pour les essais ultérieurs.

	rapport 5/10			
	cin.t =15 min.	**cin.t =30 min.**	**cin.t =60 min.**	**cin.t =120 min.**
Congénères	Conc. mg/l	Conc. mg/l	Conc. mg/l	Conc. mg/l
28	0,7	0,6	0,9	0,8
52	3,2	3,0	4,3	3,5
101	32,0	37,2	47,1	38,4
118	14,8	18,1	22,8	16,8
153	187,2	198,0	238,5	194,7
138	187,2	192,0	229,9	194,7
180	130,3	152,8	179,9	149,8
194	17,9	21,1	25,7	20,6
Somme	**555,4**	**601,6**	**723,5**	**598,7**

Tabl. 39 - Essais cinétiques : analyse des 7 congénères.

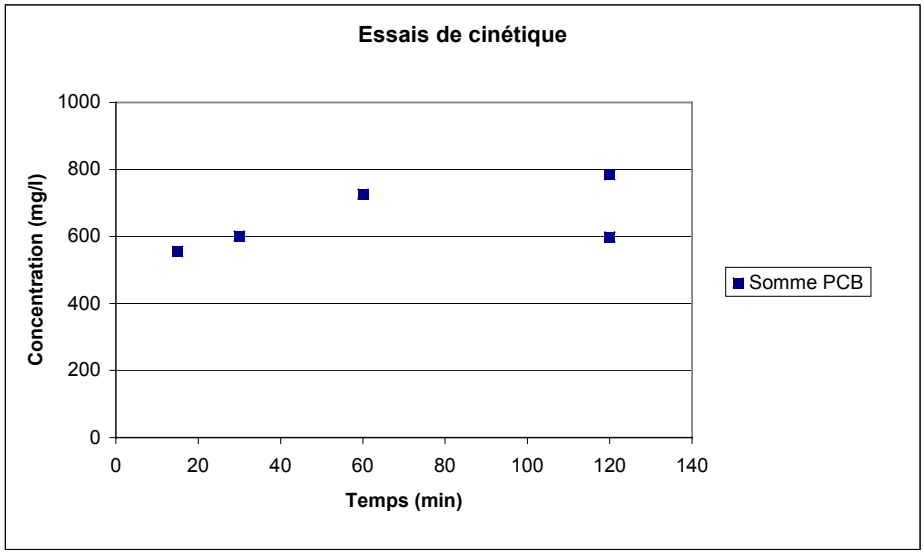


Fig. 77 - Concentration en solution en fonction du temps pour une concentration solide de 33 %.

5.2.4. Production du lot de 20 kg de sol S8 lavé

a) Principe et protocole

L'objectif de l'essai est de produire une masse significative de sol lavé par solvant, avec un enchaînement d'étapes plus proches de celles d'un procédé que lors des essais paramétriques.

Le lavage de 20 kg (masse brute humide) de sol S8 a donc été réalisé en quatre étapes principales :

1. Lavage avec du solvant

Compte tenu de la dimension des réacteurs disponibles pour effectuer le lavage au solvant, ce dernier a été effectué par batchs de 0,5 kg de sol, dans les conditions définies pour les essais paramétriques (rapport solide/solvant de 5/10). Au total 40 kg de dichlorométhane ont donc été utilisés pour laver le sol.

2. Séparation solide/liquide, par filtration

Le lavage est suivi d'une séparation solide-liquide, réalisée avec une cellule de filtration sous-pression (en inox et téflon) munie d'un filtre en fibre de verre. La figure 78 présente une photographie de cette cellule. Les filtrats de l'ensemble des batchs ont été regroupés et cette solution (appelée solution de lavage 1) a fait, après pesée, l'objet d'une analyse de PCB.

Fig. 78 - Photographie de la cellule de filtration sous pression.

3. Rinçage du gâteau de filtration

Dans la cellule, après filtration, les gâteaux ont fait l'objet d'un rinçage par du dichlorométhane pur. La masse de solvant utilisée a été prise identique à celle du lavage (40 kg). Comme les filtrats, les solutions de rinçage ont ensuite été regroupées, pesées et analysées.

4. Séchage

Les gâteaux de filtration (rincés lors de l'étape précédente) ont été regroupés, pesés humides, séchés en étuve à 40 °C et repesés. Cette double pesée (poids humide et sec) permet de déterminer la quantité de solution de rinçage restée en imprégnation dans le gâteau.

Remarque : la régénération du solvant, qui fait partie intégrante du procédé industriel, s'effectue pour le dichlorométhane par distillation : légèrement chauffée, la solution s'évapore et la condensation des vapeurs permet de récupérer le dichlorométhane pur, alors que les contaminants restent dans le concentrat. Cette étape ne pose aucun problème technique pour ce solvant et n'a donc pas été évaluée ici.

b). Résultats

Le tableau 40 présente l'analyse des PCB du sol lavé obtenu à l'issue des quatre étapes décrites ci-dessus. Il présente une teneur résiduelle en PCB de 60 mg/kg MS. Les teneurs des différents produits du traitement (solutions, sol lavé) pondérées par leurs masses respectives permettent d'établir le bilan de l'opération, présenté tableau 41. Le sol lavé ne contient plus que 7,7 % des PCB initiaux. Dans ce produit, compte tenu de l'humidité résiduelle après rinçage et en attribuant à la solution d'imprégnation la même composition que la solution de rinçage, il est possible d'évaluer à 0,8 % (par rapport au total) la quantité de PCB restant provenant de l'imprégnation. Ces 0,8 % pourraient, le cas échéant, être quasi éliminés par un deuxième rinçage, ce qui permettrait de réduire d'autant la teneur en PCB résiduels du sol lavé.

Congénères PCB	Teneurs sol lavé (µg/kg)
28	70
52	440
101	5 200
118	1 800
138	20 500
153	18 500
180	13 300
Somme	59 810

Tabl. 40 - Teneurs en PCB du sol S8 lavé.

	Somme congénères	Répartition (%)
Solution lavage 1	12 130 µg/l	83,9
Solution rinçage	3 651 µg/l	8,3
Sol lavé	**59 810 µg/kg**	**7,7**
Dont lié à solution imprégnation		0,8
Sol S8 brut recalculé	775 728 µg/kg	100,0

Tabl. 41 - Bilan du lavage par solvant du sol S8.

Nous remarquerons que la teneur en PCB du brut, recalculée lors du bilan (solutions + sol lavé), est supérieure à celle mesurée et présentée dans le rapport précédent (teneur totale de 396 770 µg/kg). Cette nouvelle valeur, recalculée par bilan, à partir d'une plus grande quantité de matériau semble à priori plus fiable. Elle est également compatible avec la deuxième série d'analyses réalisée par INSAVALOR/POLDEN. *La réalisation de bilan complet pour ce type de pollution, très hétérogène, semble être une nécessité pour évaluer correctement les rendements de remédiation.*

5.2.5. Conclusion du lavage de sol S8

Les essais de traitabilité pour un lavage par solvant du sol S8 sont maintenant achevés.

Les différentes analyses réalisées ont, par leur dispersion, confirmé la forte hétérogénéité de répartition des PCB au sein du sol S8, ce qui rend les bilans difficiles.

Deux solvants, la triethylamine (TEA) en solution aqueuse et le dichlorométhane, avaient été sélectionnés sur la base de la bibliographie. Les premiers essais paramétriques ont mis en évidence les moins bonnes performances de la TEA par rapport au dichlorométhane. Elle n'a donc plus été utilisée pour la suite des essais.

Les essais paramétriques ont par ailleurs permis d'affiner les conditions opératoires du lavage.

Ces conditions ont été reproduites pour les essais de production, effectués sur un volume plus important de sol (20 kg). Le sol, au cours de cette opération a fait l'objet d'un traitement en 4 étapes successives (lavage, filtration, rinçage et séchage). Le bilan du traitement permet d'estimer que **près de 92 % des PCB initialement contenus dans le sol S8 ont été éliminés.**

L'échantillon de sol lavé a été transmis à INSAVALOR/POLDEN pour que son écotoxicité soit évaluée.

6. Problématique « produits de traitement du bois » : essais de traitabilité sur le sol S5

6.1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE DE L'ÉCHANTILLON S5

6.1.1. Objectifs de traitement

Le sol S5 est un sol de site de traitement du bois, contaminé par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Dans le cadre du projet ADEME, le BRGM a en charge les protocoles de traitabilité en vue d'une extraction par solvant.

Deux objectifs de traitements ont été fixés par INSAVALOR/POLDEN et correspondent à des seuils de concentrations en polluants dans les sols.

Pour les HAP, ces seuils concernent la somme des teneurs de 16 molécules (naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénantrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, di-benzo(ah)anthracène, benzo(ghi)pérylène, indénopyrène). Ces seuils s'élèvent à :

Paramètres	Objectif 1 mg/kg MS	Objectif 2 mg/kg MS
Somme des 16 HAP	100	20

6.1.2. Préparation de l'échantillon S5

Un fût en plastique contenant environ 20-30 kg de sol S5 a été reçu au BRGM. Ce sol a fait l'objet d'un quartage en sous-échantillons, au moyen d'un diviseur à rifles, jusqu'à obtenir des lots d'environ 1 kg, qui ont été conditionnés en bocaux de verre.

6.2. ESSAIS DE TRAITABILITÉ POUR DES PROCÉDÉS DE LAVAGE CHIMIQUES

Le BRGM a en charge les protocoles de traitabilité en vue d'une extraction par solvant des HAP. Un tel traitement fait partie des procédés chimiques de dépollution et les généralités sur ces derniers, présentées aux cours de l'étude bibliographique, s'appliquent (cf. § 2.3. Essais de traitabilité pour des procédés chimiques et 5.2.1. Rappels et compléments bibliographiques).

6.2.1. Caractérisations complémentaires du sol S5

a) Pourcentage d'humidité dans l'échantillon de sol

L'humidité de l'échantillon est de l'ordre de 8,3 %.

b) Analyse chimique globale

Un sous-échantillon du sol S5 a été analysé afin de déterminer la teneur en HAP. Les 16 HAP retenus ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse (CPG/SM selon le mode opératoire EPA 8270) après avoir été extraits du sol par soxhlet (protocole EPA 3540). La teneur en hydrocarbures totaux (indice hydrocarbures totaux) de cet échantillon a également été analysée.

Le tableau 42 présente les valeurs obtenues ainsi qu'un rappel des teneurs analysées par INSAVALOR/POLDEN.

HAP	Teneurs échantillon BRGM (mg/kg)	Rappel teneurs échantillon POLDEN (mg/kg)
Naphtalène	< 0,5	0,055
Acénaphthylène	3,9	0,494
Acénaphtène	1,3	0,064
Fluorène	1,5	0,355
Phénantrène	4,1	0,510
Anthracène	2,7	0,424
Fluoranthène	10,9	14,777
Pyrène	10,6	0,471
Benzo(a)anthracène	5,2	0,689
Chrysène	6,7	4,206
Benzo(b)fluoranthène	6,3	3,001
Benzo(k)fluoranthène	2,3	1,735
Benzo(a)pyrène	2,7	1,044
Benzo(ghi)pérylène	1,1	0,463
Di-benzo(ah)anthracène	<0,5	0,231
Indénopyrène	1,2	0,768
Somme	**60,5**	**29,285**
Hydrocarbures totaux	63	

Tabl. 42 - Teneur de l'échantillon S5 en HAP (analyse des 16 HAP de la liste EPA).

Les teneurs mesurées par les deux organismes sont sensiblement différentes, avec des valeurs nettement plus élevées pour la mesure BRGM que pour celle de INSAVALOR/POLDEN. Toutefois, le sol prélevé est relativement hétérogène. Il est donc possible qu'il existe une différence entre les lots, malgré les précautions de

quartage, comme les différentes proportions des 16 HAP semblent le confirmer. Les essais batchs ultérieurs tendront à mettre en évidence les mêmes disparités rendant les interprétations parfois délicates.

Néanmoins pour ces deux analyses, la teneur des 16 HAP est inférieure à celle définie dans l'objectif 1 (de 100 mg/kg).

c) Granulométrie

Pour la réalisation de l'analyse granulométrique, une prise d'environ 500 g d'un sous-échantillon brut sec est effectuée.

Ce prélèvement est défloculé, puis lavé sur un tamis de 80 µm. La fraction supérieure à 80 µm est séchée et traitée en voie sèche par tamisage sur tamiseuse vibrante. Les ouvertures des tamis correspondent aux dimensions normalisées telles que spécifiées dans la norme NF ISO 2591-1.

Les résultats de l'analyse complète sont présentés dans le tableau 43 et la figure 79. Ils montrent que l'échantillon contient peu de fines : 19,9 % de sa masse, seulement, sont de granulométrie inférieure à 80 µm. L'échantillon présente un caractère moyennement grenu, avec un d_{80}, diamètre en dessous duquel 80 % de la masse du sol sont passés, proche de 3 mm. Pour comparaison, rappelons que le d_{80} de l'échantillon S4 est seulement de 100 µm.

Compte tenu de cette distribution granulométrique, relativement grenue avec peu de fines, le sol S5 ne devrait pas *a priori* poser de problème lors d'un éventuel traitement faisant appel à des opérations de percolation de solutions ou de filtration.

6.2.2. Essais paramétriques de lavage par solvant

Les essais paramétriques préliminaires ont été entrepris de manière à évaluer l'extraction des HAP du sol S5 par du dichlorométhane. Le TEA a été éliminé suite à son faible pouvoir extractant dans le cas du sol S8 et en raison également de sa plus grande difficulté de manipulation.

Le sol S5 est mis en contact avec le dichlorométhane avec un rapport pondéral solide/liquide de 1/10, dans des réacteurs fermés, agités sur une table à secousse. À l'issue de l'essai, la solution surnageante est prélevée, centrifugée puis analysée.

Les premiers essais « batch » ont été entrepris afin de déterminer une durée de test, qui corresponde à un temps au bout duquel la mise en solution est à l'équilibre. Pour cela, le solide a été mis en contact avec les solvants pendant 2, 6 et 24 h.

Intervalle granulométrique	Masse dans l'intervalle (g)	% dans l'intervalle		Masse cumulée (g)	% cumulés
> à 25 mm	0,00	0,00		438,16	100,00
de 20 à 25 mm	0,00	0,00		438,16	100,00
de 16 à 20 mm	6,38	1,46		438,16	100,00
de 12,5 à 16 mm	13,39	3,06		431,78	98,54
de 10 à 12,5 mm	1,82	0,42		418,39	95,49
de 8 à 10 mm	9,89	2,26		416,57	95,07
de 6,3 à 8 mm	10,59	2,42		406,68	92,82
de 5 à 6,3 mm	12,17	2,78		396,09	90,40
de 4 à 5 mm	14,13	3,22		383,92	87,62
de 3,15 à 4 mm	24,37	5,56		369,79	84,40
de 2,5 à 3,15 mm	30,30	6,92		345,42	78,83
de 2 à 2,5 mm	35,98	8,21		315,12	71,92
de 1,6 à 2 mm	20,88	4,77		279,14	63,71
de 1,25 à 1,6 mm	26,82	6,12		258,26	58,94
de 1 à 1,25 mm	16,92	3,86		231,44	52,82
de 0,8 à 1 mm	19,60	4,47		214,52	48,96
de 630 à 800 µm	18,02	4,11		194,92	44,49
de 500 à 630 µm	16,67	3,80		176,90	40,37
de 400 à 500 µm	13,77	3,14		160,23	36,57
de 315 à 400 µm	13,95	3,18		146,46	33,43
de 250 à 315 µm	11,16	2,55		132,51	30,24
de 200 à 250 µm	5,38	1,23		121,35	27,70
de 160 à 200 µm	9,54	2,18		115,97	26,47
de125 à 160 µm	8,41	1,92		106,43	24,29
de 100 à 125 µm	6,05	1,38		98,02	22,37
de 80 à 100 µm	4,73	1,08		91,97	20,99
< 80 µm	87,24	19,91		87,24	19,91

Tabl. 43 - Analyse granulométrique par tamisage de l'échantillon S5.

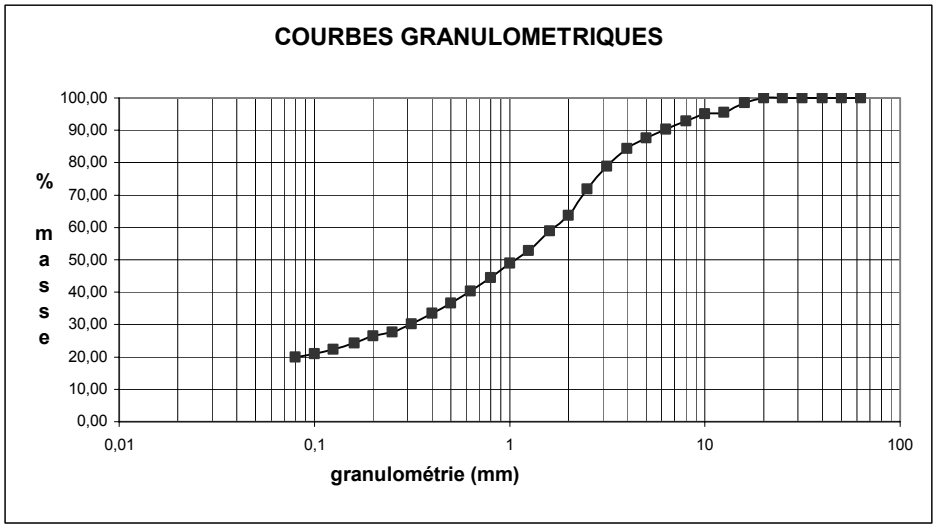


Fig. 79 - Courbe granulométrique de l'échantillon S5.

a) Optimisation du ratio solide/solvant

Le rapport solide/solvant est un paramètre important du procédé puisqu'il conditionne :

- pour les essais « pilote » le volume de solvant qu'il sera nécessaire de mettre en œuvre pour produire les 20 kg de sol lavé ;
- pour une unité industrielle, de volume de réacteur donné, le débit admissible de sol en alimentation pour un temps de lavage fixé.

Trois essais ont donc été entrepris, avec des rapports pondéraux solide/solvant (dichlorométhane) de 2,5/10, 5/10 et 10/10, ce qui correspond à des concentrations en solide de 20 %, 33 % et 50 % respectivement. Pour chaque essai, la masse de sol est identique (55 g, masse humide) et c'est donc la masse de solvant qui est ajustée pour correspondre à la concentration visée. Le temps de mise en contact (et agitation) a été fixé à deux heures.

Les résultats des analyses de concentrations en HAP des solutions obtenues à l'issue de ces essais sont présentés dans le tableau 44. La masse de HAP extrait (masse de la somme des 16 HAP) en fonction du rapport solide/solvant, est reportée en figure 80.

	dif. Rapports			
	rap. 1/10	**rap. 2,5/10**	**rap. 5/10**	**rap. 10/10**
Nom	Conc en µg/kg de soluté	Conc en µg/kg de soluté	Conc en µg/kg de soluté	Conc en µg/kg de soluté
Naphtalène	11.4	216.9	39.6	77.3
Acénaphtylène	103.7	120.7	424.3	772.9
Acénaphtène	8.5	271.2	70.7	103.9
Fluorène	7.1	149.1	56.6	101.4
Phénanthrène	100.9	542.4	452.6	772.9
Anthracène	95.2	111.2	523.3	893.6
Fluoranthène	724.7	1206.7	4667.6	9419.3
Pyrène	611.0	867.8	3536.1	7487.1
Benzo (a) anthracène	412.1	433.9	1343.7	4830.4
Chrysène	625.2	583.0	1273.0	7245.6
Benzo (b) fluoranthène	525.8	583.0	<10	6279.5
Benzo (a) pyrène	213.1	257.6	<10	2415.2
Benzo (k) fluoranthène	227.4	176.3	<10	2656.7
Benzo (ghi) pérylène	213.1	189.8	<10	772.9
Dibenzo (ah) anthracène	< 10	< 10	<10	125.6
Indeno pyrène	142.1	131.5	<10	434.7
Somme	**4026.4**	**5846.2**	**12417.5**	**44388.9**

Tabl. 44 - Teneurs en HAP des solutions à différents rapports solide/solvant.

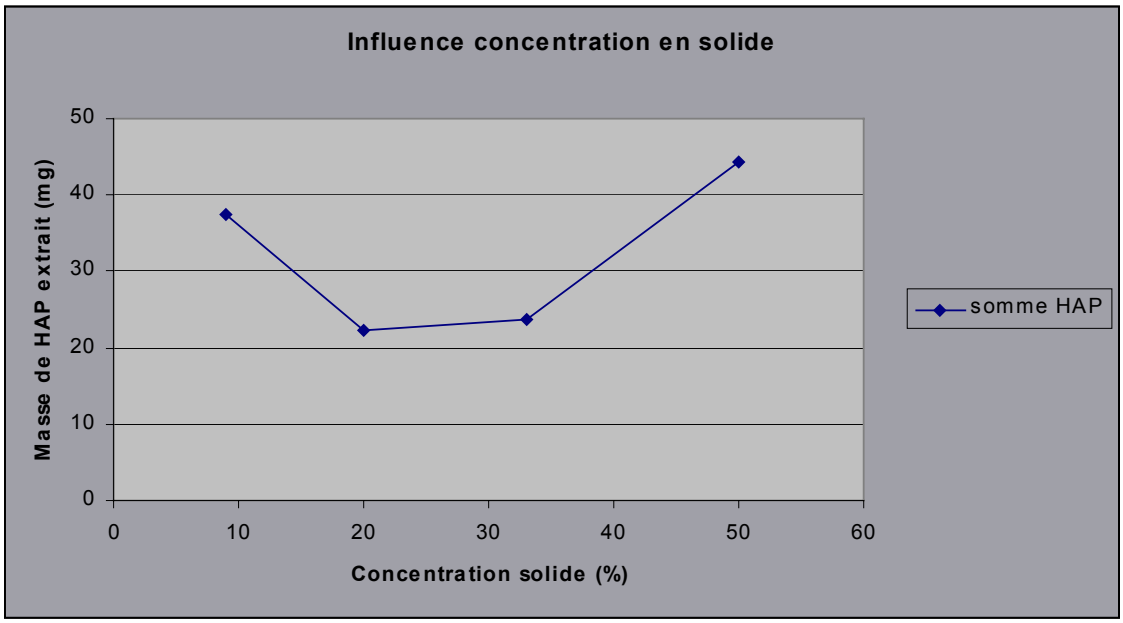


Fig. 80 - Influence du rapport solide/solvant sur la masse de HAP extraite.

Il n'y a pas d'évolution cohérente de la masse extraite d'HAP en fonction du rapport solvant/solide au cours de cette expérience. En effet, c'est pour la concentration solide la plus élevée que l'extraction est la meilleure alors que le risque de saturation du solvant est le plus important ainsi que le risque de diminution de l'efficacité de la mise en contact-agitation.

b) Influence de la cinétique d'extraction

Des essais ont été menés avec des durées distinctes de mise en contact solvant-liquide (2, 6 et 24 h), à rapport pondéral solide/solvant constant (1/10, soit une Cs de 9 %).

Les résultats sont présentés dans le tableau 45 et à la figure 81. Ils montrent là encore une absence de logique dans les résultats obtenus. Les disparités entre les différents résultats se visualisent également sur la proportion relative des différents HAP.

c) Conclusion sur les essais paramétriques en laboratoire

Ces essais paramétriques, qui ont fait appel à des aliquots distincts d'échantillons, ont montré leurs limites en raison d'une relative hétérogénéité des teneurs en HAP (teneur et distribution des HAP) au sein de ces différents aliquots. Le test d'influence de la cinétique pourrait être réalisé sur un seul et unique échantillon de sol avec des prélèvements répartis au cours du temps. Néanmoins, sa représentativité n'en demeurerait pas moins limitée, si l'aliquot sélectionné n'est pas représentatif du matériau à traiter.

En conséquence, le choix des conditions de lavage pour l'obtention d'une grande quantité de matériau pour les essais écotoxicologiques ultérieurs a porté sur une durée de mise en contact de 30 mn entre le solide et le solvant, avec un rapport solide/solvant de 5/10.

	dif. Cinétiques		
	2 h	**6 h**	**24 h**
Nom	Conc en µg/kg de soluté	Conc en µg/kg de soluté	Conc en µg/kg de soluté
Naphtalène	11.4	54.0	23.5
Acénaphtylène	103.7	33.7	111.9
Acénaphtène	8.5	36.4	16.6
Fluorène	7.1	47.2	13.8
Phénanthrène	100.9	117.4	165.7
Anthracène	95.2	242.8	118.8
Fluoranthène	724.7	364.3	870.1
Pyrène	611.0	283.3	704.3
Benzo (a) anthracène	412.1	< 10	414.3
Chrysène	625.2	98.5	607.7
Benzo (b) fluoranthène	525.8	< 10	497.2
Benzo (a) pyrène	213.1	< 10	165.7
Benzo (k) fluoranthène	227.4	< 10	234.8
Benzo (ghi) pérylène	213.1	< 10	99.4
Dibenzo (ah) anthracène	< 10	< 10	< 10
Indeno pyrène	142.1	< 10	88.4
Somme	**4026.4**	**1312.6**	**4137.1**

Tabl. 45 - Essais cinétiques : analyse des 16 HAP (rapport solide/solvant constant), pour les durées 2, 6 et 24 h.

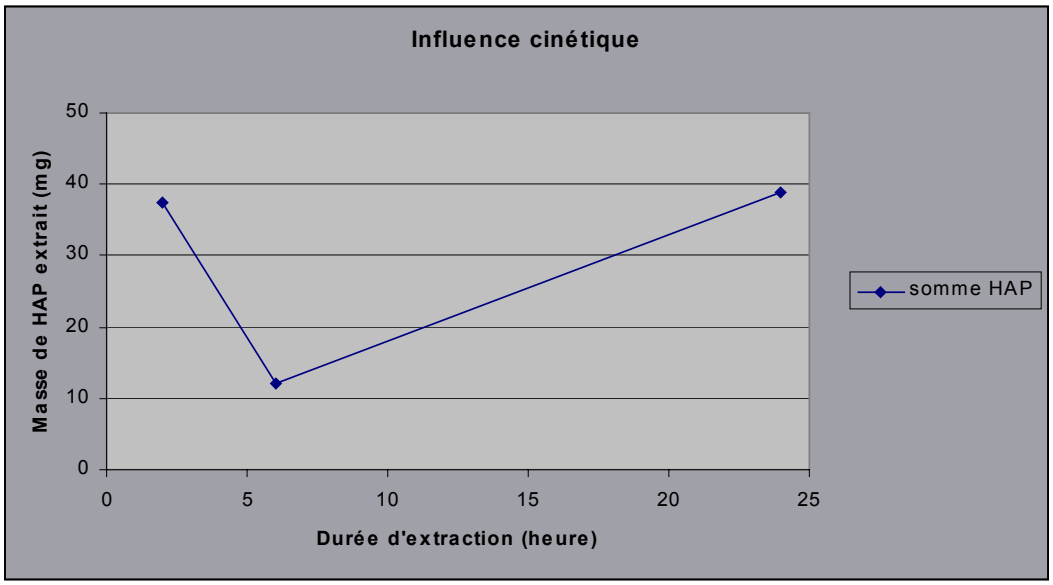


Fig. 81 - Masse de HAP extrait en fonction du temps pour une concentration solide de 9 %.

6.2.3. Production du lot de 20 kg de sol S5 lavé

a) Principe et protocole

L'objectif de l'essai est de produire une masse significative de sol S5. Le lavage a été effectué dans des conditions similaires à celles présentées pour le sol S8, en quatre étapes principales telles que détaillées dans le chapitre « Principe et protocole, page, page 195 » :

- lavage avec du solvant ;
- séparation solide/liquide, par filtration ;
- rinçage du gâteau de filtration ;
- séchage.

Remarque : la régénération du solvant, qui fait partie intégrante du procédé industriel, s'effectue pour le dichlorométhane par distillation : légèrement chauffée, la solution s'évapore et la condensation des vapeurs permet de récupérer le dichlorométhane pur, alors que les contaminants restent dans le concentrat. Cette étape ne pose aucun problème technique pour ce solvant et n'a donc pas été évaluée ici.

b) Résultats

Le tableau 46 présente l'analyse des HAP du sol S5 lavé obtenu à l'issue des quatre étapes. Il présente une teneur résiduelle en HAP de 5,1 mg/kg MS. Les teneurs des différents produits du traitement (solutions, sol lavé) pondérées par leurs masses respectives permettent d'établir le bilan de l'opération, présenté tableau 47.

Nom	Teneur Sol S5 lavé pilote (µg/kg)
Naphtalène	550
Acénaphtylène	< 100
Acénaphtène	215
Fluorène	< 100
Phénanthrène	552
Anthracène	387
Fluoranthène	740
Pyrène	466
Benzo (a) anthracène	290
Chrysène	478
Benzo (b) fluoranthène	561
Benzo (a) pyrène	< 100
Benzo (k) fluoranthène	211
Benzo (ghi) pérylène	240
Dibenzo (ah) anthracène	< 100
Indeno pyrène	210
somme	**5100**

Tabl. 46 - Teneurs en HAP du Sol S5 lavé.

	Somme 16 HAP	Répartition (%)
Solution lavage 1	6 838,3 µg/kg de soluté	65,0
Solution rinçage	1 000,7 µg/kg de soluté	10,5
Sol S5 lavé Dont lié à solution imprégnation	**5 100 µg/kg**	**24,5** 0,8
Sol S5 brut recalculé*	20 798 µg/kg	100,0

* en supposant que seul les HAP ont été solubilisés

Tabl. 47 - Bilan du lavage par solvant du sol S5.

Nous remarquerons que la teneur en HAP du brut, recalculée lors du bilan (solutions + sol lavé), est inférieure à celle mesurée en préambule de cette étude (soit 60 mg/kg MS) et est ainsi plus proche de la valeur donnée par INSAVALOR/POLDEN. Cette nouvelle valeur, recalculée par bilan, à partir d'une plus grande quantité de matériau semble à priori plus fiable. Comme signaler pour le sol S8, la réalisation de bilan complet pour ce type de pollution, très hétérogène, semble être une nécessité pour évaluer correctement les rendements de remédiation.

Le sol lavé contient encore environ un quart des HAP initiaux, mais cette valeur est faible compte tenu que la teneur du produit de départ (valeur reconstituée) est de l'ordre de seulement 20 mg/kg MS (ce qui correspond à l'objectif le plus strict).

6.2.4. Conclusion du lavage de Sol S5

La caractérisation complémentaire du sol S5 nécessaire pour une extraction par solvant a consisté en une analyse granulométrique, une mesure de la teneur en eau et des analyses chimiques (teneurs en 16 HAP).

L'analyse granulométrique indique que l'échantillon est de granulométrie moyenne et contient peu de fines et à ce titre peut aisément faire l'objet d'un lavage de cette nature.

Pour une pollution comme celle du sol S5, les essais paramétriques ont montré quelques limites. En effet, les variations de teneurs observées au cours des essais (selon les modalités choisies, en terme de cinétique d'extraction ou de ratio solvant/solide) étaient moins significatives que les variations de teneurs au sein des différents aliquots pourtant préparés selon une procédure de quartage éprouvée.

Les essais de production, effectués sur un volume plus important de sol ont consisté en un traitement en 4 étapes successives (lavage, filtration, rinçage et séchage). Le bilan du traitement permet d'estimer que près de 75 % des HAP initialement contenus dans le sol S5 ont été éliminés par ce lavage au solvant, permettant d'atteindre l'objectif le plus strict en terme de teneur.

7. Références bibliographiques

CF Systems organics extraction process New Bedford Harbor, MA, Application analysis report, EPA/540/A5-90/002, 1990.

Ahmann D., Roberts A.L., Krumholz L.R., Morel M.M. (1994) - Microbe grows by reducing arsenic. *Nature*, vol. **371**, p. 750.

Allen H.E., Chen P.H. (1993) - Remediation of metal contaminated soil by EDTA incorporating electrochemical recovery of metal and EDTA. *Environmental Progress*, vol. **12** (4), p. 284-293.

Alloway B. J. (1990) - Soil processes and the behaviour of metals. *In « Heavy metals in soils »,* Ed. B.J. Alloway, published by Blackie Academic & Professionnal, UK

Anderson R., Rasor E., Van Ryn F. (1999) - Particle size separation via soil washing to obtain volume reduction. *Journal of Hazardous Materials*, vol. **66**, p. 89-98.

Andreae M.O. (1985) - Organoarsenic compounds in the environment. In Organometallic Compounds in the Environment (P.J. Craig ed.), p. 198-228, Longmans.

Barbier J. (2000) - Réhabilitation de sites miniers et physico-chimie de l'arsenic - Actes du Séminaire de la Société de l'Industrie Minérale, Narbonne, 28-29 septembre 2000 (sous presse).

Barbier J. (1979) - Images géochimiques du socle hercynien français. *Bull. BRGM sect. II*, n° 2-3, p. 175-194.

Bartlett R.W. (1993) - Soil decontamination by percolation leaching. Extraction and processing for the treatment and minimization of wastes, Hager J. ed., p. 411-424.

Bhumbla D.K., Keefer R.F. (1994) - Arsenic mobilization and bioavailability in soils. *In* « Arsenic in the Environment, Part I : Cycling and chatracterization ». Eds J.O. Nriagu (John Wiley & sons, Inc.), p. 51-82.

Bovendeur J., Visser B., Childs G. (1991) - The fingerprint method, a practical tool in linking characterisation and treatment of polluted dredged material. *Proceed. Cats Congress on Characterisation and Treatment of Contaminated Dredged Material,* p. 5-16.

Bovendeur J., Mozley R. (1993) - Characterisation and treatment of polluted material. Environmental application of mineral processing technology. *Proceed. XVIII Int. Mineral Processing Congress*, Sydney 23-28 May 1993, p. 1267-1270.

Bowell R.J., Morley N.H., Din V.K. (1994) - Arsenic speciation in soil porewaters from Ashanti Mine, Ghana. *Applied Geochemistry*, vol. **9**, p. 15-22.

Bright D.A., Dodd M., Reimer K.J. (1996) - Arsenic in subArtic lakes influenced by gold mine effluent: the occurence of organoarsenicals and « hidden » arsenic. *The Science of the Total Environment,* vol. **180**, p. 165-182.

Brookins D.G. (1988) - Eh-pH diagramms for geochemistry, Springer Verlag, Berlin, 176 p.

Bruell R., Nikolaidis N.P., Long R. (1999) - Evaluation od remedial alternatives of lead from shooting range soil. *Environmental Engineering Science*, vol. **16**, n° 5, p. 403-414.

Bruschi M. (1994) - Octaheme cytochromes from Sulfate Reducing Bacteria in Inorganic Microbial Sulfur Metabolisms, a volume of Methods in Enzymology. John N. Abelson and Melvin I. Simo, Editors-In-Chief, (edited by H. D. Peck and J. Le Gall), vol. **243**, p. 140-155

Bruschi M., Bertrand P., More C., Leroy G., Bonicel J., Haladjian J., Chottard G., Pollock W.B.R., Voordouw G. (1992) - Biochemical and Spectroscopic characterization of the high molecular weight cytochrome c from *Desulfovibrio vulgaris Hildenborough* expressed in *Desulfovibrio desulfuricans* G200. *Biochemistry*, vol. **31**, p. 3281-3288.

Budd K., Casey J.R., Mac Arthur J.D. (1986) - Arsenite toxicity and arsenite tolerance in the cyanobacterium *Synechococcus leopoliensis*. *Canadian Journal of Botany*, vol. **64**, p. 2433-2440.

Burton Jr G.A. (1987) - Occurrence of bacterial resistance to arsEnite, copper, and selenite in adverse habitats. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. **39**, p. 990-997.

Cerchar (1999) - Application des techniques de préparation des charbons au lavage des sols imprégnés d'hydrocarbures (lavage des sols contaminés). Rapport final EUR 18232, Office des publications officielles des Communautés Européennes, ISBN 92-828-5540-6, 156 p.

Chauzy J. *et al.* (1999) - Traitement des sols pollués par le chrome : mise en œuvre d'un nouveau procédé par extraction chimique. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, n° 220, p. 60-64.

Chen T. (1994) - Arsenate adsorption in soil and its mechanism. *China Environ. Sci.*, vol. **5**, n° 1, p. 85-91.

Chilvers D.C., Peterson P.J. (1987) - Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment. Eds. Hutchinson T. C. and Meena K. M., John Wiley, New-York.

Clifford S.R. (1993) - Removal of organic contamination from Buffalo River sediment by froth flotation. *Minerals and Metallurgical Processing*, november, p. 195-199.

Cox C.D., Ghosh (1994) - Surface complexation of methylated arsenates by hydrous oxides. *Water Res.*, vol. **28**, n° 5, p. 1181-1188.

Coleman M.L., Hedrick D.B., Lovley D.R., White D.C., Pye K. (1993) - Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria. *Nature*, vol. **361**, p. 436-438

Conil P., Clozel B. (1999) - Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé. Une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. *Cahier du club CRIN. Spéciation des métaux dans les sols* - Edition ECRIN et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, p. 41-56.

Clozel B., Legendre (1995) - Caractérisation minéralogique et cristallochimique de vitrifiats. Actes du congrès international sur les procédés de solidification et stabilisation des déchets. Nancy – France. 28 nov. - 1er dec 1995, p. 53-57.

Cornu S., Clozel B. (2000) - Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels : analyse critique. Etude et Gestion des Sols 7 (3), p. 179-189.

Cotter-Howells J., Champness P., Charnock J., Patrick R. (1994) - Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *J Soil. Science,* vol. **45**, p. 393-402.

Cotter-Howells J., Caporn S. (1996) - Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry*, vol. **11**, p. 335-342.

Darland J.E., Inskeep W.P. (1997) - Effects of pH and Phosphate Competition on the Transport of Arsenic. *J. Environ. Quality*, vol. **26**, p. 1133-1139.

Das A. *et al.* (1995) - Metal speciation in solid matrices. *Talanta*, vol. **42**, p. 1007-1030.

Daus B., Weiss H., Wennrich R. (1998) - Arsenic speciation in iron hydroxyde precipitates. *Talanta*, vol. **46**, p. 867-873.

Davenport J.R., Peryea F.C. (1991) - Phosphate Fertilizers Influence Leaching of Lead and Arsenic in a Soil Contaminated with Lead Arsenate. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. **57/58**, p 101-110.

Davidson C. *et al.* (1999) - Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. **363**, p. 446-451.

Davis A., Ruby M.V., Bloom M., Schoof R., Freeman G., Bergstrom P.D. (1996) - Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environ. Sci. Technol.*, vol. **30**, n° 2, p. 392-399.

De Vegt A.L. (1996) - Elimination des composés sulfurés et des métaux lourds à l'aide de biotechnologies. Bull. de Biominet, n° 834, p. 3-4.

Dinsdale B.E., Belin D.D., Altringer P.B. (1992) - Biological arsenic removal from mining and milling waters by anaerobic sulfate-reducing bacteria. *Environmental Issues and Waste management in Energy and Mineral Production*, Singhal *et al.* (eds), p. 1389-1400. Balkema, Rotterdam.

Doran M.D., Anderson M.A. (1980) - Disposal of Lake Sediments Containing Arsenic. Third Annual Madison Conference of Applied Research & Practice on Municipal & Industrial Waste September 10-12, 1980, p. 429-440.

Dowdle P.R., Laverman A.M., Oremland R.S. (1996) - Bacterial dissimilatory reduction of arsenic(V) to arsenic(III) in anoxic sediments. *Applied Environmental Microbiology*, vol. **62**, p. 1664-1669.

Dupuy-Kedziorek (1997) - Mobilité naturelle et provoquée de polluants métalliques dans les sols et les sédiments. Thèse de l'Université de Limoges. 126 p.

Elliott H.A., Shastri N.L. (1999) - Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. **110**, p. 335-346.

Elfving D.C., Wilson K.R., Ebel J.G. Jr, Manzell K.L., Gutenmann W.H., Lisk D.J. (1994) - Migration of lead and arsenic in old orchard soils in the Georgian Bay region of Ontario. *Chemosphere*, vol. **29**, n° 2, p. 407-413.

Frost R.R., Griffin R.A. (1977) - Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachates by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, vol. **41**, p. 53-57.

Ghestem J.P. (1997) - Extraction par l'EDTA de métaux traces de sols pollués ; application à l'étude de la faisabilité d'une spéciation de ces métaux. Thèse de l'Université Paris XII, 157 p.

Goldberg S., Glaubig R.A. (1988) - Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, vol. **52**, p. 1297-1300.

Griffin R.A., Frost R.R., Au A.K., Robinson G.D., Shimp N.F. (1977) - Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. Part 2 : Heavy metal adsorption. Illinois State Geological Survey, 79 p.

Griffin R.A., Sack W.A., Roy W.R., Ainsworth C.C., Krapac I.G. (1986) - Batch Type 24-h Distribution Ratio for Contaminant Adsorption by Soil Materials. Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal, Sixth Volume. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 390-408.

Gupta M. and Suidan T. (1995) - Development of a sulfate-reducing bioprocess to remove heavy metals from contaminated water and soil. *In* "Bioremediation of hazardous wastes. Research, Development and Field Evaluations". Rap. EPA/540/5-95/532, p. 71-72.

Guyard Ch. (1999) - Dépollution des sols : une palette de procédés pour des cas toujours particuliers. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, n° 220, p. 37-49.

Hankel D., Rosenstock F., Biehler G. (1992) - The effect of attrition in the Lurgi-Deconterra process for decontamination of soil. *Aufbereitungs Technik*, **33**, n° 5, p. 257-265.

Hiroki M. (1993) - Effect of arsenic pollution on soil microbial population. *Soil Science and Plant Nutrition*, vol. **39**, p. 227-235.

Holm T.R., Anderson M.A., Stanford R.R., Iverson D.G. (1980) - The influence of adsorption on the rates of microbial degradation of arsenic species in sediments. *Limnol. Oceanogr.*, vol. **25**, p. 23-30.

Hong P.K.A., Li C., Banerji S.K., Regmi T. (1999) - Extraction, recovery, and biostability of EDTA for remediation of heavy metal-contaminated soil. *Journal of Soil Contamination*, vol. **8** (1) p. 81-103.

Ildefonse P., Juillot F., Morin G., Calas G., Buatier M., Benedetti M., Dumat C., Chevallier P. , Populus P. (1999) - Approche intégrée de la spéciation des métaux dans les sols, dans Club CRIN Environnement - Spéciation des métaux. Les cahiers des Clubs CRIN. Ed. ECRIN et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, p. 179-214.

Ilyaletdinov A.N., Enker P.B., Loginova L.V. (1977) - Role of sulfate-reducing bacteria in the precipitation of copper. *Mikrobiologiya*, vol. **46**, n °81, p. 113-117.

Jezequel P. (1990) - Méthodes actuelles de séparation de phases minérales en laboratoire. *Manuels et Méthodes*, n° 21, Ed. BRGM, 134 p.

Ji G., Silver S. (1992) - Reduction of arsenate to arsénite by the ArsC protein of the arsenic resistance operon of *Staphylococcus aureus* plasmid pl258. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. **89**, p. 9474-9478.

Johnston S.E., Barnard W.M.(1979) - Comparative effectiveness of fourtheen solutions for extracting arsenic from four western New York soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, vol. **43**, p. 304-308.

Juillot F. (1998) - Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Thèse Univ. Paris VII, 229 p.

Juillot F., Ildefonse P., Morin G., Calas G. , De Kersabiec A.M., Benedetti M. (1999) - Remobilisation of arsenic from buried wastes in an industrial site : mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*, vol. **14**, p. 1031-1048.

Kedsiorek M., Dupuy A., Bourg A.C.M., Compère F. (1998) - Leaching of Cd and Pb from polluted soil during the percolation of EDTA : Laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step. *Environmental Science and Technology,* **32** (11), p. 1609-1614.

Khodadoust A.P., Suidan M.T., Acheson C.M., Brenner R.C. (1999) - Remediation of soils contaminated with wood preserving wastes : crosscurrent and countercurrent solvent washing. *Journal of Hazardous Materials*, vol. **64**, p. 167-179.

Kuhlman M.I., Greenfield T.M. (1999) - Simplified soil washing processes for a variety of soils. *Journal of Hazardous Materials*, vol. **66**, p. 31-45.

Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. (1997) - Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* vol. **31**, p. 2745-2753.

Laverman A.M., Blum J.S., Schaeffer J.K., Philips E.J.P., Lovley D.R., Oremland R.S. (1995) - Growth of strain SES-3 with arsenate and other diverse electron acceptors. *Applied Environmental Microbiology*, vol. **61**, p.3556-3561.

Leblanc M., Achard B., Ben Othman D., Luck J. M. (1996) - Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied geochemistry*, vol. **11**, p. 541-554.

Livesey N. T., Huang P. M. (1981) - Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties. *Soil Sci.*, vol. **131**, p. 88-94.

Lo I.M.C., Yang X.Y. (1999) - EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water, Air and Soil Pollution*, vol. **109**, p. 219-236.

Lojou E., Bianco P., Bruschi M. (1998a) - Kinetic studies on the electron transfer between various c-type cytochromes and iron (III) using a voltammetric approach. *Electrochemica Acta*, vol. **43**, p. 2005-2013.

Lojou E., Bianco P., Bruschi M. (1998b) - Kinetic studies on the electron transfer between bacterial multihemic c-type cytochromes and metal oxides. *J. electroanalytical chemistry*, vol. **452**, p. 167-177.

Lovley D.R., Phillips E.J.P., Gorby Y.A., Landa E.R. (1991) - Microbial reduction of uranium. *Nature*, vol. **350**, p. 413-416.

Lovley D.R., Phillips E.J.P. (1992) - Reduction of uranium by Desulfovibrio desulfuricans. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. **58**, p. 850-856.

Lovley D.R., Giovannoni S.J., White D.C., Champine J.E., Phillips E.J.P., Gorby Y.A., Goodwin S. (1993) - Geobacter metallireductens gen. sp. nov., a microorganism capable of coupling the complete oxidation of organic compounds to the reduction of iron and other metals. *Arch. Microbiol.*, vol. **159**, p. 336-344.

Loyaux-Lawniczak S. (1999) - Mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols : diagnostic de la pollution d'une friche industrielle et réactivité des ions chromates vis-à-vis du fer divalent. Thèse de l'Université Nancy 1, 159 p.

McGeehan S.L. (1996) - Arsenic sorption and redox reactions: Relevance to transport and remediation. J.-Environ. Sci. Health, part A Environ. Sci. Eng.-Toxic Hazard Subst. Control, vol. **A31**, n° 9, p. 2319-2336.

Ma L.Q., Choate A.L., Rao G.N. (1997) - Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* vol. **26**, p. 801-807.

Machemer S.D., Reynolds J.S., Laudon L.S., Wildeman T.R. (1993) - Balance of S in a constructed wetland built to treat acid mine drainage, Idaho Springs, Colorado, U.S.A. *Applied Geochemistry*, vol. **8**, p. 587-603.

Macy J.M., Nunan K., Hagen K.D., Dixon D.R., Harbour P.F., Cahill M., Sly L.I. (1996) - *Chrysiogenes arsenatis*, gen nov., sp. nov., a new arsenate-respiring bacterium isolated from gold mine wastewater. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, vol. **46**, p. 1153-1157.

Maeda S. (1994) - Biotransformation of arsenic in the freshwater environment. *In* Nriagu (ed.), Arsenic in the Environment, John Wiley & Sons, New York, p. 155-187.

Mahé – Le Carlier C. (1997) - Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse INPL Nancy, 337 p.

Mann M.J. (1999) - Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, vol. **66**, n° 1-2, p. 119-136.

Manning B.A., Goldberg S. (1997) - Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.*, vol. **31**, p. 2005-2011.

Marin A.R., Masscheleyn P.H., Patrick Jr W.H. (1993) - Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice. *Plant and Soil*, vol. **152**, p. 245-253.

Martin J.M.*et al.* (1987) - Sequential extraction techniques : promises and problems. *Marine Chemistry*, vol. **22**, **p.** 313-341.

Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick Jr. W.H. (1991) - Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol*., vol. **25**, p. 1414-1419.

Mazza J., Jacobson P. (1993) - Treatability of PCBs and PAHs in dredged riverbed sediments adjacent to an aluminium manufacturing facility. *Extraction and processing for the treatment and minimization of wastes,* Hager J. ed., p. 499-508.

Moreno F., Ferreira Da Silva E., Candida Gil M., Cardoso Fonseca E. (1999) - Evolution des teneurs en As dans un drainage à l'aval d'une ancienne exploitation minière (mine du Pintor, Portugal). *Chron. Rech. Minière*, n° 534, p. 47-58.

Morin G., Juillot F., Lecocq D., Calas G., Ildefonse P. (2000) - Cristallochimie de l'arsenic et mesures directes de sa spéciation dans les environnements de surface - à paraître dans Actes du Séminaire de la Société de l'Industrie Minérale, Narbonne, 28-29 septembre 2000 (sous presse).

Morin G. *et al.* (1999) - XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings : Importance of adsorption processes. *American Mineralogist*, vol. **84**, p. 420-434.

Neesse Th. (1990) - Wet processing of contaminated soils. *Aufbereitungs technik*, n° 31, p. 563-569.

Neesse Th., Feil A. (1993) - The decontamination characteristic of polluted soils for assessment of suitability for treatment of former industrial sites. *Aufbereitungs technik*, n° 34, p. 27-35.

Neesse Th., Grohs H. (1991) - Solid/liquid separation for waste management in soil washing plants. *Aufbereitungs technik*, n° 32, p. 294-302.

Newman D.K., Ahmann D., Morel F.M.M. (1998) - A brief review of microbial arsenate respiration. *Geomicrobiology*, vol. **15**, p. 255-268.

Nowack B., Lutzenkirchen J., Behra P., Sigg L. (1996) - Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onton oxides. Environmental Science and Technology, vol. **30** (7), p. 2397-2405.

Norsdtrom D.K., Parks G.A. (1987) - Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4.2H_2O$: Discussion. *Amer. Min.*, vol. **72**, p. 849-851.

Nriagu J.O. (1994) - Arsenic in the Environment. John Wiley & Sons, New York, 430 p.

O'Neill P. (1990) - Arsenic. *In* : Heavy metals in soils. Ed. B. J. Alloway. John Wiley & Sons, New-York, p. 83-99.

Oden K.L., Gladysheva T. B., Rosen B.P. (1994) - Arsenate reduction mediated by the plasmid-encoded ArsC protein is coupled to glutathione. *Molecular Microbiology*, **12**, p. 301-306.

Onken B.M., Hossner L.R. (1995) - Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. *J. Environ. Qual.*, vol. **24**, p. 373-381.

Oremland R.S., Switzer Blum J., Culbertson C.W., Visscher P.T., Miller L.G., Dowdle P., Strohmaier F.E. (1994) - Isolation, growth, and metabolism of an obligatory anaerobic selenate-respiring bacterium, strain SES-3. *Applied Environmental Microbiology*, vol. **60**, p. 3011-3019.

Oscarsin D.W., Huanh P.M., Liaw W.K. (1980) - The Oxidation of Arsenite by Aquatic Sediments. *Journal of Environmental Quality*, vol. **9**, n° 4, p. 700-703.

Oscarsin D.W., Huanh P.M., Defosse C., Herbillon A. (1981) - Oxidative Power of Mn(IV) and Fe(III) Oxides with Respect to As(III) in Terrestrial and Aquatic Environments. *Nature*, vol. **291**, n° 5810, p. 50-51.

Otte M.L., Kearns C.C., Doyle M.O. (1995) - Accumulation of arsenic and zinc in the rhizosphere of wetland plants. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. **55**, n° 1, p. 154-161.

Pacheco S.V., Miranda R., Cervantes C. (1995) - Inorganic-ion resistance by bacteria isolated from a Mexico City freeway. *Antonie van Leeuwenhoek,* vol. **67**, p. 333-337.

Papassiopi N., Tambouris S., Kontopoulos A. (1999) - Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water, air and soil pollution*, n° 1-4, 109, p. 1-15.

Pacyna J.M., Nriagu J.O. (1988) - Chromium in the natural and human environments ; eds Nriagu J.O, Nieboer E. Advances in Environmental Science and technology 20 ; Wileys and Sons, New York.

Peryea F. J. (1991) - Phosphate-induced release of arsenic from soils contaminated with lead arsenate. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, vol. **55**, p. 1301-1306.

Peryea F.J., Kammereck R. (1997) - Phosphate-enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil. *Water Air Soil Pollution*, vol. **93**, n° 1-4, p. 243-254.

Pierce M.L., Moore C.B. (1980) - Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, vol. **14**, p. 214-216.

Peters R.W. (1999) - Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, vol. **66**, n° 1-2, p. 151-210.

Pfenning N.F., Widdel F., Trüper H.G. (1981) - The dissimulatory sulphate–reducing bacteria. In *"The Prokaryotes"*, Starr M.P., Stolp H., Trüper H.G., Balows A. and Schlegel H.G. (Eds.), vol. **1**, p. 926-940.

Roane T.M., Kellogg S.T. (1996) - Characterization of bacterial communities in heavy metal contaminated soils. *Canadian Journal of Microbiology*, vol. **42**, p. 593-603.

Rosen B.P. (1990) - The plasmid-encoded arsenical resistance pump:an anion-translocating ATPase. *Research in Microbiology*, vol. **141**, p. 336-341.

Savage K.S, Tingle T.N, O'Day P.A., Waychunas G.A., Bird D.K. (DATE ? ? ?) - Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Motehr Lode Gold District, tuolumne County, California. *Applied Geochemistry,* vol. **15**, p. 1219-1244.

Sehlin H. M., Lindstrom E. B. (1992) - Oxidation and reduction of arsenic by *Sulfolobus acidocaldarius* strain BC. *FEMS Microbiology Letters*, vol. **93**, p. 87-92.

Silver S., Ji G., Broer S., Dey S., Rosen B.P. (1993) - Orphan enzyme or patriarch of a new tribe : the arsenic resistance ATPase of bacterial plasmids. *Molecular Microbiology*, vol. **8**, p. 637-642.

Smith E., Naidu R., Alston A.M. (1998) - Arsenic in the soil environment : a review. *Advances in Agronomy*, vol. **64**, p. 149-195.

Stover R.C., Sommers L.E., Silviera D.J. (1976) - Evaluation of metals in wastewater sludge. *Journal water Pollution Control Federation*, vol. **48** (9), p. 2165-2175.

Switzer Blum J., Burns Bindi A., Buzzelli J., Stolz J.F., Oremland R.S. (1998) - *Bacillus arsenicoselenatis*, sp. nov., and *Bacillus selenitireducens*, sp. nov. : two haloalkaliphiles from Mono Lake, California that respire oxyanions of selenium and arsenic. *Arch. Microbiol.*, vol. **171**, p. 19-30.

Takamatsu T., Nakata R., Yoshida T., Kawashima M. (1985a) - Depth Profiles of Dimethylarsinate, Monomethylarsinate, and Inorganic Arsenic in Sediment from Lake Biwa. *Japanese Journal of Limnology*, vol. **46**, n° 2, p. 93-99.

Takamatsu T., Kawashima M, Matsushita R., Koyama M. (1985b) - General Distribution Profiles of Thirty-six Elements in Sediments and Manganese Concretions of Lake Biwa. *Japanese Journal of Limnology*, vol. **46**, n° 2, p. 115-127.

Tamaki S., Frankenberger W.T. (1992) - Environmental biochemistry of arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. **124**, p. 79-110.

Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979) - Sequencial extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, vol. **51**, (7), p. 844-851.

Thanabalasinam P., Pickering W.F. (1986) - Arsenic Sorption by Humic Acids. *Environmental Pollution (Series B)*, vol. **12**, (3), p. 233-246.

Thöming J., Calmano W. (1998) - Applicability of single and sequential extractions for assessing the potential mobility of heavy metals in contaminated soils. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26** (6), p. 338-343.

Turpeinen R., Pantsar-Kallio M., Haggblom M., Kairesalo T. (1999) - Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil. *The Science of the Total Environnement*, vol. **236**, p. 173-180.

Ure A.M. *et al.* (1995) - Single and sequential extraction shemes for trace metal speciation in soil and sediment. I*n*: Quality assurance for environmental analysis. Method evaluation within the measurments and testing programme (BCR). Quevauviller P. *et al.*, Elsevier, vol. **17**, p. 505-523.

US E.P.A. (1997) - Recent developments for in-situ treatment of metal contaminated soils. Report, contract number 68-W5-0055, 48 p.

Veglia P., Benaisnou B., Sahut C., Berthelin J. (1997) - Procédé de dépollution de sols et de déchets contenant des oxydes de fer et des métaux lourds. Brevet EP 0 755 730 A1.

Voordouw G., Pollock W.B.R., Bruschi M., Guerlesquin F., Rapp-Giles B., Wall J.D. (1990) - Functionnal expression of Desulfovibrio vulgaris Hildenborough cytochrome c3 in Desulfovibrio desulfuricans G 200 following conjugational gene transfer from *Escherichia coli. J. Bacterial.*, vol. **172**, p. 6122-6126.

Wakao N., Kumagai H., Haga H., Yasuda T., Hattori T. (1995) - Analysis of arsenic-tolerant bacterial populations in a paddy field soil according to rates of development on solid media. *Journal of General and Applied Microbiology*, vol. **41**, p. 437-448.

Waterson J.R. (1985) - A procedure for estimating Bacillus cereus spores in soil and stream sediment samples - a potential exploration technique. *J. Geochem. Explor.*, vol. **23**, p. 243-252.

Williford C.W., Li Z., Wang Z., Bricka R.M. (1999) - Vertical column hydroclassification of metal-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, vol. **66**, n° 1-2, p. 15-30.

Widdel F., Pfenning N.F. (1977) - A new anaerobic strain, acetate-oxidizing, sulfate-reducing bacterium, *Desulfotomaculum Acetoxidans. Arch. Microbiol.*, vol. **112**, p. 119-122.

Xu H., Allard B., Grimwall A. (1991) - Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water Air Soil Pollut.*, vol. **57**, p. 269-278.

Yan-Chu H. (1994) - Arsenic distribution in soils. In: "Arsenic in the Environment, Part I : Cycling and chatracterization". Eds J.O. Nriagu (John Wiley & sons, Inc.), p. 17-49.

ANNEXE 1

Les métaux lourds, plomb, zinc et cadmium dans les sols : géochimie, localisation et mobilité

1. LE PLOMB DANS LES SOLS

1.1. Géochimie du plomb

Le principal minerai de plomb utilisé par l'industrie est un sulfure, la galène (PbS), qui peut contenir jusqu'à 87 % de métal. D'autres minerais tels que la cérusite ($PbCO_3$), l'anglésite ($PbSO_4$), la boulangérite ($Pb_5Sb_4S_{11}$), la jamesonite ($Pb_4Fe\ Sb_6S_{11}$), sont d'un usage moins courant.

La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre est de l'ordre de 13 à 16 $mg.kg^{-1}$. Dans les minéraux silicatés, il se substitue par isomorphie au strontium, au baryum et surtout au potassium des réseaux, mais on le trouve aussi, à concentration plus élevée (30 $mg.kg^{-1}$), dans les roches schisteuses à accumulation organique.

En raison du caractère ubiquiste et ancien de la contamination des terres émergées par le plomb issu de retombées atmosphériques, il est difficile de fixer avec certitude une valeur moyenne de la richesse en plomb des sols ne traduisant que le fond géochimique. On s'accorde cependant pour admettre que les sols non perturbés par des apports anthropiques contiennent de 10 à 30 $mg.kg^{-1}$ MS (moyenne 15 $mg.kg^{-1}$), alors que ceux affectés par la contamination diffuse en zones éloignées des centres urbains ou industriels en renferment de 30 à 100 $mg.kg^{-1}$ MS et que des valeurs supérieures à 110 $mg.kg^{-1}$ MS traduisent l'existence d'une source émettrice à proximité. On notera à cet égard que de nombreux sols qui ont porté des cultures de vigne, d'arbres fruitiers ou de plantes horticoles, anciennement traités par des pesticides à base de plomb (arséniates, …), renferment en général des teneurs excédant 120 $mg.kg^{-1}$ MS, des valeurs de près de 900 $mg.kg^{-1}$ MS étant même citées pour de très vieux vergers.

1.2. Localisation du plomb

La solubilité de Pb dans le sol est régulée par celle de $Pb(OH)_2$, jusqu'à pH 6,6, par celle de différents phosphates au voisinage de la neutralité et par celle de $PbCO_3$ dans les sols calcaires. La concentration du métal dans la solution du sol est extrêmement faible, comprise entre 10^{-8} M et 10^{-9} M. Les ions Pb^{2+} et $Pb(OH)^+$ prédominent en milieu acide à neutre et sont progressivement remplacés dans la solution par $Pb(OH)_2^0$, $Pb(OH)_3^-$ et $Pb(OH)_4^{2-}$ quand le pH augmente. L'argile et surtout la matière organique représentent les phases d'adsorption dominantes ; par contre, la contribution des oxydes de fer et de manganèse dans le processus de rétention est controversée.

1.3. Mobilité du plomb

Le plomb est l'un des micro-polluants métalliques le moins mobile du sol. On considère, par exemple, que dans la gamme de pH allant de 5 à 9 et à concentration totale molaire identique de métal, Pb est 100 fois moins mobile que Cd.

La grande affinité de la matière organique vis-à-vis de Pb explique l'accumulation préférentielle de ce dernier dans l'horizon de surface des sols. Cette accumulation intéresse au premier chef le plomb d'origine anthropique : c'est ainsi que le rapport de la concentration du métal dans l'horizon 0-15 cm à sa concentration dans l'horizon 30-45 peut varier de 4 à 20 dans les sols soumis à des retombées atmosphériques importantes alors qu'il est compris entre 1,2 et 2,0 dans les zones éloignées de toute source contaminante notable. Il a été pourtant quelquefois observé, notamment lors de l'application de fortes quantités de boues, un déplacement du métal au-delà de la couche travaillée, ce qui traduit une probabilité non nulle de mobilité attribuable à la production de complexes organo-métalliques solubles ou, plus vraisemblablement, à un processus d'entraînement particulaire.

2. LE ZINC DANS LES SOLS

2.1. Géochimie du zinc

Le zinc est distribué assez uniformément dans les roches magmatiques (40 à 120 $mg.kg^{-1}$). Sa concentration est un peu plus élevée (80 à 120 $mg.kg^{-1}$) dans les sédiments argileux et les schistes, alors qu'elle est plus faible (10 à 30 $mg.kg^{-1}$) dans les roches-mères sableuses. Le zinc existe principalement sous forme de sulfure (blende ZnS) et peut se substituer au magnésium dans les silicates.

Les minéraux d'où est extrait le zinc sont principalement la blende et accessoirement des oxydes, la smithsonite ($ZnCO_3$), l'hémimorphite $Zn_4[(OH)_2Si_2O_7]H_2O$ et l'hydrozincite $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$.

2.2. Localisation du zinc

La solubilisation de Zn à partir des minéraux produit Zn^{2+}, principalement dans les environnements acides et oxydants. En outre, Zn est facilement adsorbé sur les composants minéraux et organiques, ce qui conduit à une accumulation dans les horizons de surface de la plupart des sols. La balance de Zn dans les sols de différents écosystèmes montre que les entrées atmosphériques du métal dépassent les sorties par lessivage et production de biomasse.

2.3. Mobilité du zinc

La forme la plus courante et mobile de Zn est Zn^{2+} bien que d'autres formes ioniques puissent exister dans les sols. Les argiles, les hydroxydes de Fe et Al ainsi que la matière organique peuvent piéger fortement le Zn. L'apport de boues de stations d'épuration modifie la distribution de Zn dans le sol en augmentant les formes solubles et échangeables. Zn est considéré comme assez facilement soluble, comparé aux autres métaux en traces dans les sols. Il est très mobile et disponible dans les sols légers acides.

Il faut limiter des pH<6 dans les sols pour limiter la mobilité du métal.

3. LE CADMIUM DANS LES SOLS

3.1. Géochimie du cadmium

Le cadmium utilisé par l'industrie est un sous-produit du raffinage du zinc, car il n'existe pas à proprement parler de minerai spécifiquement extrait pour la production de Cd sauf, peut-être, la greenockite (CdS) que l'on trouve par exemple à Pierrefitte dans les Hautes-Pyrénées. Il est obtenu à l'état pur, généralement par électrolyse, à l'occasion du traitement des sulfures de zinc (sphalérite principalement) qui, en fonction de leur origine, peuvent contenir de 0,1 à 5 % de Cd. D'une manière plus générale, il est admis que la production d'une tonne de zinc s'accompagne obligatoirement de celle de 3 à 4 kg de cadmium. Ce couplage justifie que les secteurs environnant les usines de production de Zn puissent être suspectés de pollution cadmiée.

La croûte terrestre renferme de 0,100 à 0,200 $mg.kg^{-1}$ de Cd, la moyenne se situant plus vraisemblablement aux environs de 0,100 $mg.kg^{-1}$. Les roches d'origine sédimentaire, et plus particulièrement celles qui se sont formées à partir de sédiments riches en carbone, sulfures et phosphates, contiennent plus de Cd que les roches éruptives ou métamorphiques. La localisation géographique des gisements sédimentaires joue cependant un rôle déterminant dans l'accumulation de Cd : par exemple, les minerais phosphatés du Nord-Ouest des USA peuvent contenir jusqu'à 300 $mg.kg^{-1}$de Cd, alors que ceux de Floride en contiennent de 10 à 30, ceux de l'Afrique de l'Ouest de 45 à 90, ceux du Maghreb et du Proche-Orient de 10 à 70 $mg.kg^{-1}$ (APAO, 1992).

Pour les sols considérés comme non contaminés, on a longtemps admis que la concentration moyenne de Cd se situait aux alentours de 0,500 $mg.kg^{-1}$ de sol sec. Les progrès réalisés dans l'analyse des traces et la multiplication des déterminations systématiques dans de nombreuses situations ont conduit à réviser sensiblement à la baisse cette valeur moyenne fixée maintenant à 0,200 $mg.kg^{-1}$. En fait, cette valeur traduit imparfaitement la diversité des données qui sont liées principalement à la nature de la roche-mère : la teneur en Cd des sols formés sur roches éruptives se situe en fait entre 0,1 et 0,3 $mg.kg^{-1}$, celle des sols développés sur roches métamorphiques entre 0,1 et 1 $mg.kg^{-1}$ et enfin celles des sols issus de formations sédimentaires entre 0,3 et 11 $mg.kg^{-1}$.

3.2. Localisation du cadmium

Cd^{2+} est l'espèce ionique dominante, notamment dans la solution du sol où elle peut accompagner, pour des pH supérieurs à 6,5, des complexes minéraux de charge nulle tels que $CdSO_4^0$ ou $CdCl_2^0$ qui deviennent prépondérants dans les sols à forte salinité. Dans la solution du sol, une faible part (10 à 20 %) seulement de Cd est associée aux composés organiques sous forme de complexes stables. **Le cadmium est plus facilement retenu par les hydroxydes de fer et par la matière organique que par les argiles**. De nombreux autres métaux entrent en compétition avec lui lors du processus d'adsorption comme le zinc et le calcium. Dans les sols calcaires, la calcite ($CaCO_3$) représente une phase de rétention majoritaire.

3.3. Mobilité du cadmium

Le cadmium se révèle être un micro-polluant assez mobile dans la plupart des sols : sa mobilité est en effet supérieure à celle du zinc mais inférieure à celle du nickel. Elle est essentiellement **fonction du pH**, l'adsorption du métal par la phase sol pouvant être multipliée par un facteur de 3 quand le pH augmente d'une unité dans la plage des pH de 4 à 8. Les conditions d'aération du milieu sont aussi à prendre en compte : en conditions anoxiques (sols de rizières par exemple), la mobilité de Cd est fortement abaissée par la formation de sulfures peu solubles mais cette immobilisation provisoire peut être suivie d'une solubilisation massive du métal, susceptible de compromettre la qualité des cultures lorsque l'on rétablit par drainage une aération normale du sol.

4. LIXIVIATION AÉROBIE DES MÉTAUX Pb, Zn, Cd ET Fe EN FONCTION DU pH ET DU RAPPORT PONDÉRAL EAU/SOL

Un travail récent sur la lixiviation par voie chimique acide des sols pollués par les mêmes métaux lourds que le sol S4 (mais avec l'arsenic en beaucoup plus grande teneur) présente un intérêt à être cité et discuté ici[*]. Il s'agit d'une série d'étude effectuées à NTUA[**].

La figure 1 présente le flowsheet de l'attaque acide (acide chlorhydrique) d'un sol pollué par ces métaux lourds. La figure 2 montre la dépollution de ce sol contaminé par les métaux lourds à l'aide d'un traitement aérobie (lessivage) à l'acide chlorhydrique. On voit qu'à pH proche de 5 et un rapport pondéral eau/sol de 5, le zinc et le cadmium sont extraits à 50 %, alors que le plomb seulement à 30 %, alors que le fer et l'arsenic ne sont pas extraits. Il faudrait chercher de pH plus faibles (~ 2) pour une extraction supérieure à 80 % du zinc, cadmium et plomb, alors que le fer ne commence à être extrait qu'à pH <1.

Ces résultats de lixiviation aérobie suscitent les commentaires suivants :

La lixiviation aérobie solubilise facilement les métaux Pb, Zn et Cd, mais pas le fer présent sous forme d'oxy-hydroxydes de fer. Les mobilités des métaux Pb, Zn et Cd sont fonction du pH. La solubilisation du Fe(III) en aérobiose est possible à pH<1. Ceci montre tout l'intérêt de l'utilisation des bactéries ferriréductrices qui travaillent à de pH de 5 à 6, domaine dans lequel les métaux Zn, Cd et Pb se solubilisent. Toutefois, il ne faudrait pas que la réduction soit très importante, parce qu'en présence de sulfate elle donnerait lieu à une sulfato-réduction et une immobilisation de ces métaux sous forme de sulfure métallique tels que ZnS, CdS et PbS.

---

[*] N. Papassiopi, M. Stefanakis and A. Kontopoulos, "Crystalline ferric arsenate; structure and stability studies", EMC'94, Proceedings of the 2nd European Metals Conference, Freiburg, Germany, 14-18 June 1994, p. 203-212, 1994.

[**] National Technical University of Athens, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Laboratory of Metallurgy, Zografou Campus, 157 80 Zografos, Athens, Greece.

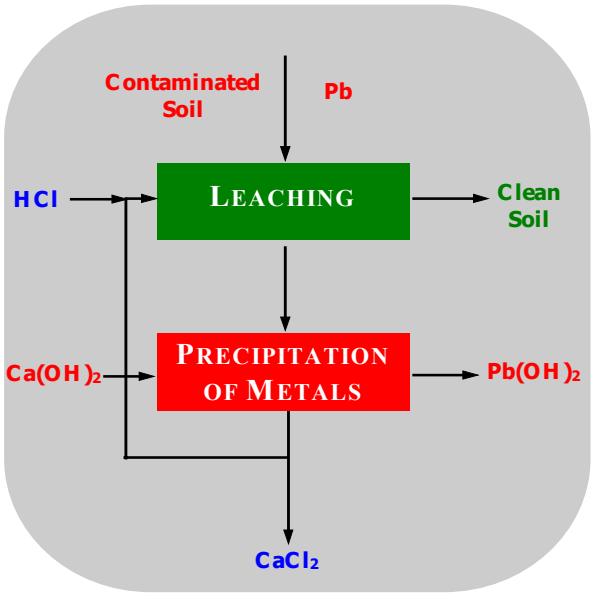


Fig. 1 - Flowsheet du concept de traitement d'un sol contaminé par du plomb en utilisant un lessivage à l'acide chlorhydrique (National Technical, University of Athens, NTUA, communication personnelle).

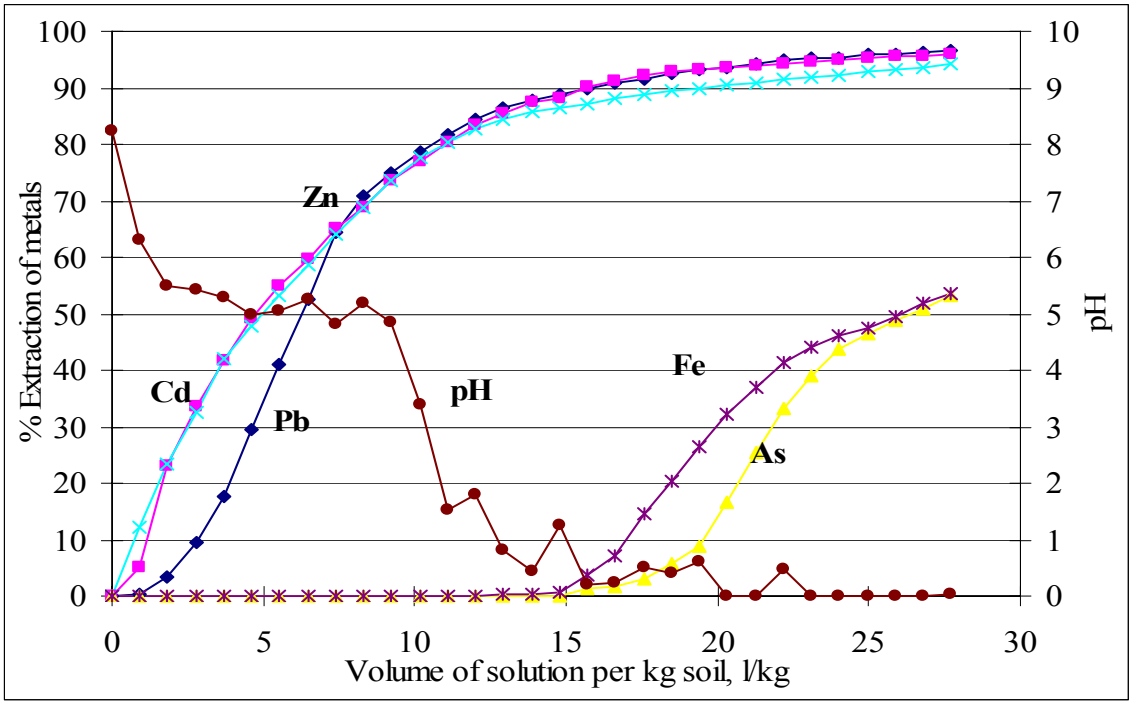


Fig. 2 - Dépollution d'un sol contaminé par les métaux lourds à l'aide d'un traitement (lessivage) à l'acide chlorhydrique (National Technical, University of Athens, NTUA, communication personnelle).

ANNEXE 2

Sol S4 : observations minéralogiques sous loupe binoculaire

Légende et gradation des abondances relatives (du – vers le +) :

T : Traces, **R** : Rare, **F** : Faible, **P** : Présent, **M** : Moyen, **A** : Abondant, **TA** : Très Abondant.

Fraction > 1,25 mm

- débris centimétriques de roche orientée, microgrenue à hydroxyde de fer : P
- débris de roche type grès à pigments ferrugineux : F
- éclat de roche type silex ou jaspe : P
- débris végétaux : F
- organique noir anthracite : P
- scories vitreuses bulleuses gris-brun : A
- grain rouge brique compact parfois alvéolé : P
- scorie métallique noire : P
- débris de roche noire lamellaire à phyllosilicates visibles : M
- éclat de mortier : F

Fraction 0,5-1,25 mm
fraction > 2,89

FM

- débris scoriacés noirs à éclat métallique (artificiels) : M
- esquilles métalliques oxydées et/ou agrégat couleur hydroxyde de fer : A

PM

- esquilles métalliques oxydées : F
- grain noir vitreux opaque bulleux ou non: P
- hydroxyde de fer : A
- sphère noire bulleuse vitreuse : T
- scorie vitreuse bulleuse (aspect de pierre ponce) : P
- grain rouge brique grenu parfois alvéolé : P

NM

- esquille vitreuse verte translucide : P
- scorie vitreuse grise : M
- débris fossile silicifié gris-beige : M
- barytine à inclusions opaques : R

fraction < 2,89

FM

- sphère métallique ou vitreuse brune opaque et creuse : P
- scorie vitreuse bulleuse opaque : TA
- grain grenu ocre, rouge brique : M
- hydroxyde de fer : P

PM

- débris végétaux : P
- scorie vitreuse bulleuse noire métallique : M
- scorie vitreuse bulleuse polychrome opaque : A
- grain grenu rouge brique, ocre ou brun clair : M à A
- éclat de roche lamellaire noire à phyllosilicates : F
- organique noir non bulleux : F

NM

- organique noir non bulleux : A
- grain grenu rouge brique, ocre ou brun clair : M
- calcite : F
- éclat de roche lamellaire noire à phyllosilicates : M
- hydroxyde de fer : F
- débris carbonatés crème : F
- scorie vitreuse bulleuse opaque : P
- quartz roulé : F
- feldspath : T
- éclat de roche siliceuse type jaspe ou silex : T
- débris végétaux : M

Fraction 200-500 µm

fraction > 2,89

FM

- hydroxyde de fer : A
- scories noires vitreuses bulleuses : A
- scories noires bulleuses, métalliques : P

- sphères creuses métalliques : T
- grains microgrenus rouge brique : M

PM

- aiguilles de verre noir : F
- verre ambré bulleux : F
- grains microgrenus rouge brique : M
- scories métalliques, noires, bulleuses : P
- scories vitreuses bulleuses opaques, polychromes : M
- organique noir non bulleux : F
- hydroxyde de fer : A

NM

- pyrite fraîche : M
- carbonates crème, opaques : A
- verre ambré ou vert bouteille : P
- quartz limpide roulé : M
- scorie vitreuse bulleuse opaque : F
- grains microgrenus rouge brique : F
- éclats de jaspe ou silex brun : T

fraction < 2,89

FM

- sphères vitreuses opaques, creuses : P
- esquilles métalliques non oxydées : T
- scories vitreuses, bulleuses opaques : TA
- grains microgrenus rouge brique : P
- quartz limpide + oxyde de fer : T

PM

- glauconie : T
- débris végétaux : M
- grains microgrenus rouge brique : A
- organique noir bulleux : F

- scories bulleuses noires vitreuses : A
- scories bulleuses vitreuses polychromes : A
- quartz : T

NM

- organique noir non bulleux : P
- scories noires vitreuses bulleuses : P
- éclats rouge brique microgrenus : P
- débris végétaux : F
- scories vitreuses bulleuses opaques : P
- débris lamellaires noirs à phyllosilicates : M
- débris carbonatés crèmes : T
- quartz limpide : A
- feldspath : T

Fraction 80-200 µm
fraction > 2,89

FM

- hydroxyde de fer : A
- organique noir non bulleux : F
- esquilles vitreuses noires opaques : A
- microsphères noires magnétiques : P

PM

- débris aciculaires vitreux opaques : M
- apatite : F
- verre ambré à inclusions opaques : F
- organique noir non bulleux : P
- sphères vitreuses creuses : F
- hydroxyde de fer : A
- calcite : F
- éclat métallique bulleux : A
- verre incolore : F
- grains rouge brique microgrenus : M

- rutile : T
- épidote : T
- zircon : T
- leucoxène : T
- staurotide : T
- ilménite : T

NM

- carbonates crèmes : A
- pyrite : M
- anatase : T
- rutile : P
- tourmaline : F
- leucoxène : T
- verre « vert bouteille » : T
- zircon : R
- disthène : R
- apatite : F
- hydroxyde de fer : P
- organique noir non bulleux : T

fraction < 2,89

FM

- hydroxyde de fer : P
- microsphères noires creuses magnétiques : M
- esquilles noires à éclat métallique : A
- quartz : P

PM

- débris végétaux : F
- glauconie : P
- hydroxyde de fer : M
- quartz : F
- éclat rouge brique microgrenu : M

- esquilles noires microbulleuses opaques : A
- verre ambré translucide : T
- scorie vitreuse bulleuse opaque : M

NM

- organique noir non bulleux : P
- débris végétaux : F
- esquilles noires à éclat métallique : P
- glauconie : F
- carbonates : T
- grain rouge brique microgrenu : F
- verre ambré translucide : T
- sphères vitreuses creuses : F
- quartz limpide : TA
- feldspath laiteux : T
- hydroxyde de fer : F

Fraction 63-80 µm

fraction > 2,89

FM

- sphères noires vitreuses, magnétiques : P à M
- hydroxyde de fer : A
- magnétite : P

NM

- pyrite : T
- zircon : F
- rutile : F
- leucoxène : F
- verre brun-noir en fils : R
- apatite : T
- esquilles métalliques non oxydées : T
- tourmaline brune : T
- verre ambré translucide : F
- oxydhydroxyde de fer : A

- ilménite : R
- anatase : T
- disthène : T
- amphibole : F
- verre ambré fumé : P
- chlorite : T
- calcite : T

fraction < 2,89

- débris végétaux : F
- organique noir : F
- hydroxyde de fer : T
- feldspath : F
- quartz limpide : TA
- débris calcaires : R
- muscovite : T
- glauconie : T

Fraction 36-63 µm

fraction > 2,89

FM

- microsphères noires magnétiques : TA
- hydroxyde de fer : P
- verre noir aciculaire : T
- esquilles métalliques oxydées : P
- magnétite : F

NM

- fibres végétales : T
- verre noir aciculaire : F
- tourmaline : T
- amphibole : F
- zircon : F

- ilménite : P
- rutile : R
- leucoxène : F
- hydroxyde de fer : P
- silicates indifférenciés : A
- pyrite : T
- anatase : T
- muscovite : T
- chlorite : T
- calcite : T
- apatite : T

fraction < 2,89

- débris végétaux : F
- micas (muscovite) : F
- verre brun-noir en fils : F
- organique noir non bulleux : P
- feldspath laiteux : F
- quartz limpide : TA
- carbonates : F

espèces présentes	> 1,25 mm	0,5-1,25 mm	200-500 µm	80-200 µm	63-80 µm	36-63 µm	15-36 µm	< 15 µm
amphibole					x	x		
anatase				x	x	x		
anhydrite								x
apatite				x	x	x		
barytine à inclusions opaques		x						
calcite		x		x	x	x		x
chlorite					x	x		x
disthène				x	x			
épidote				x				
feldspath (orthose et plagioclase)		x	x	x	x	x	x	x
gypse								x
hydroxyde de fer		x	x	x	x	x		
illite								x
ilménite				x	x	x		
kaolinite								x
leucoxène				x	x	x		
magnétite					x	x		
muscovite					x	x		
pyrite			x	x	x	x		
quartz roulé		x	x	x	x	x	x	x
rutile				x	x	x		
silicates indifférenciés						x		
smectite (montmorillonite)							x	x
staurotide				x				
tourmaline				x	x	x		
zircon				x	x	x		
débris carbonatés crèmes (dont gypse et/ou anhydrite)		x	x	x	x			
débris de roche noire lamellaire à phyllosilicates visibles	x	x	x					
débris de roche orientée, microgrenue à hydroxyde de fer	x							
débris de roche type grès à pigments ferrugineux	x							
débris fossile silicifié gris beige		x						
débris végétaux	x	x	x	x	x	x		
éclat de roche type silex ou jaspe	x	x	x					
glauconie			x	x	x			
débris scoriacés noirs à éclat métallique		x						
éclat de mortier	x							
éclat métallique bulleux				x				
esquille vitreuse verte translucide		x						
esquilles métalliques non oxydées			x	x	x			
esquilles métalliques oxydées		x				x		
esquilles vitreuses noires opaques			x					
grain rouge brique compact parfois alvéolé	x	x	x	x				
microsphères noires magnétiques				x	x	x		
organique noir anthracite	x	x	x	x	x	x		
scorie métallique noire	x		x					
scorie vitreuse bulleuse gris brun	x	x	x					
scorie vitreuse bulleuse polychrome opaque		x	x	x				
sphère métallique ou vitreuse brune opaque, creuse		x	x	x				

Tableau récapitulatif des observations par microscopie optique et rayons X.

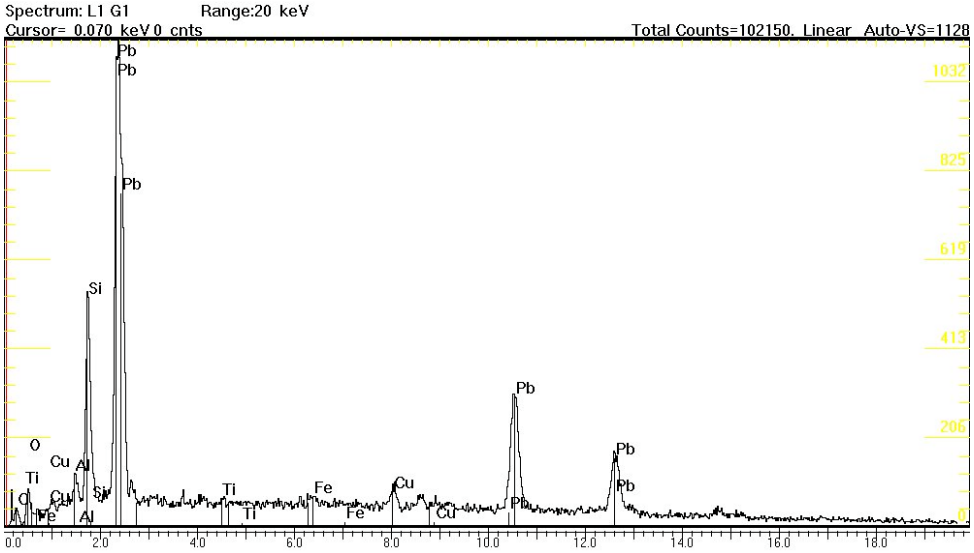
ANNEXE 3

Sol S4 : observations au MEB + EDS

Le contrôle MEB a été réalisé sur les fractions observées par microscopie optique de l'échantillon S4.

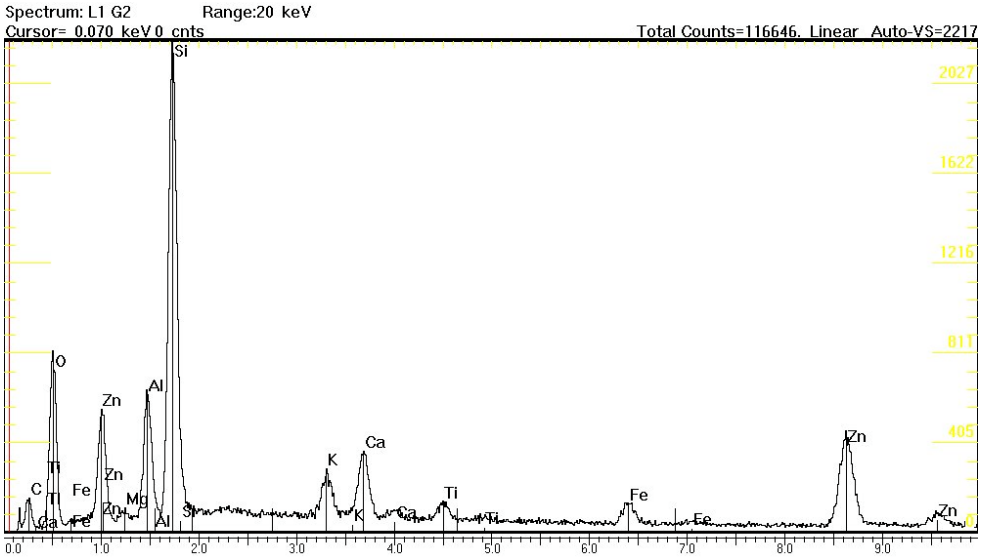
Fraction 200-500 µm, NM > 2,89

L1G1 : verre « vert bouteille » : Pb >> Si ε Cu, Fe, Ti, Al (spectre EDS n° 1).



Spectre EDS n° 1 : verre au plomb « vert bouteille ».

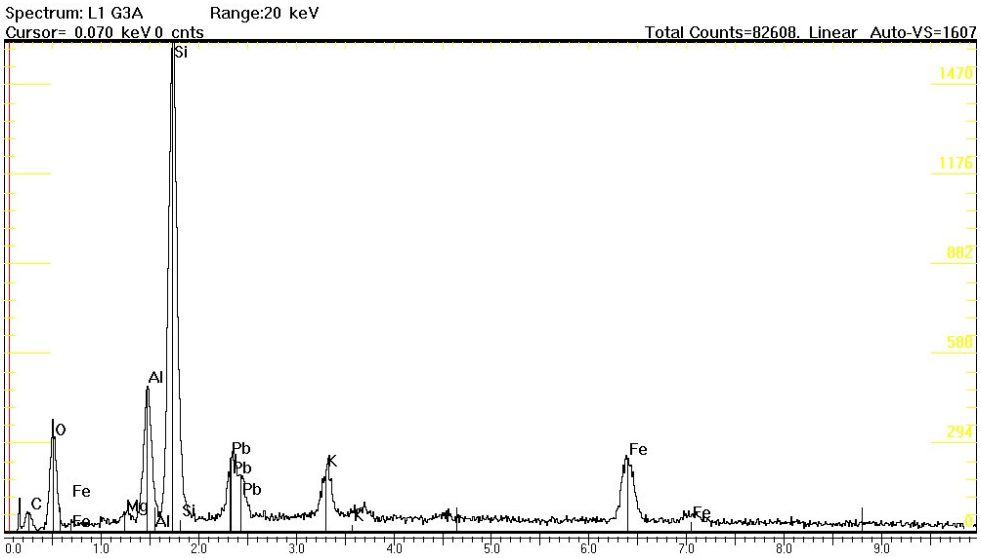
L1G2 : verre opaque bulleux clair : Si >> O, Al, Zn > K, Ca ε Ti, Fe (spectre EDS n° 2).



Spectre EDS n° 2, verre opaque bulleux clair.

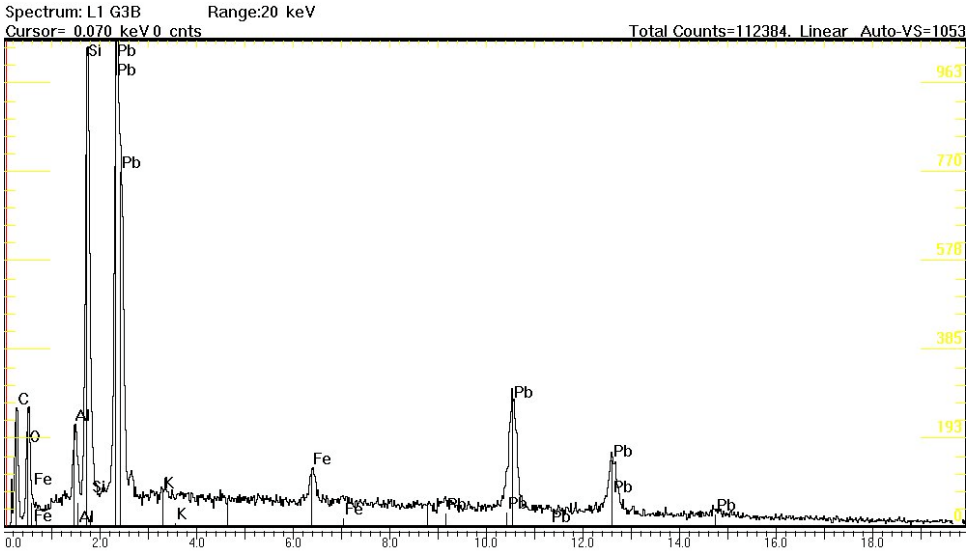
L1G3 : verre orangé mixte avec partie microgrenue rouge brique :

Partie microgrenue rouge brique : Si >> Al, O, Fe, K, Pb ε Mg (spectre EDS n° 3)



Spectre EDS n° 3, partie microgrenue rouge brique, au plomb.

Partie lisse en verre orangé : Si = Pb >> O, Al, Fe, C > K (spectre EDS n° 4)

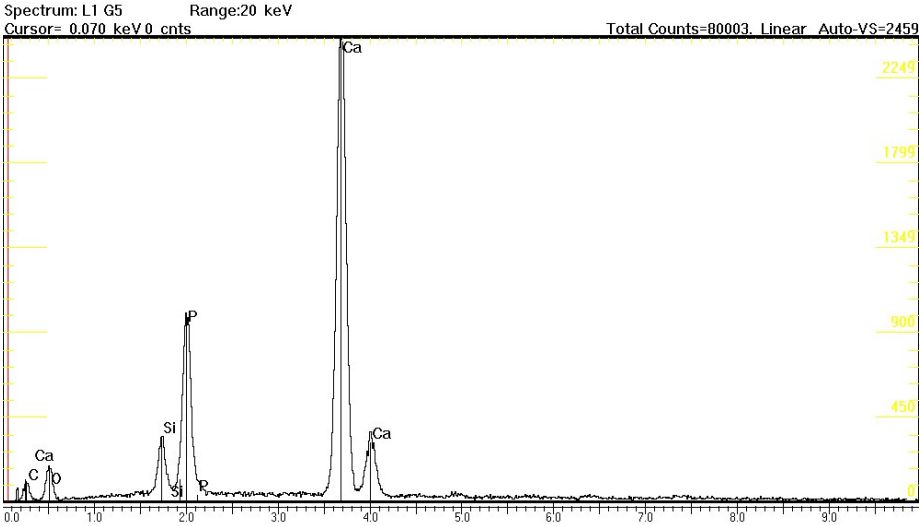


Spectre EDS n° 4, verre orangé au plomb.

L1G4 : scorie brun foncé vitreuse : Ca >> O ε Al, Si, Fe

Fraction 80-200 µm, NM > 2,89

L1G5 : grain vitreux bleu translucide : Ca >> P, Si, O ε Fe (spectre EDS n° 5)



Spectre EDS n° 5, grain vitreux bleu translucide : apatite.

Fraction 0,5-1,25 mm, NM > 2,89

L1G6 : grain mixte : verre « vert bouteille » à droite et crème opaque à gauche (photo MEB n° 1)

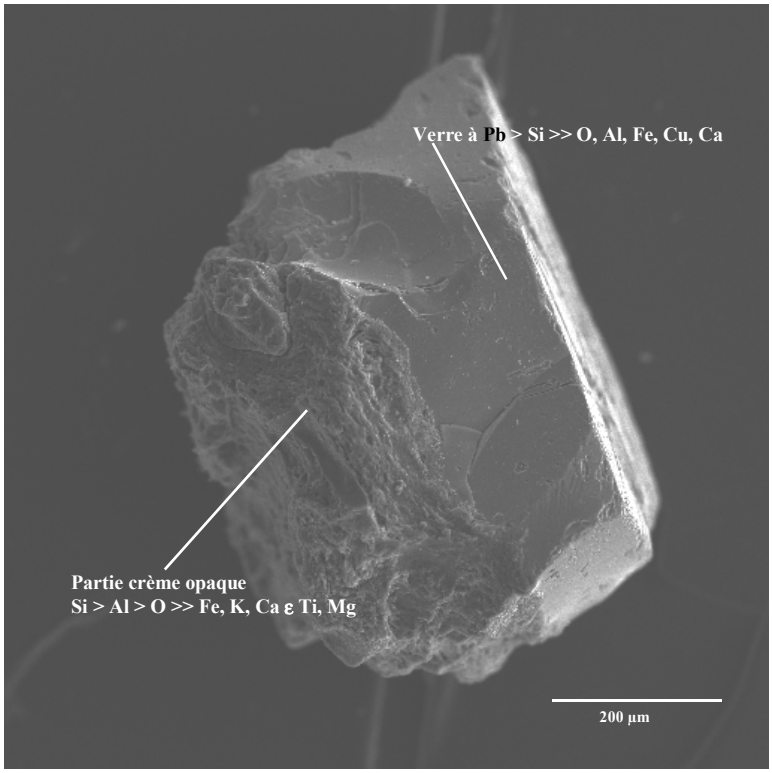
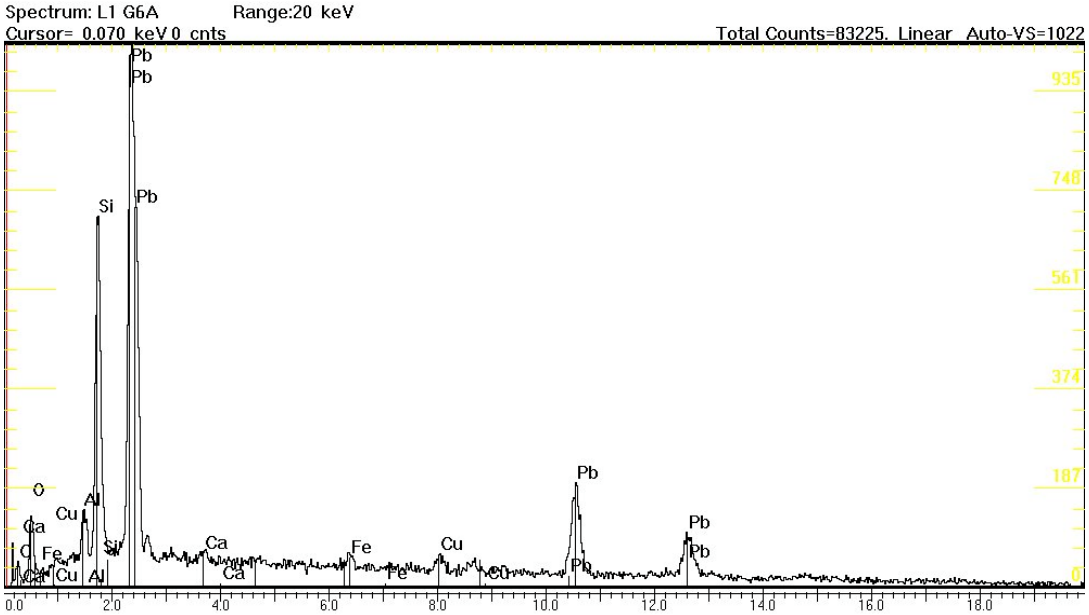


Photo MEB n° 1 : électrons secondaires. Grandissement ×100.
Grain mixte : verre « vert bouteille » à droite et crème opaque à gauche.

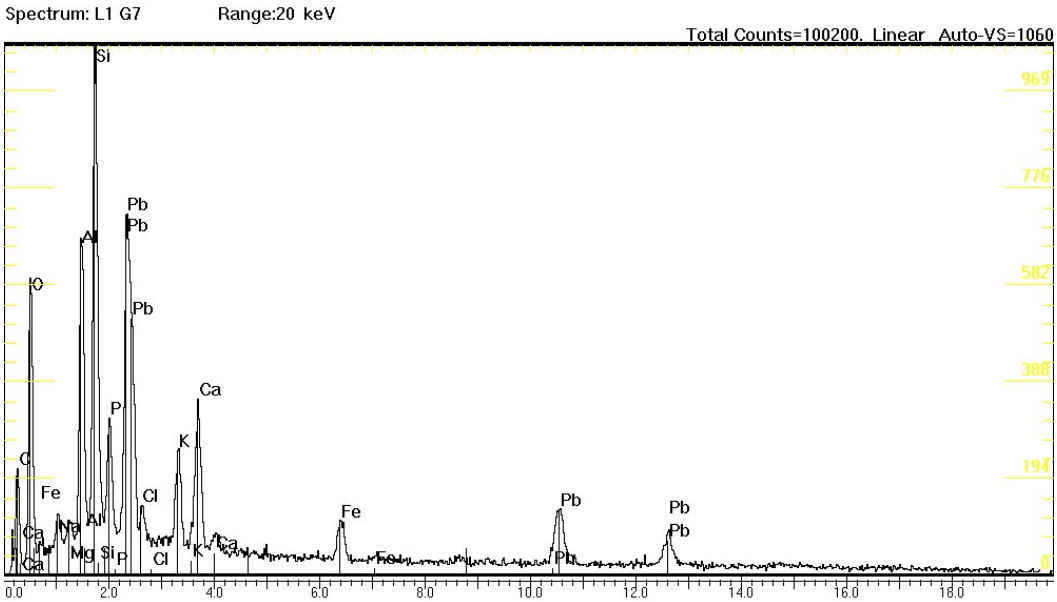
Partie droite : verre bulleux : Pb > Si >> O, Al, Fe, Cu, Ca (spectre EDS n° 6)



Spectre EDS n° 6, partie droite : verre « vert bouteille » bulleux, au plomb.

Partie gauche crème opaque : Si >> Al > O >> Fe, K, Ca ε Ti, Mg

L1G7 : verre ambré : Si >> Al, Ca, O > C, Fe, K. inclusions à Fe, O
ou Fe seul, inclusions à Pb (1 µm dans le verre) (spectre EDS n°7, photo MEB n° 2)



Spectre EDS n° 7 : inclusions à Pb dans un verre ambré.

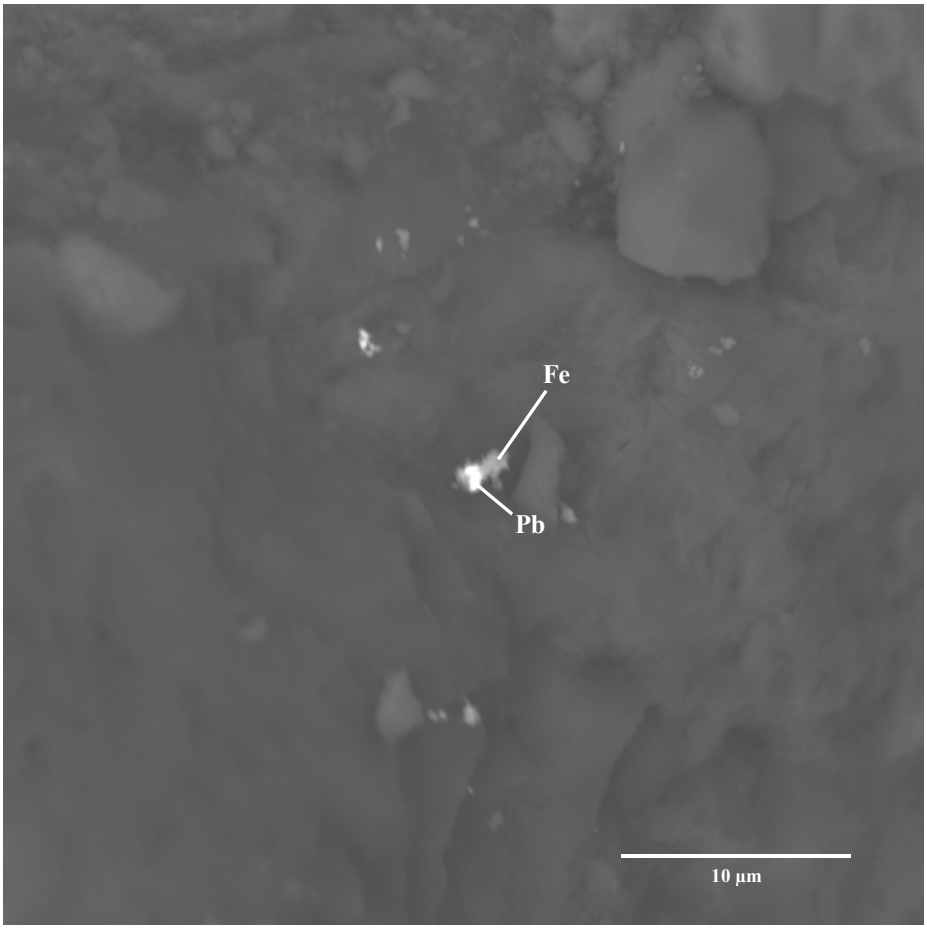
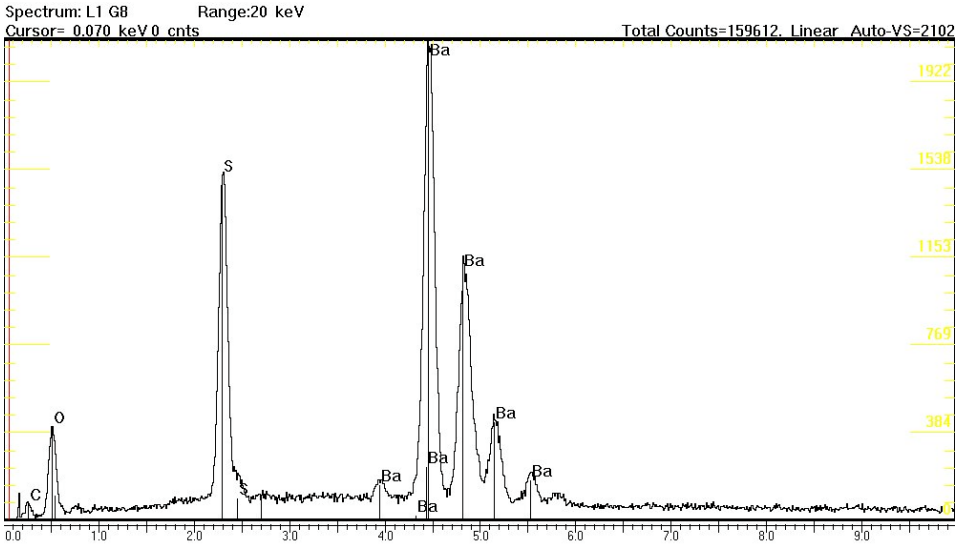


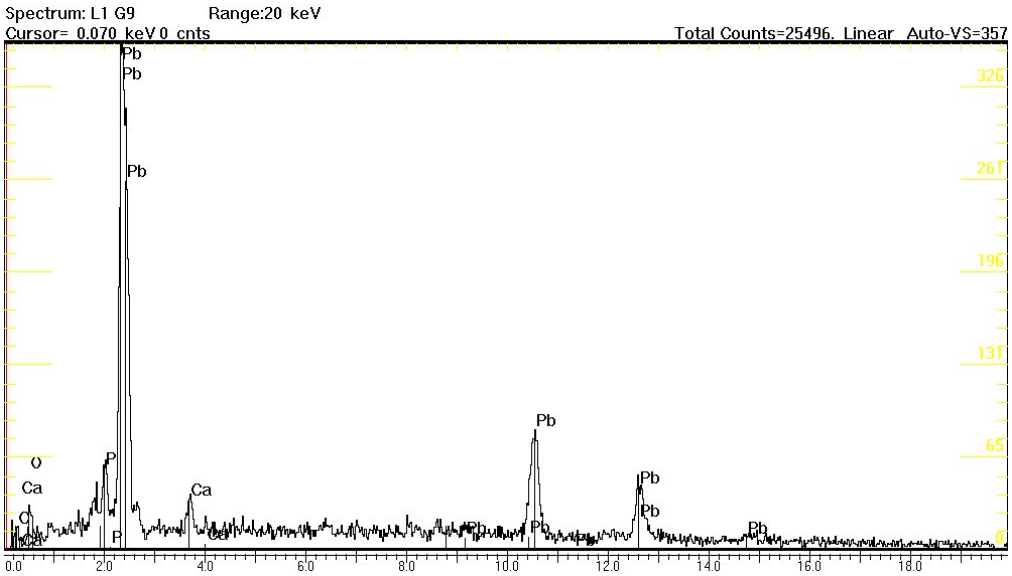
Photo MEB n° 2 : électrons rétrodiffusés. Grandissement ×2000.
inclusions de 1 µm à Pb dans un verre ambré.

L1G8 : grain vitreux incolore à inclusions opaques : $BaSO_4$, barytine (spectre EDS n° 8)



Spectre EDS n° 8 : barytine.

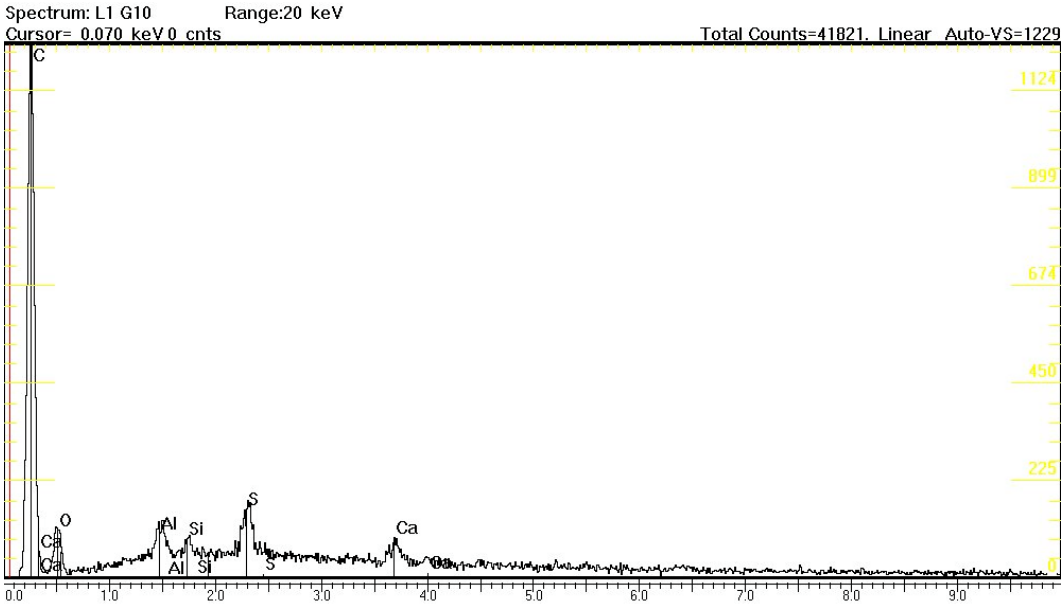
L1G9 : grosse esquille métallique oxydée : plomb métal (spectre EDS n° 9)



Spectre EDS n° 9 : plomb métal.

Fraction 200-500 µm, NM < 2,89

L1G10 : grain vitreux noir non bulleux : organique à C >> O, Al, S, Ca, Si (spectre EDS n° 10)

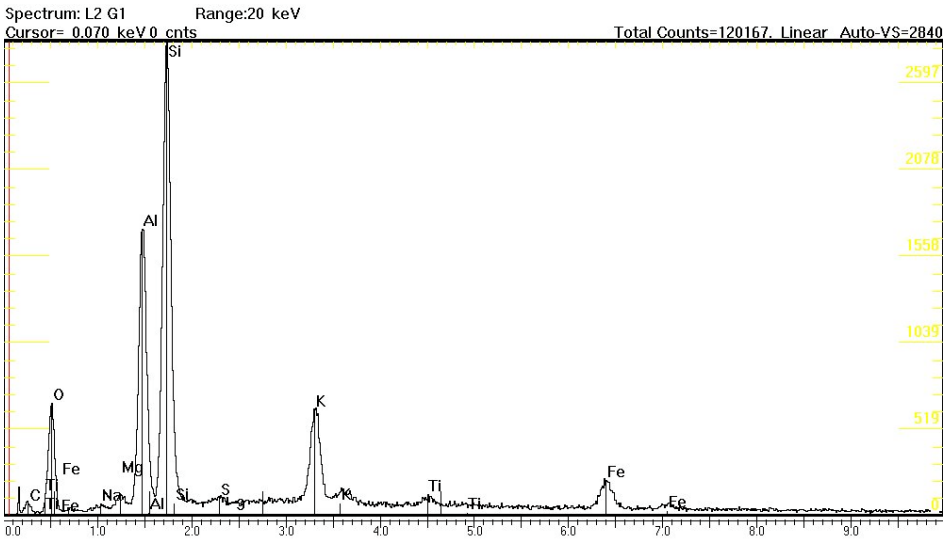


Spectre EDS n° 10 : grain vitreux noir non bulleux : organique.

L2G1 : lamelle noire à phyllosilicates : Si > Al > K, O > Fe ε Ti, S, Mg

inclusions à FeS_2 (< 10 µm) : pyritosphères

inclusions à Pb en plages xénomorphes de 10 µm (spectres EDS n° 11 et 12, photo MEB n° 3)



Spectre EDS n° 11 : lamelle noire à phyllosilicates.

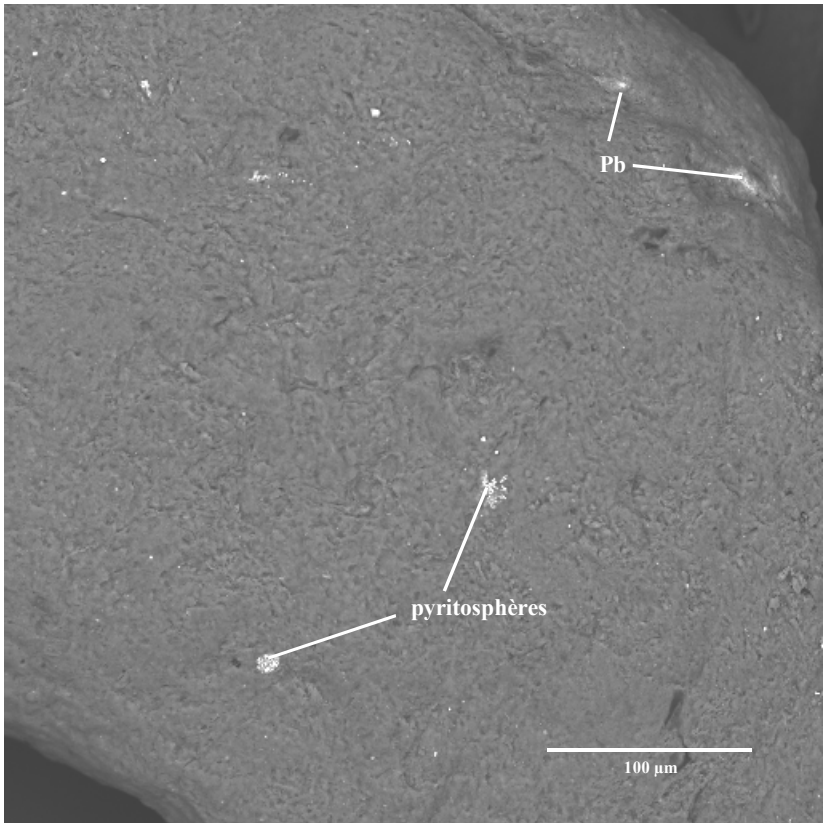
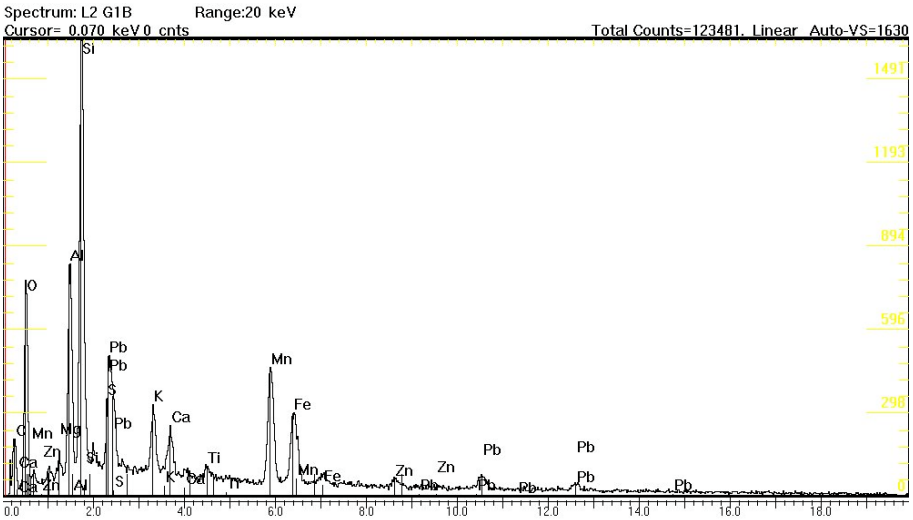


Photo MEB n° 3 : électrons rétrodiffusés. Grandissement ×200.

Pyritosphères de 10 µm sur une lamelle noire à phyllosilicates.

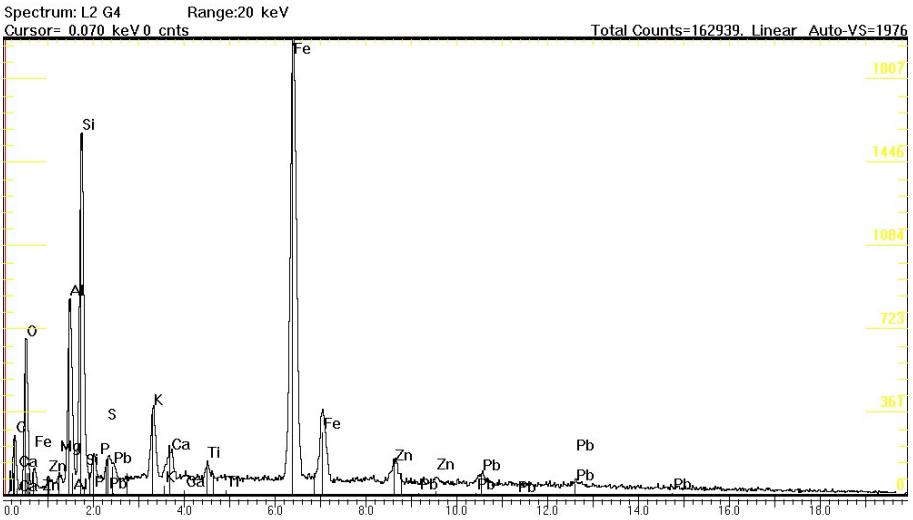


Spectre EDS n° 12 : inclusions de plomb dans une lamelle noire à phyllosilicates.

L2G2 : lamelle noire à phyllosilicates Si > Al > O, K ε Fe, Mg avec inclusions à Ti seul

L2G3 : scorie rouge brique : Si >> O, Al, K, Fe inclusions à Fe seul de 5 à 10 µm

L2G4 : grain rouge brique microgrenu : Fe = Si > O, Al > K, Ca, Pb, Ti, Zn, P, Na (spectre EDS n° 13)



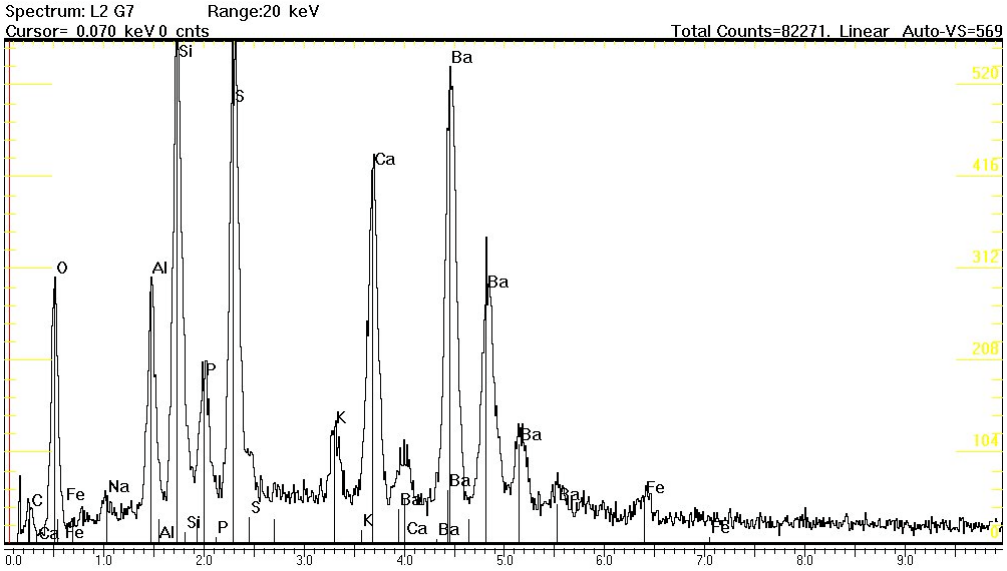
Spectre EDS n° 13 : grain rouge brique microgrenu.

L2G5 : scorie beige bulleuse : Si > Al > O, K >> Fe, Ti ε Mn, Na

Fraction 200-500 µm, PM < 2,89

L2G6 : scorie noire métallique bulleuse : Si > Al, Ca > O, Fe, C, K > S, Ti ε Mg, Na
cette composition s'applique à des morceaux de plusieurs dizaines de microns emballés dans une matrice à C >> S ε Si, Al

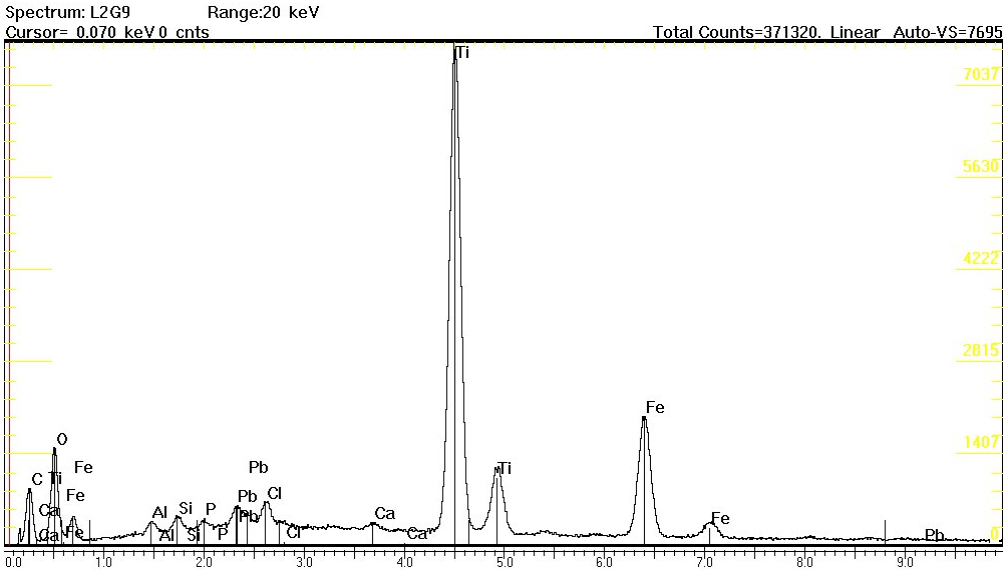
L2G7 : lamelle gris-noir à phyllosilicates : Si >> Al, O, K > Fe > Ti, Mg, Na avec
. inclusions (environ 5 µm) à S, Ba, Si, Ca > O, Al > P > K, Fe (spectre EDS n° 14),
. inclusions de 1 µm à Fe ε Zn, inclusions plurimicroniques à $BaSO_4$



Spectre EDS n° 14 : inclusions dans une lamelle gris-noir à phyllosilicates.

L2G8 : verre fumé à inclusions opaques : Si >> Al > O, K, Ca, Fe > Mg ε Ti
inclusions de 1 µm à Fe seul

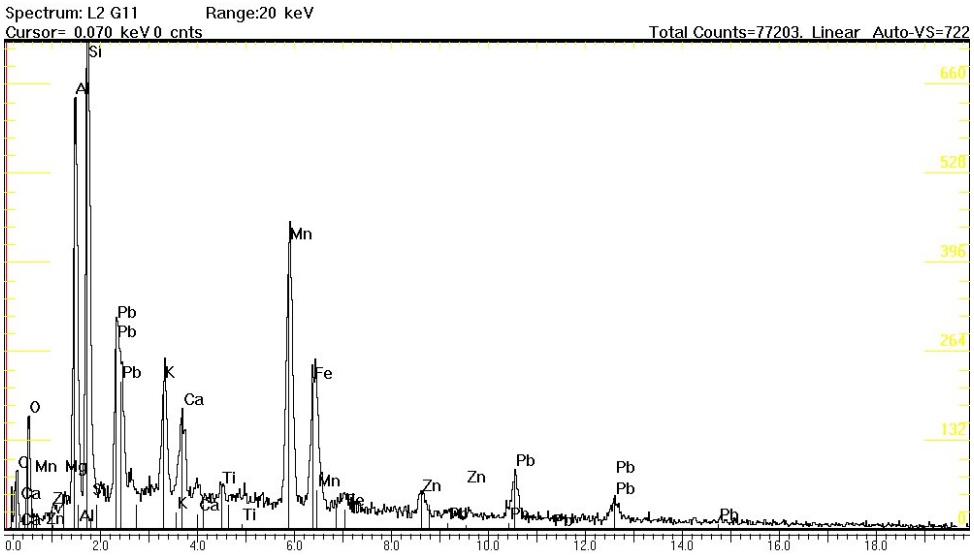
L2G9 : peinture bleue : Ti >> Fe, O, Pb, Cl, Si, Al
avec Fe, O cristallisé sur la lamelle de peinture (spectre EDS n° 15)



Spectre EDS n° 15 : peinture bleue.

L2G10 : scorie vitreuse bulleuse polychrome : Si = Al >> O, K > Fe, Mg ε Ti

L2G11 : sphère vitreuse creuse : Al = Si >> O, K, Fe > Ca, Ti, Mg
inclusions à Pb, Zn, Mn (5 µm) (spectre EDS n°16, photo MEB n° 4)



Spectre EDS n° 16, sphère vitreuse creuse à inclusions de Pb, Zn, Mn.

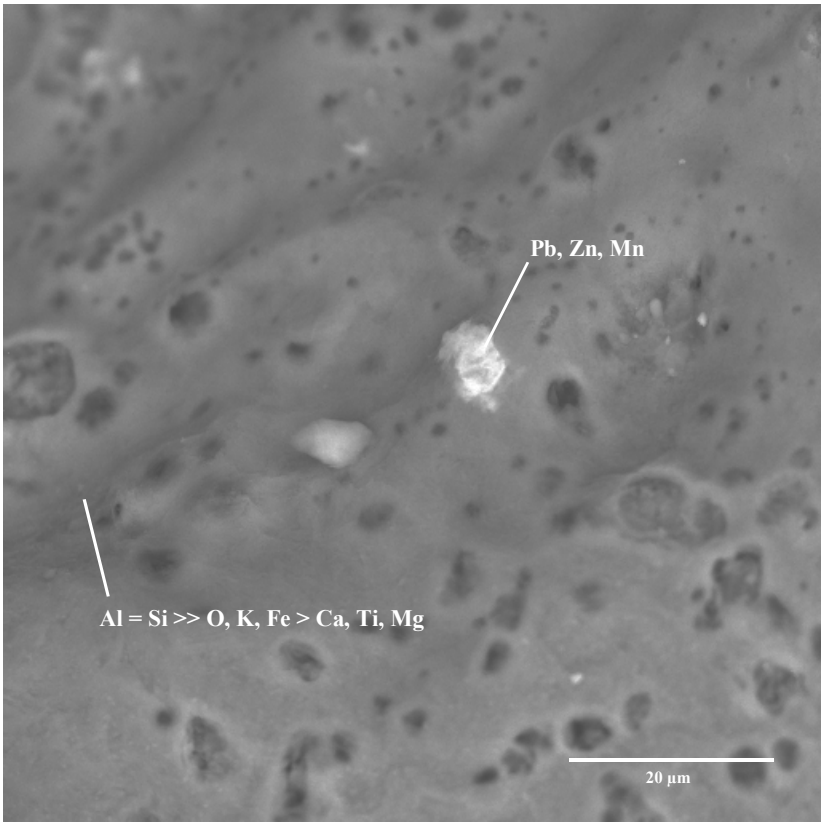


Photo MEB n° 4 : électrons rétrodiffusés. Grandissement ×1000.
Inclusions de Pb dans une scorie vitreuse bulleuse creuse.

Fraction 200-500 µm, NM < 2,89

L2G12 : verre incolore bulleux : Si = Al > K, O, Fe > Ti, Mg, Ca inclusions de 5 µm à Ti seul

L2G13 : grain microgrenu brun foncé : Si >> Al, O, Fe, K ε Mg, Ti, Mn
inclusions abondantes de 1 à 5 µm à Fe > Ti, O

Fraction 200-500 µm, PM < 2,89

L3G1 : scorie gris-noir vitreuse : Si > Ca > Al, Fe, O > K, Mg ε Na, Ti, Zn
encroûtements à Ca, Fe, O (ankérite). Plages xénomorphes à Fe ε Zn
inclusions microniques à Ti seul, plages à Fe seul.

L3G2 : grain vitreux mixte : partie vitreuse noire à C >> Cl, S (organique)
incluse dans un liant gris-beige poudreux friable à Ca > Si > Al, O > K ε Fe, Mg, Ti

Fraction 200-500 µm, FM < 2,89

L3G3 : sphère noire magnétique : Si > Al, Fe > K, O, C ε Ti, Mg, Na inclusions à Fe seul
ou à Fe >> Si, Al, K > Ca, Zn inclusions de 4 à 5 µm à Pb, Fe, Zn (photo MEB n° 5)

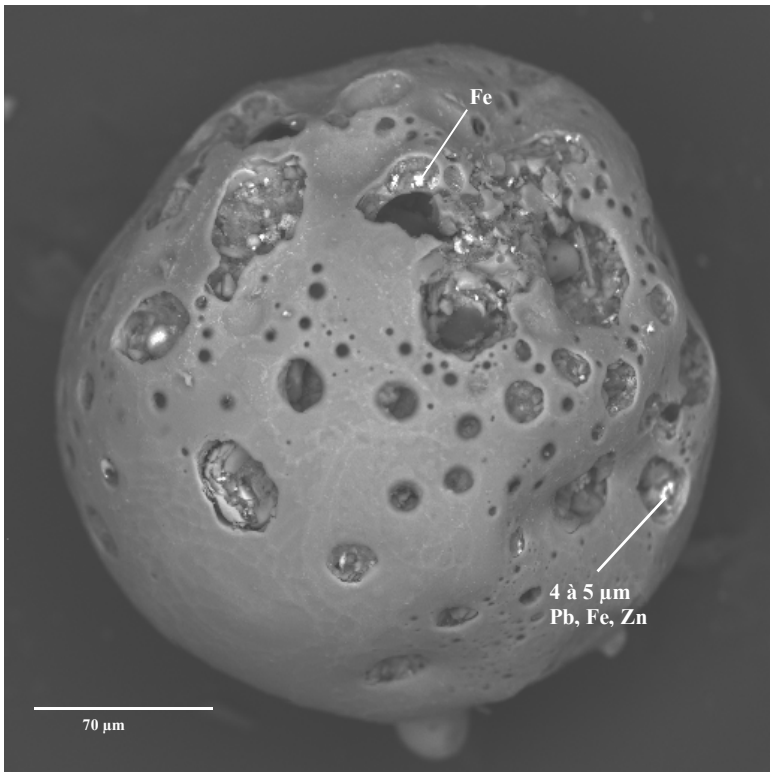
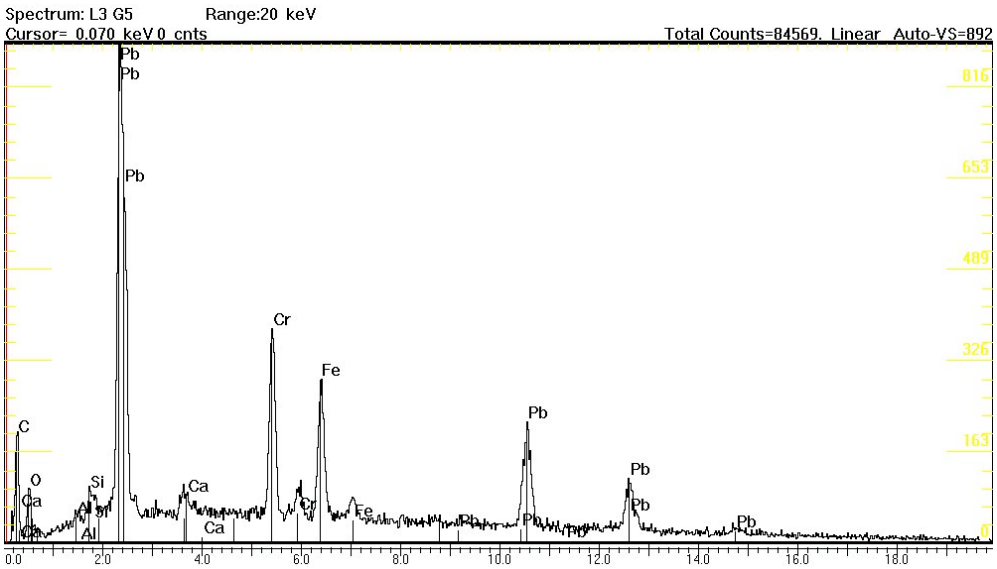


Photo MEB n° 5, électrons secondaires. Grandissement ×300.
Sphère noire magnétique à inclusions métalliques.

L3G4 : esquille métallique gris-noir à Si = Al > K > O, Fe > Ti ε Mg
à ponctuations brunes (nodules clairs) à Fe, O.

L3G5 : peinture orange : Pb >> Cr, Fe > C > O, Si, Ca (spectre EDS n° 17)



Spectre EDS n° 17 : peinture orange au plomb.

Tableau récapitulatif du contrôle MEB + EDS :

Nature et description des minéraux analysés	**éléments majeurs**	**mineurs et traces**	**photo**	**spectre**
verre "vert bouteille"	**Pb**, Si	**Cu**, Fe, Ti, Al		1
ou	**Pb**, Si	O, Al, Fe, **Cu**, Ca	1	6
avec partie crème opaque	Si, Al, O	Fe, K, Ca, Ti, Mg		
verre opaque bulleux clair	Si, O, Al, **Zn**	K, Ca, Ti, Fe		2
verre orange	Si, **Pb**	O, Al, Fe, K		4
avec partie microgrenue rouge brique	Si	Al, O, Fe, K, **Pb**, Mg		3
verre ambré	Si, Al, Ca, O	C, Fe, K	2	
inclusions à	Fe, O			
ou	Fe, O			
ou	**Pb**			7
verre fumé	Si, Al	O, K, Ca, Fe, Mg, Ti		
à inclusions à	Fe			
verre incolore bulleux	Si, Al, K, O, Fe	Ti, Mg, Ca		
et inclusions à	Ti			
lamelle noire à phyllosilicates	Si, Al, K, O	Fe, Ti, S, Mg	3	11
à inclusions à	Fe, S			
ou	**Pb**			12
ou	Ti			
ou	Ca, S, **Ba**, Si	O, Al, P, K, Fe		14
ou	**Ba**, S, O			
organique vitreux noir non bulleux	C	O, Al, S, Ca, Si		10
organique vitreux noir	C	Cl, S		
dans un liant poudreux beige friable	Ca, Si, Al, O	K, Fe, Mg, Ti		
scorie gris-noir vitreuse	Si, Ca, Al, Fe, O	K, Mg, Na, Ti, **Zn**		
encroûtement à	Ca, Fe, O			
inclusions à	Fe	**Zn**		
ou	Ti			
scorie brun foncé vitreuse	Ca	O, Al, Si, Fe		
scorie rouge brique	Si	O, Al, K, Fe		
à inclusions à	Fe			
scorie beige bulleuse	Si, Al, O, K	Fe, Ti, Mn, Na		
scorie noire métallique bulleuse	Si, Al, Ca	O, Fe, C, K, S, Ti, Mg, Na		
dans une matrice à	Ca	S, Si, Al		
scorie vitreuse bulleuse polychrome	Si, Al	O, K, Fe, Mg, Ti		
sphère vitreuse creuse	Al, Si	O, K, Fe, Ca, Ti, Mg		
à inclusions à	**Pb**, **Zn**, Mn		4	16
sphère noire magnétique	Si, Al, Fe	K, O, C, Ti, Mg, Na	5	
inclusions à	Fe			
ou	Fe	Si, Al, K, Ca, **Zn**		
ou	**Pb**, Fe, **Zn**			
esquille métallique oxydée	**Pb**			9
esquille métallique gris-noir	Si, Al, K	O, Fe, Ti, Mg		
à ponctuations brunes de	Fe, O			
grain microgrenu rouge brique	Fe, Si, O, Al	K, Ca, **Pb**, Ti, **Zn**, P, Na		13
peinture bleue	Ti	Fe, O, **Pb**, Cl, Si, Al		15
avec cristallisation de	Fe, O			
peinture orange	**Pb**, **Cr**, Fe	C, O, Si, Ca		17
apatite	Ca	P, Si, O, Fe		5
barytine	**Ba**, S, O			8

Recherche des éléments lourds Pb, Zn au microscope électronique à balayage.

Photos et spectres EDS de la fraction 2-7,5 µm obtenue par élutriation.

Observations réalisées sur section polie après imprégnation à la résine de la fraction 2-7,5 µm.

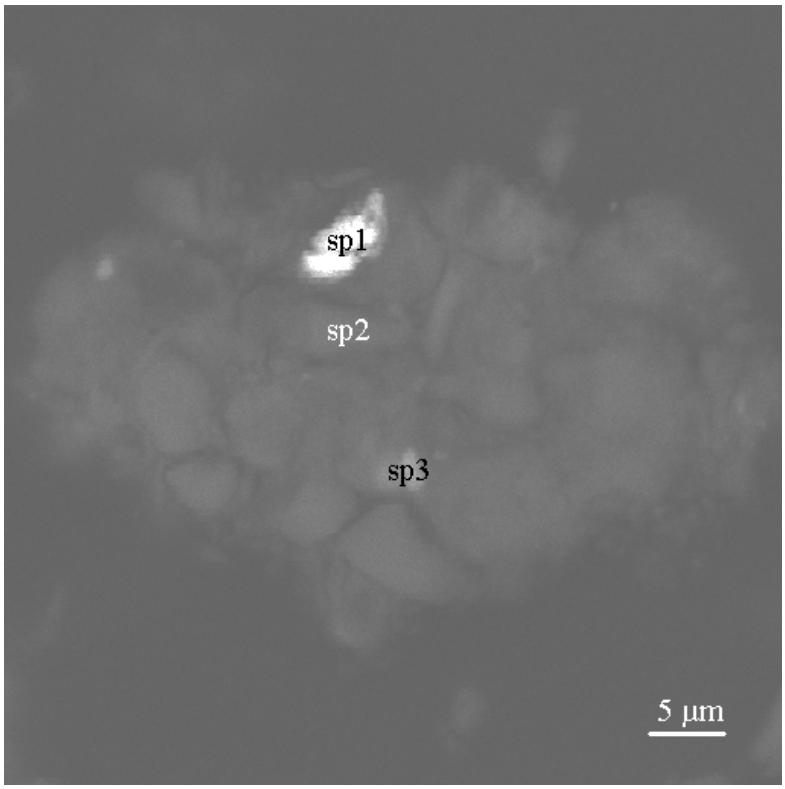
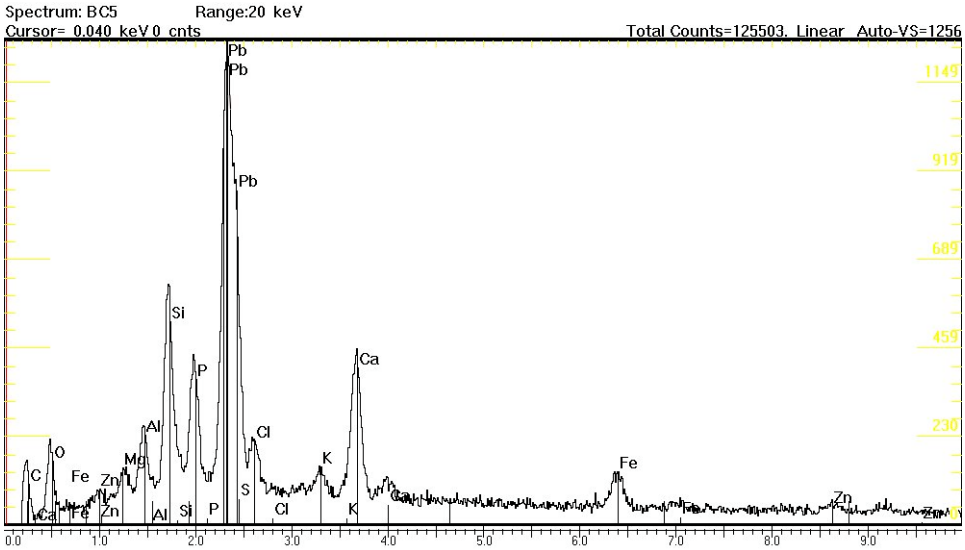
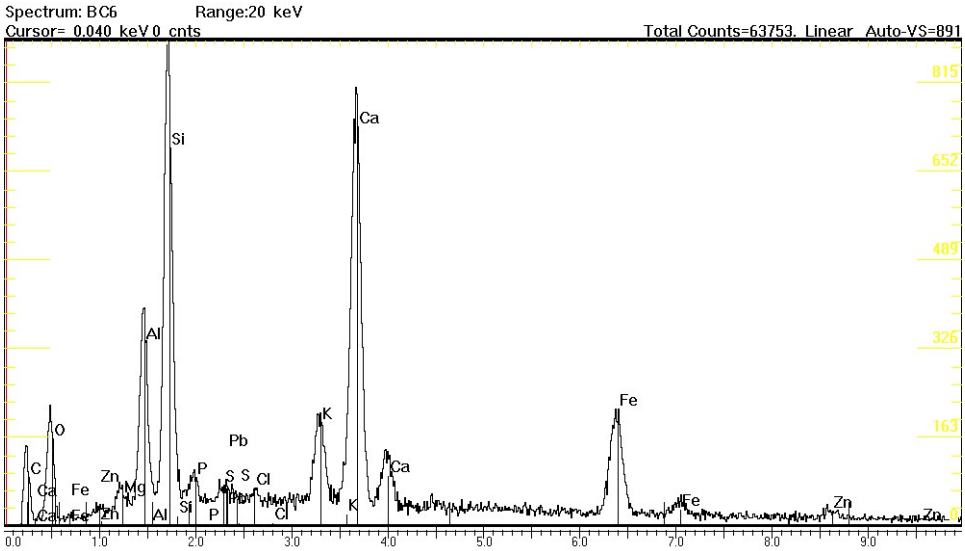


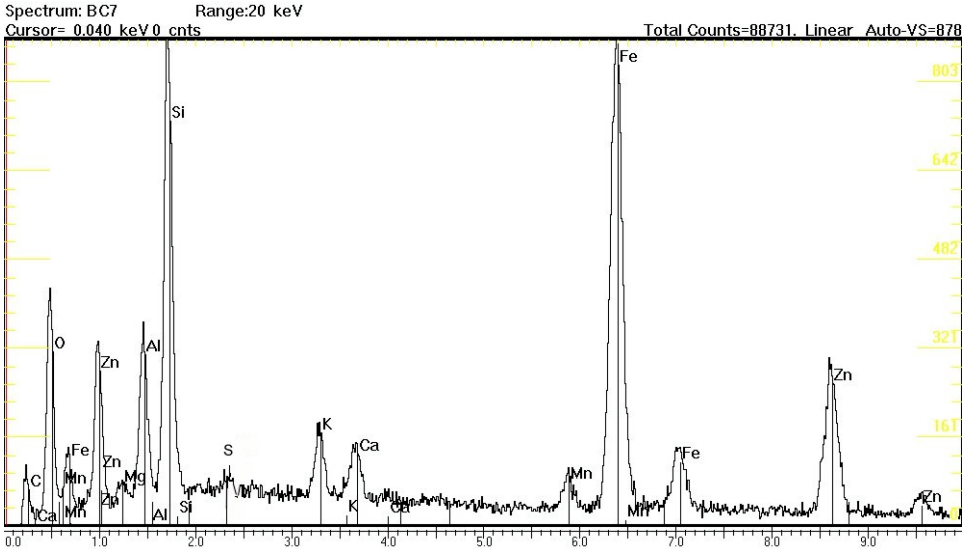
Photo MEB n° 6, réalisées aux électrons secondaires. Grandissement × 2500.
Localisation des spectres EDS (sp1, sp2, sp3).



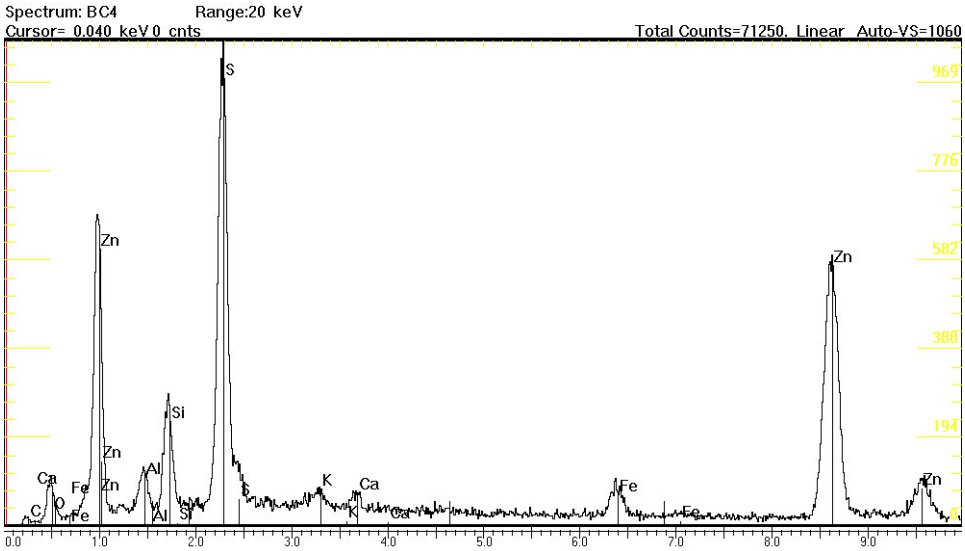
sp1 : Phase à Pb, P, Cl majoritaires. Les éléments Si, Al, Mg, Ca, K, Fe, Zn sont probablement liés à l'encaissant à dominante argileuse (spectre suivant sp2).



sp2 : Encaissant à dominante argileuse.



sp3 : Oxyde de Fe à Zn, ε S (+ raies de l'encaissant Al, Si, K, Ca…).



sp4 : spectre EDS d'une particule de section carrée de 3 µm : sulfure de Zn probable (S>Zn>>Fe). Les autres raies sont attribuées à l'encaissant à dominante argileuse.

ANNEXE 4

Identification des phases du sol S4 par diffractométrie de rayons X

Identification minéralogique de 3 échantillons référencés :
S4 <36µm – S4 80-200µm – S4 500µm/1,25 mm

MINERALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Appareillage : *SIEMENS D 5000 automatisé*

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84°2θ
- Vitesse de balayage de : 0,02°2 θ/seconde
- Echantillon tournant

Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT

RESULTATS

Echantillon S4 <36µm

Quartz présent (fourchette 30-35%)
Plagioclase faible
Orthose traces/faible
Calcite en traces
Mica/Illite en traces
Chlorite en infratraces
Smectite (très probable) faible ou présente (à confirmer éventuellement sur lame glycolée)
Amphibole en infratraces
Pyrite en infratraces
Matière organique et autres amorphes aux rayons X vraisemblablement présents.

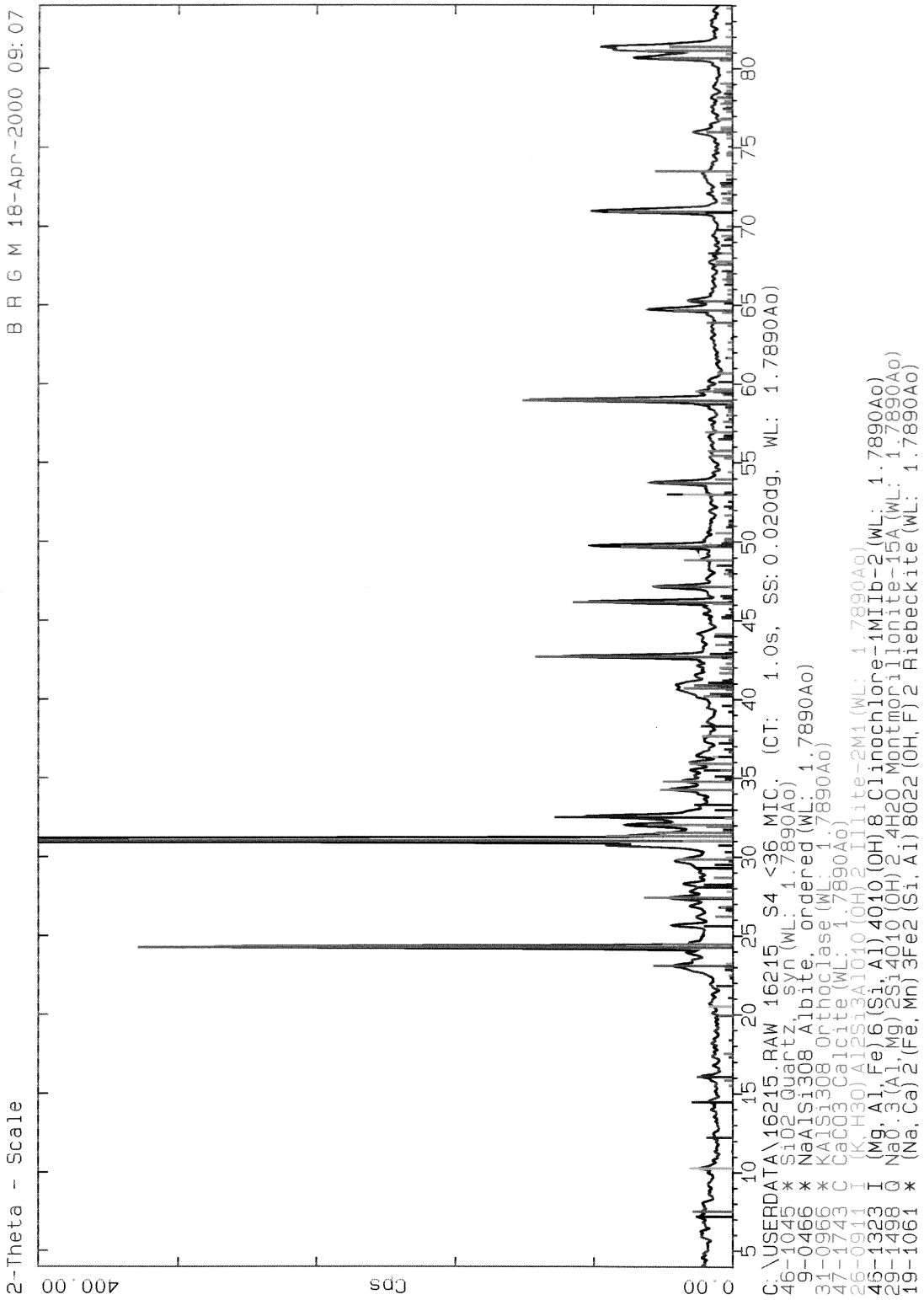
Identification minéralogique de 3 échantillons référencés :
S4 <36µm – S4 80-200µm – S4 500µm/1,25 mm

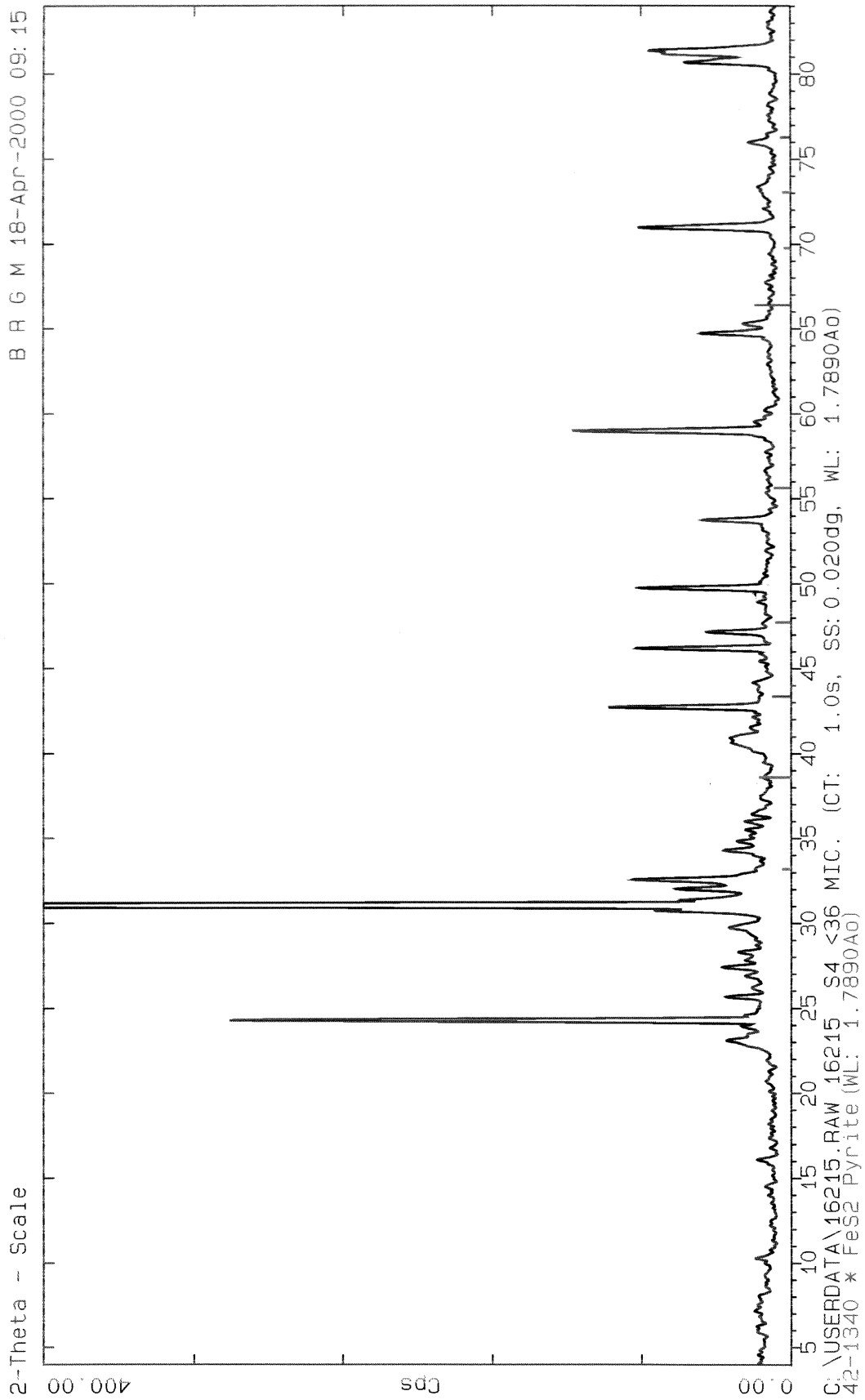
Echantillon S4 80-200µm

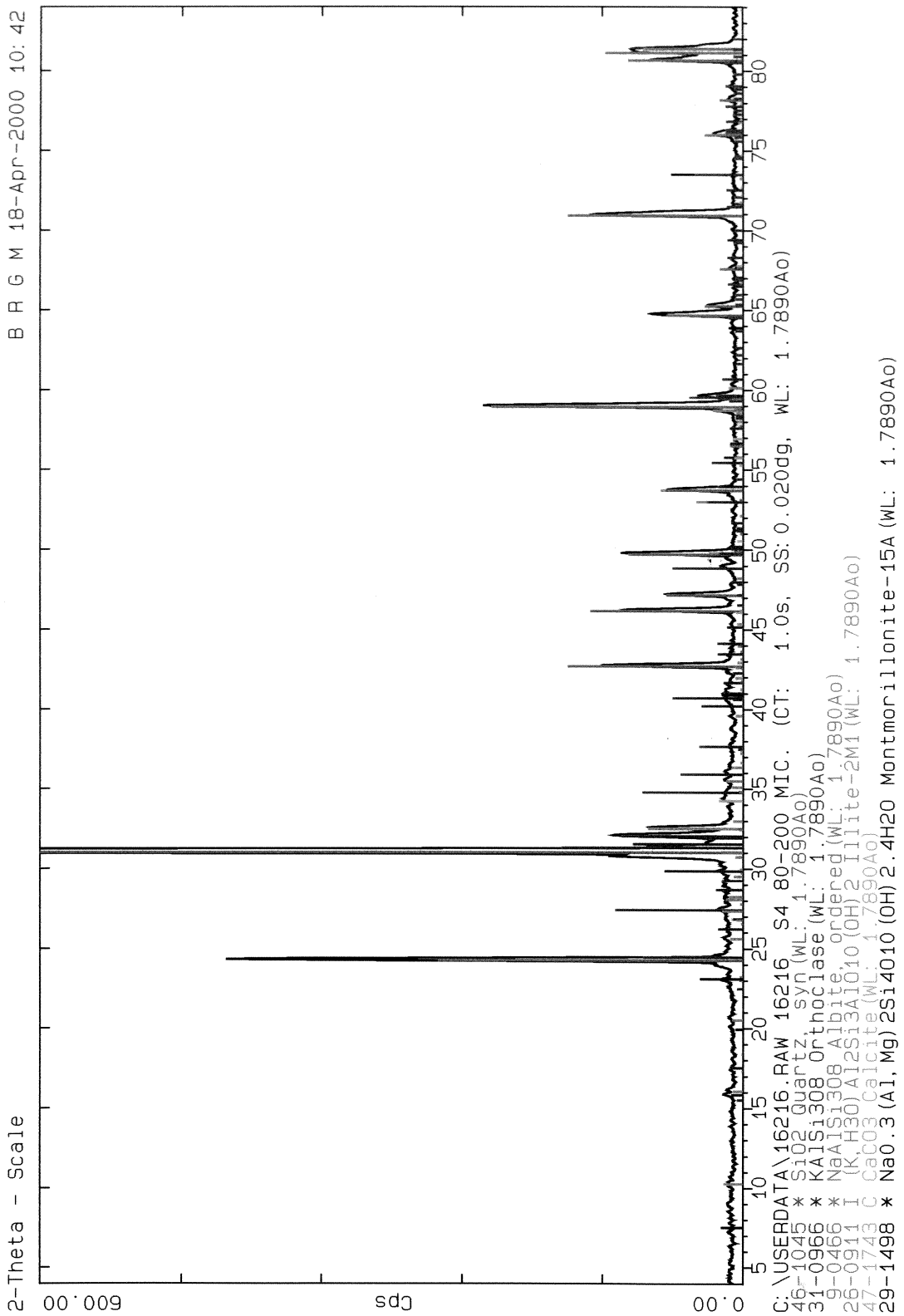
Quartz abondant (fourchette 65-70%)
Orthose faible
Plagioclase traces/faible
Mica/Illite en infratraces
Calcite en infratraces
Smectite (probable) traces/faible (à confirmer éventuellement sur lame glycolée)
Très peu d'amorphes aux rayons X.

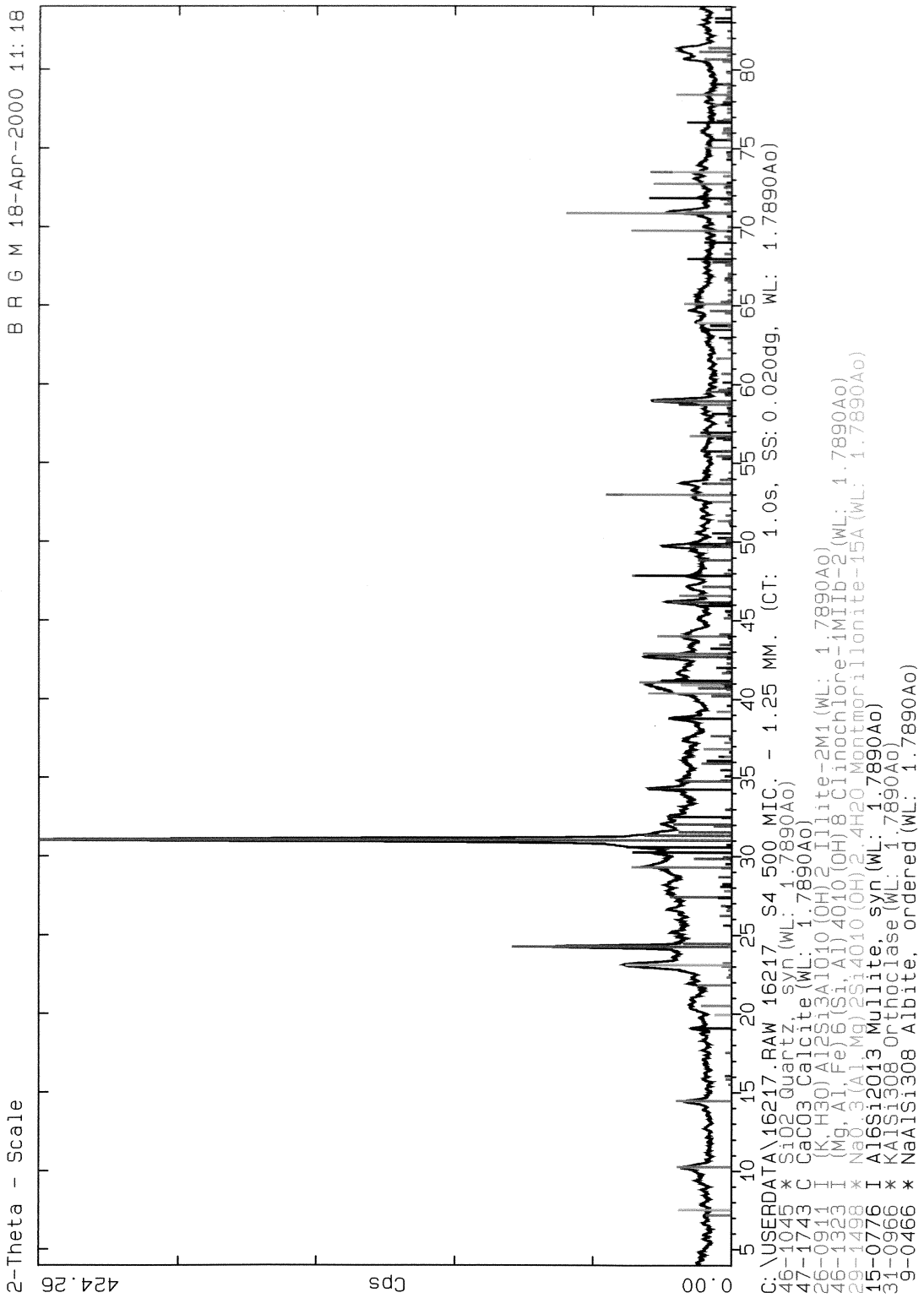
Echantillon S4 500µm-1,25 mm

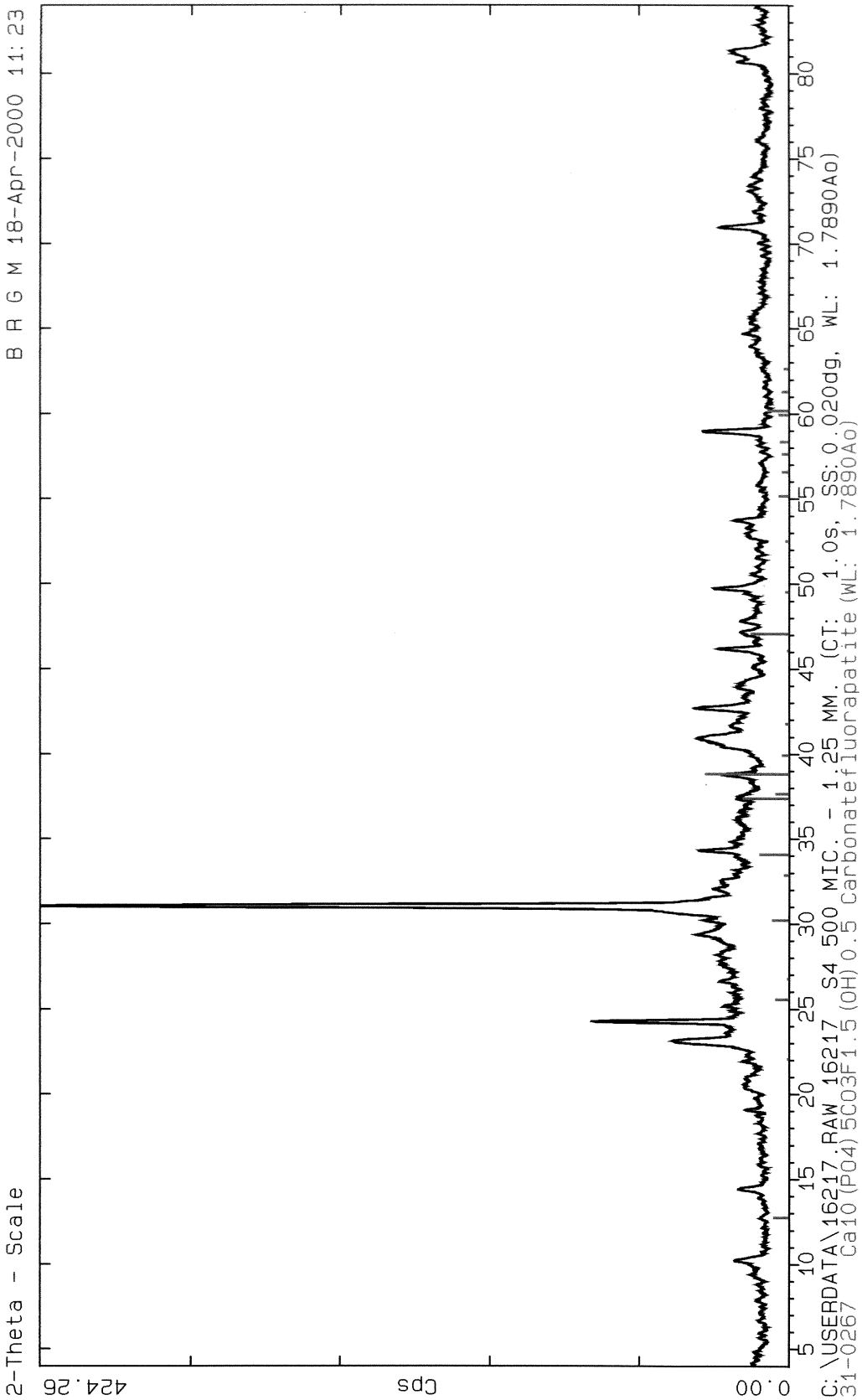
Quartz traces/faible (~10%)
Calcite en traces
Mica/Illite faible
Chlorite faible
Smectite (probable) faible (à confirmer éventuellement sur lame glycolée)
Mullite traces/faible
Orthose en traces
Plagioclase en infratraces
Apatite (type carbonatefluorapatite) probable, en infratraces
Des amorphes présents, fond continu du diffractogramme assez élevé.


B R G M 18-Apr-2000 09:07
2-Theta - Scale
Cps
400.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16215.RAW 16215 S4 <36 MIC (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite, ordered (WL: 1.7890Ao)
31-0966 * KAlSi3O8 Orthoclase (WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
45-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)
29-1498 Q Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A (WL: 1.7890Ao)
19-1061 * (Na,Ca)2(Fe,Mn)3Fe2(Si,Al)8O22(OH,F)2 Riebeckite (WL: 1.7890Ao)


B R G M 18-Apr-2000 09:15
2-Theta - Scale
400.00
Cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16215.RAW 16215 S4 <36 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
42-1340 * FeS2 Pyrite (WL: 1.7890Ao)


B R G M 18-Apr-2000 10:42
2-Theta - Scale
600.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16216.RAW 16216 S4 80-200 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
31-0966 * KAlSi3O8 Orthoclase (WL: 1.7890Ao)
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite, ordered (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
29-1498 * Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A (WL: 1.7890Ao)


B R G M 18-Apr-2000 11:18
2-Theta - Scale
424.26
Cps
0.00
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
C:\USERDATA\16217.RAW 16217 S4 500 MIC. - 1.25 MM. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)
29-1498 * NaO.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A (WL: 1.7890Ao)
15-0776 I Al6Si2O13 Mullite, syn (WL: 1.7890Ao)
31-0966 * KAlSi3O8 Orthoclase (WL: 1.7890Ao)
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite, ordered (WL: 1.7890Ao)


B R G M 18-Apr-2000 11:23
2-Theta - Scale
424.26
Cps
0.00
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
C:\USERDATA\16217.RAW 16217 S4 500 MIC. - 1.25 MM. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
31-0267 Ca10(PO4)5CO3F1.5(OH)0.5 Carbonatefluorapatite (WL: 1.7890Ao)

Identification minéralogique de 2 échantillons référencés : S4 1/8 <15µm 16,97g et S4 1/8 15-36µm 18,64g

MINERALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Appareillage : *SIEMENS D 5000 automatisé*

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84°2θ pour les diffractogrammes de poudre et de 2 à 36°2θ pour les diagrammes d'argiles sur lames orientées.
- Vitesse de balayage de : 0,02°2 θ/seconde
- Echantillon tournant pour les poudres – fixe pour les argiles

Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT

RESULTATS

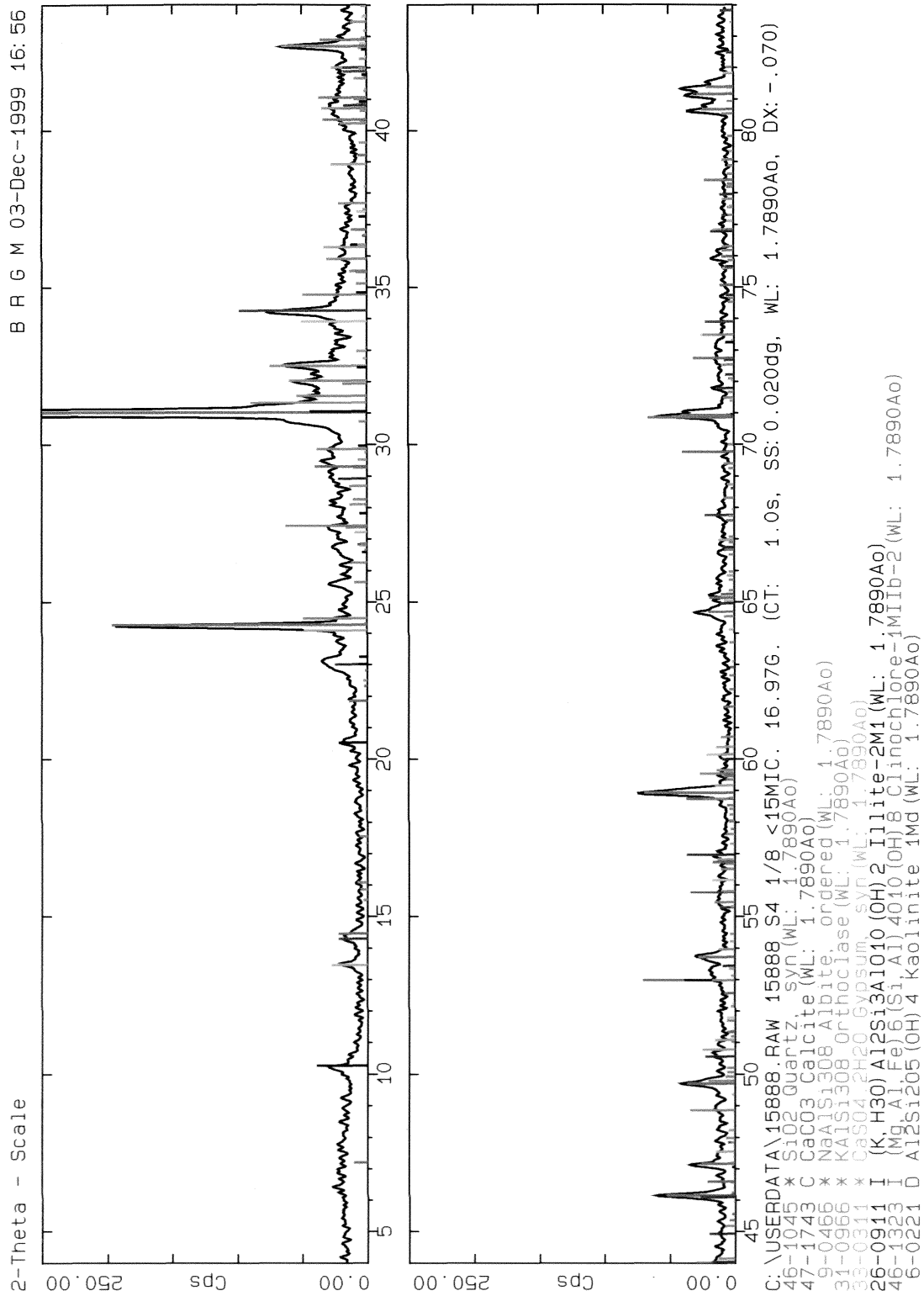
Echantillon S4 1/8 <15µm

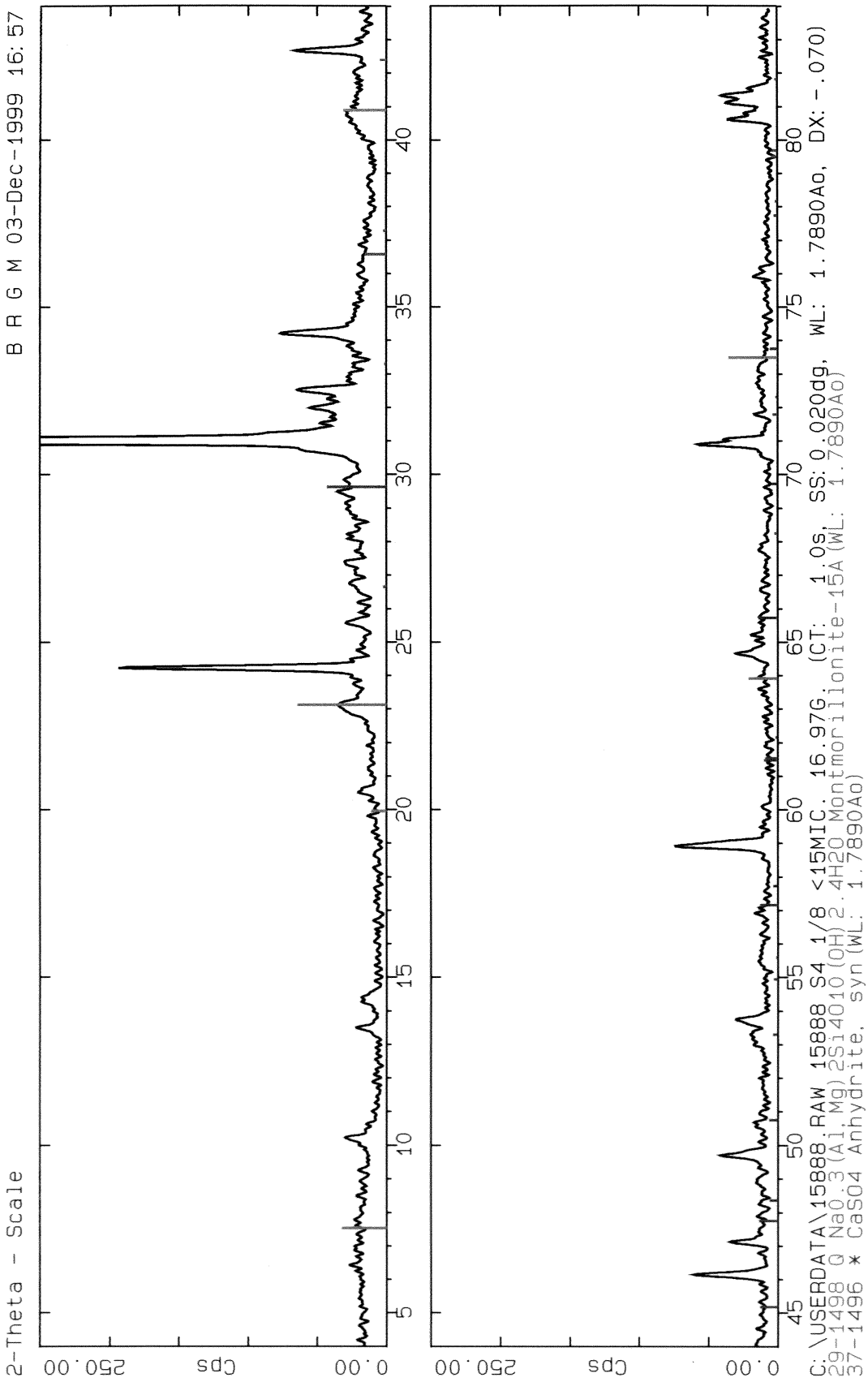
Quartz faible (~15 à 20%)
Calcite en trace (~5%)
Plagioclase
Orthose } faibles (~10%)
Gypse en trace (quelques %)
Anhydrite en infratrace
Fraction phylliteuse assez abondante (~60%) composée de :
Illite/Mica ~45%
Kaolinite ~25%
Chlorite ~8%
Smectite ~22% (interstratifié irrégulier Smectite-Illite très illitique)

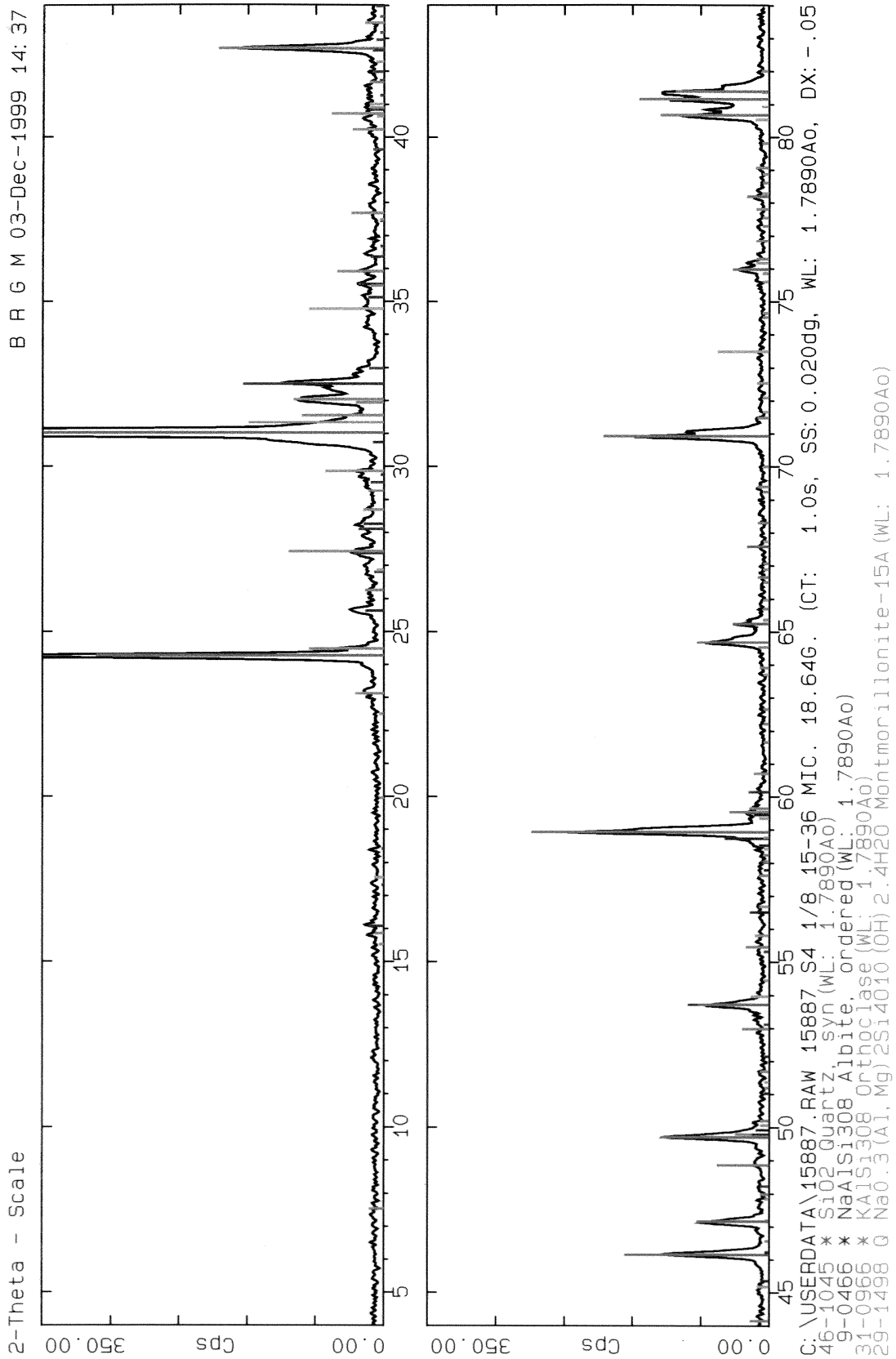
Identification minéralogique de 2 échantillons référencés : S4 1/8 <15µm 16,97g et S4 1/8 15-36µm 18,64g

Echantillon S4 1/8 15-36 µm

Quartz assez abondant (~40 à 45%)
Plagioclase
Orthose } faibles (~15 à 20%)
Smectite très probable (présente)
(lames orientées non demandées pour plus de précisions).


B R G M 03-Dec-1999 16:56
2-Theta - Scale
250.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\15888.RAW 15888 S4 1/8 <15MIC. 16.97G. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.070)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite, ordered (WL: 1.7890Ao)
31-0966 * KAlSi3O8 Orthoclase (WL: 1.7890Ao)
33-0311 * CaSO4.2H2O Gypsum, syn (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)
6-0221 D Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite 1Md (WL: 1.7890Ao)


B R G M 03-Dec-1999 16:57
2-Theta - Scale
Cps
250.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\15888.RAW 15888 S4 1/8 <15MIC. 16.97G. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.070)
29-1498 Q NaO.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A(WL: 1.7890Ao)
37-1496 * CaSO4 Anhydrite, syn(WL: 1.7890Ao)


B R G M 03-Dec-1999 14:37
2-Theta - Scale
Cps
350.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\15887.RAW 15887 S4 1/8 15-36 MIC. 18.64G. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.05
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite, ordered (WL: 1.7890Ao)
31-0966 * KAlSi3O8 Orthoclase (WL: 1.7890Ao)
29-1498 Q Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A (WL: 1.7890Ao)

Identification minéralogique d'un échantillon référencé : S4.A 2 à 7,5µm

MINERALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Appareillage : *SIEMENS D 5000 automatisé*

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84°2θ pour le diagramme de poudre et de 2 à 36°2θ pour les diffractogrammes obtenus à partir des lames orientées.
- Vitesse de balayage de : 0,02°2 θ/seconde
- Echantillon tournant pour la poudre – fixe pour les argiles

Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT

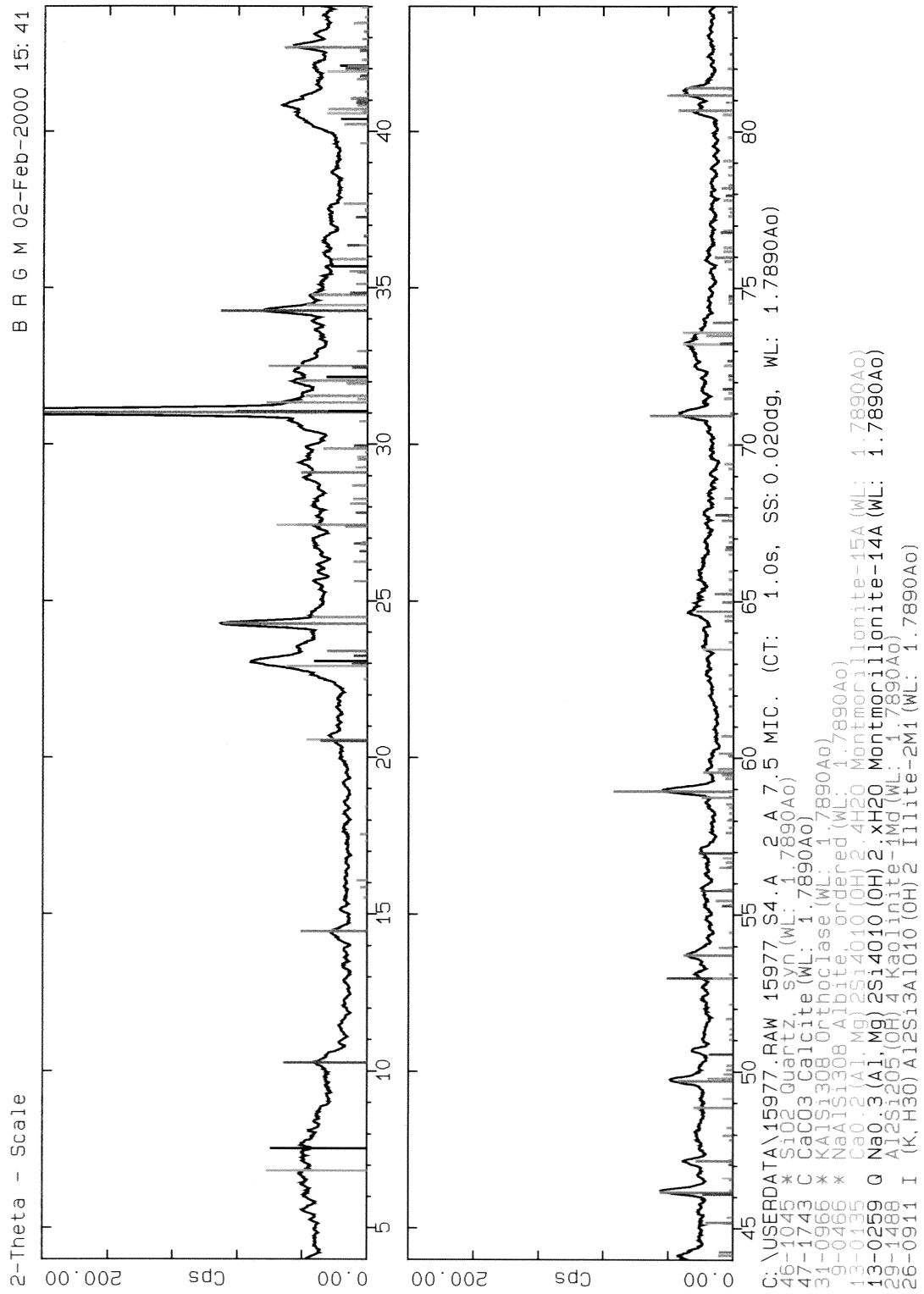
RESULTATS

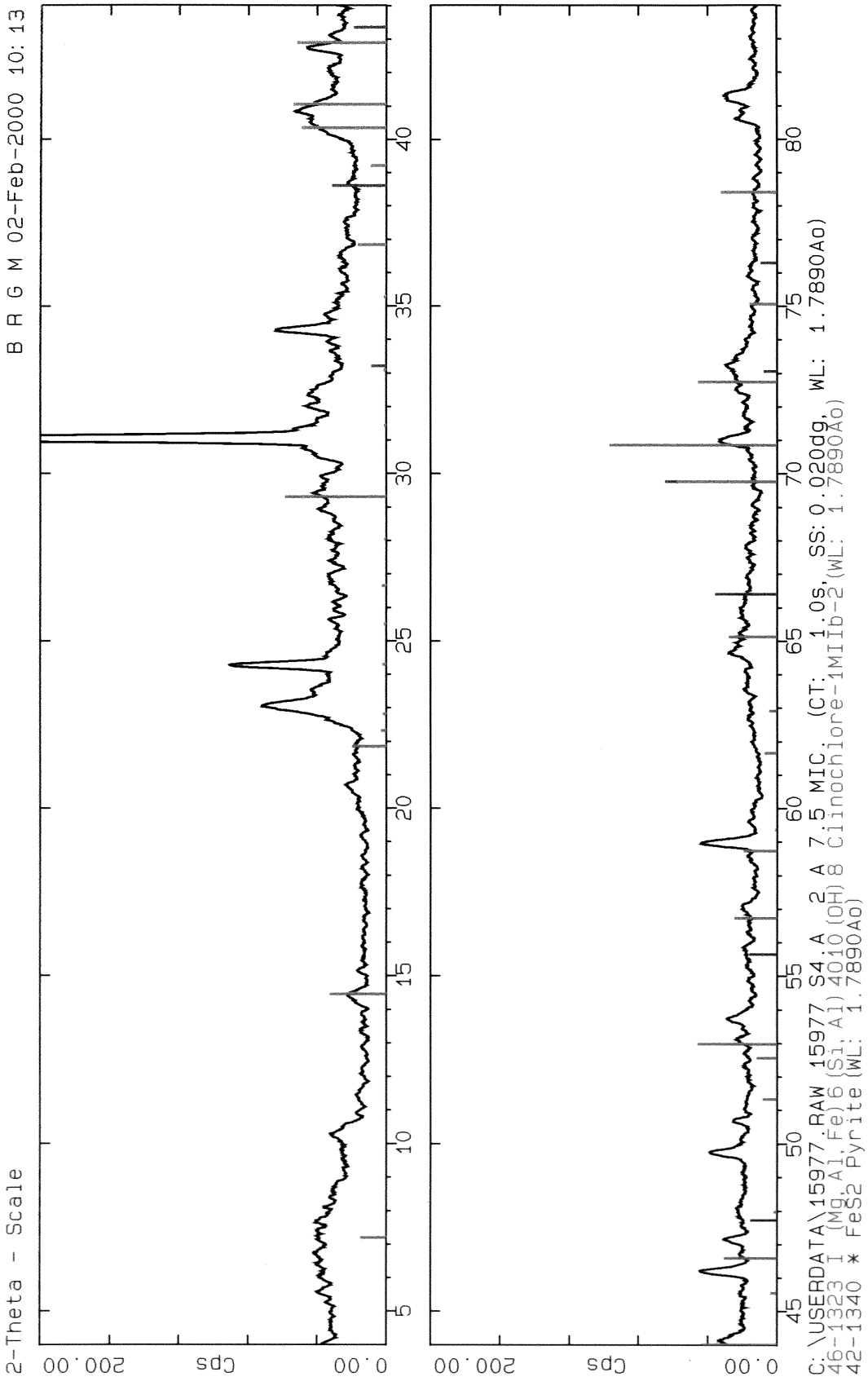
Echantillon S4.A 2 à 7,5µm

Quartz traces/faible (fourchette 5 à 10%) vraisemblablement
Calcite en traces
Orthose en traces
Plagioclase en traces
Pyrite en traces

Fraction argileuse présente composée de (sur base 100) :

Smectite ~69%
Illite ~19%
Kaolinite ~12%
Chlorite en traces


B R G M 02-Feb-2000 15:41
2-Theta - Scale
cps
200.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\15977.RAW 15977 S4.A 2 A 7.5 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
31-0966 * KAlSi3O8 Orthoclase (WL: 1.7890Ao)
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite, ordered (WL: 1.7890Ao)
13-0135 CaO.2(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A (WL: 1.7890Ao)
13-0259 Q NaO.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.xH2O Montmorillonite-14A (WL: 1.7890Ao)
29-1488 Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite-1Md (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)


B R G M 02-Feb-2000 10:13
2-Theta - Scale
Cps
200.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\15977.RAW 15977 S4.A 2 A 7.5 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)
42-1340 * FeS2 Pyrite (WL: 1.7890Ao)

Identification minéralogique d'un échantillon référencé : S4-A <2µm-4

MINERALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Appareillage : *SIEMENS D 5000 automatisé*

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84°2θ pour la poudre et de 2 à 36°2θ pour les lames d'argiles (normale – glycolée pendant 12 heures – chauffée à 490°C pendant 4 heures).
- Vitesse de balayage de : 0,02°2 θ/seconde
- Echantillon tournant pour la poudre – fixe pour les argiles.

Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT

RESULTATS

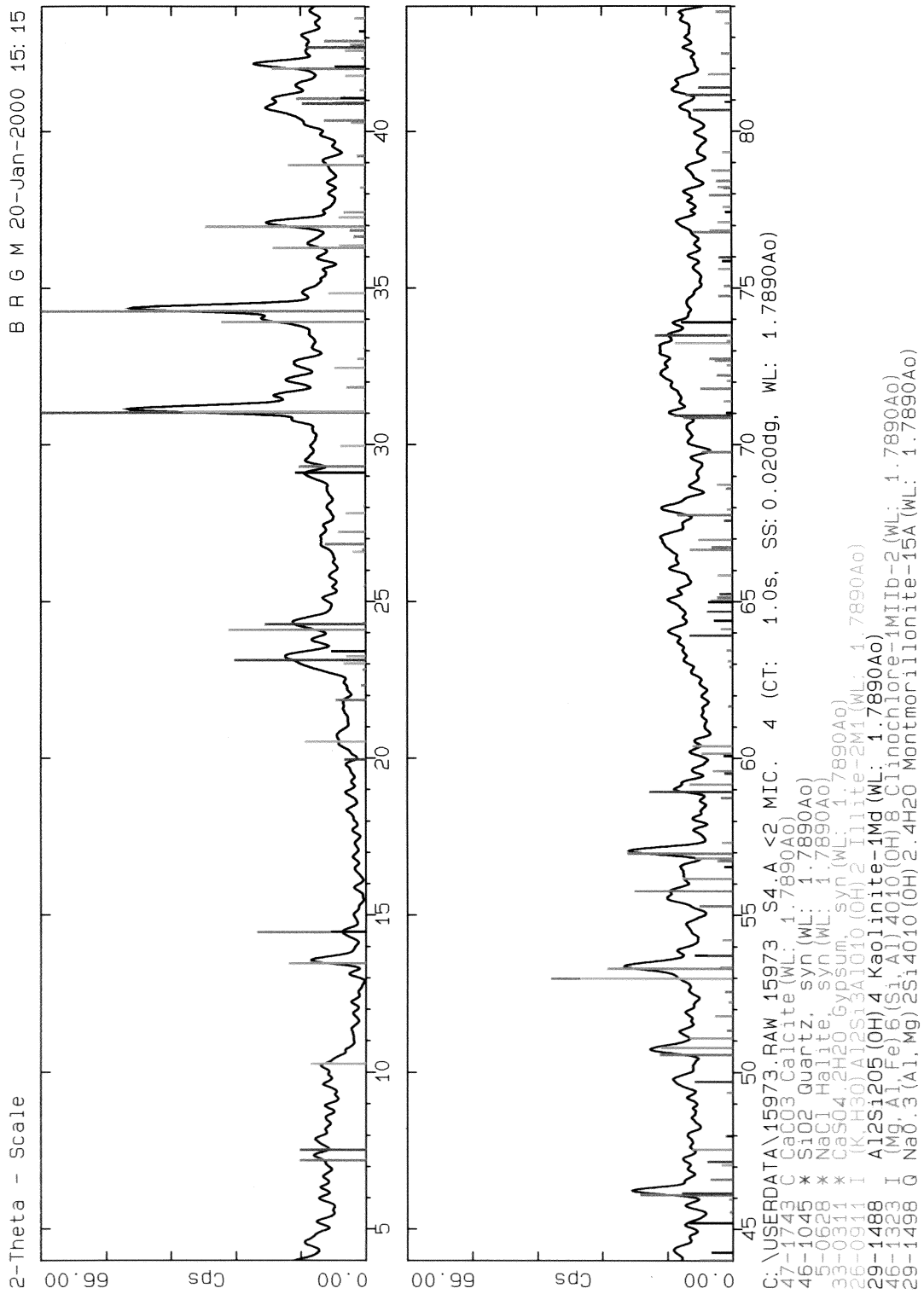
Echantillon S4-A <2µm.4

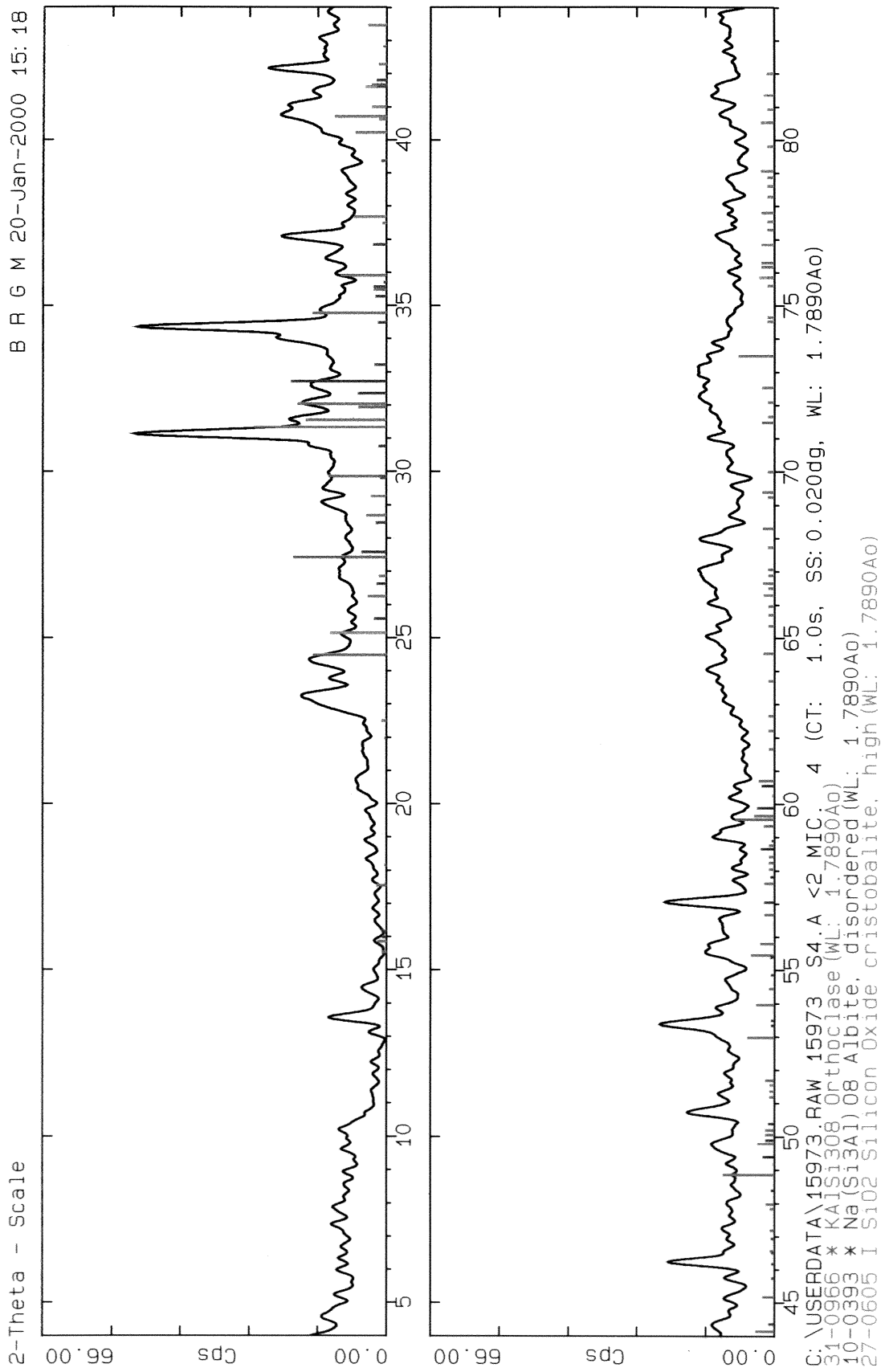
Phases minérales cristallisées :

Calcite faible
Quartz en traces
Halite en traces
Gypse en traces
Orthose en infratraces
Plagioclase en infratraces
Cristobalite en infratraces

Fraction argileuse présente composée de (sur base 100) :

Smectite ~64%
Illite ~23%
Kaolinite ~13%
Chlorite en traces


B R G M 20-Jan-2000 15:15
2-Theta - Scale
66.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\15973.RAW 15973 S4.A <2 MIC. 4 (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
5-0628 * NaCl Halite, syn (WL: 1.7890Ao)
33-0311 * CaSO4.2H2O Gypsum, syn (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
29-1488 Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite-1Md (WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)
29-1498 Q Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A (WL: 1.7890Ao)


B R G M 20-Jan-2000 15:18
2-Theta - Scale
66.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\15973.RAW 15973 S4.A <2 MIC 4 (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
31-0966 * KAlSi3O8 Orthoclase(WL: 1.7890Ao)
10-0393 * Na(Si3Al)O8 Albite, disordered(WL: 1.7890Ao)
27-0605 I SiO2 Silicon Oxide cristobalite, high(WL: 1.7890Ao)

ANNEXE 5

Extractions séquentielles

Pour la détermination des différentes associations métal-solides, le schéma des extractions chimiques séquentielles sélectives appliqué est une combinaison des extractions proposées par Lebourg *et al.* (1996), Tessier *et al.* (1979), Hall *et al.* (1996a, 1996b).

La classification des phases est :

- 1 : les métaux solubles et/ou échangeables,
- 2 : les métaux liés aux carbonates,
- 3 : les métaux complexés à la matière organique,
- 4 : les métaux associés aux oxydes-hydroxydes de Fe et Mn,
- 5 : les métaux associés aux sulfures,
- 6 : les métaux résiduels.

Le solide a été traité de façon successive avec les différents extractants en triplicat.

L'ensemble solide-extractant a été centrifugé et la phase liquide surnageante récupérée est filtrée (0,45 µm) puis analysée.

Le résidu a été lavé à l'eau MilliQ puis séparé de la solution de lavage par centrifugation, et mis en contact avec l'extractant suivant.

L'analyse des métaux étudiés dans les solutions extractantes a permis de quantifier leur répartition dans les différentes phases constituant le solide.

Description des protocoles expérimentaux appliqués lors des extractions chimiques séquentielles

Phase géochimique associée	Méthode choisie	Conditions opératoires
1. la fraction soluble et/ou échangeable	Lebourg *et al.* (1996)	2 g solide (< 50 µm) + 40 mL $NaNO_3$ 0.1M Agitation 2 h, 200 rpm, à température ambiante Centrifugation puis lavage H_2O (20 mL).
2. la fraction carbonatée	Tessier *et al* (1979)	Le résidu 1 + 40 mL $NaCOOCH_3$ 1M, pH 5 Agitation 6 h, 200 rpm Centrifugation puis lavage H_2O (20mL).
3. la matière organique	Hall *et al.* (1996a)	Le résidu 2 + 30 mL $Na_4P_2O_7$ 0.1M, pH 10 Agitation 1,5 h, 200 rpm Centrifugation. + 30 mL $Na_4P_2O_7$ 0.1M, pH 10 Agitation 1 h. Centrifugation puis lavage H_2O (30 mL) Les 2 solutions extract. sont réunies pour analyse
4. les oxydes-hydroxydes de Fe et de Mn	Hall *et al.* (1996b)	Le résidu 3 + 50 mL NH_2OH-HCl (0,04 M dans 25 % CH_3 COOH) Agitation pendant 4 h à 90 °C Centrifugation puis lavage H_2O (30 mL).
5. les sulfures	Tessier *et al.* (1979)	Le résidu 4 + 20 mL H_2O_2 (30 %) pH 2 (HNO_3) Agitation 0.5 h puis 2 h à 85 °C . + 10 mL H_2O_2 (30 %) et agitation 1 h à 85 °C. Refroidissement + 30 mL NH_4COOCH_3 1M Agitation une nuit Centrifugation puis lavage H_2O (30 mL)

Bibliographie :

Hall G.E.M., Vaive J.E. *et al.* (1996a) - Analytical aspects of the application of sodium pyrophosphate reagent in the specific extraction of the labile organic component of humus and soils. *Geochem. Explo.*, **56**, p. 23-36.

Hall G.E.M., Vaive J.E. *et al.* (1996b) - Selective leaches revisited with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxyde phase extraction. *J. Geochem. Explo.*, **56**, p. 59-78.

Lebourg A., Sterckeman, *et al.* (1996) - Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, **16**, p. 201-215.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979) - Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**, 7, p. 844-851.

ANNEXE 6

Sol S4 : analyses des essais chimiques

Résultats des extractions séquentielles sur l'échantillon de sol S4

		poids solide	Volume	Aluminium				Cadmium			
		initial	**initial**	[Al]	Qté	Qté	Al extrait	[Cd]	Qté	Qté	Cd extrait
		g	Binf	.3				20			
			Bsup	10000				10000			
			ml	mg/l	mg	mg/g	%	µg/l	µg	µg/g	%
échangeable	Blanc 1	-	119.998	<0,30				<20,			
	Extraction S4-1	6.0005	120.011	<0,30			**0.0**	<20,	0	0	**0.0**
carbonates + adsorbés	Blanc 2	-	120.052	<0,30				<20,			
	Extraction S4-2	6.0005	119.784	1.23	0.15	**0.025**	**0.1**	745	89.24	**14.87**	**70.8**
matière organique	Blanc 3 - 1		90.084	<0,30				<20,			
	Extraction S4-3-1	6.0005	90.051	4.95	0.45	0.074		102	9.19	1.53	
	Blanc 3 - 2		89.499	<0,30				<20,			
	Extraction S4-3-2	6.0005	89.472	1.03	0.09	0.015		21	1.88	0.31	
	somme Blanc 3	-	179.583								
	somme extract. S4-3	6.0005	179.523		0.54	**0.090**	**0.2**		11.06	**1.84**	**8.8**
oxyhydroxyde de Fer, Mn	Blanc 4	-	143.818	<0,30				<20,			
	Extraction S4-4	6.0005	145.824	32.3	4.71	**0.785**	**1.7**	73	10.65	**1.77**	**8.4**
sulfures residuels	Blanc 5	-	196.821	<0,30				<20,			
	Extraction S5-5	6.0005	182.6394	8.65	1.58	**0.263**	**0.6**	<20,	0.00	**0.00**	**0.0**
résiduel estimé par différence entre quantité	somme 5 extractions	-	45		6.98	1.162			110.95	18.490	
extraite lors des 5 extractions précédentes	quantité ds solide	6.0005	45	327	273.05	45.505			126.01	21	
et quantité initiale mesurée dans solide	Résiduel				266.08	**44.343**	**97.4**		15.06	**2.510**	**12.0**

		Calcium				Chrome				Cobalt			
			Qté	Qté	extrait		Qté	Qté	extrait		Qté	Qté	extrait
		.5				50				20			
		10000				10000				10000			
		mg/l	mg	mg/g	%	µg/l	µg	µg/g	%	µg/l	µg	µg/g	%
échangeable	Blanc 1	<0,5				<50,				<20,			
	Extraction S4-1	52.8	6.336597	1.056	**9.9**	<50,	0	0	**0.0**	<20,	0	0	**0.0**
carbonates + adsorbés	Blanc 2	<0,5				62				<20,			
	Extraction S4-2	286	34.26	**5.71**	**53.3**	<50,	0.00	**0.00**	**0.0**	24	2.87	**0.48**	**4.0**
matière organique	Blanc 3 - 1	<0,5				<50,				<20,			
	Extraction S4-3-1	29.2	2.63	0.44		57	5.13	0.86		30	2.70	0.45	
	Blanc 3 - 2	<0,5				<50,				<20,			
	Extraction S4-3-2	4.8	0.43	0.07		<50,	0.00	0.00		<20,	0.00	0.00	
	somme Blanc 3												
	somme extract. S4-3		3.06	**0.51**	**4.8**		5.13	**0.86**	**1.1**		2.70	**0.45**	**3.8**
oxyhydroxyde de Fer, Mn	Blanc 4	2.3				772				<20,			
	Extraction S4-4	28	4.08	**0.68**	**6.3**	682	0.00	**0.00**	**0.0**	122	17.79	**2.96**	**24.7**
sulfures residuels	Blanc 5	0.9				<50,				<20,			
	Extraction S5-5	4.6	0.84	**0.14**	**1.3**	64	11.69	**1.95**	**2.4**	<20,	0.00	**0.00**	**0.0**
résiduel estimé par différence entre quantité	somme 5 extractions		48.58	8.095			16.82	2.803			23.37	3.894	
extraite lors des 5 extractions précédentes	quantité ds solide		64.33	10.72			480.04	80			72.01	12	
et quantité initiale mesurée dans solide	Résiduel		15.75	**2.625**	**24.5**		463.22	**77.197**	**96.5**		48.64	**8.106**	**67.5**

		Cuivre				Fer				Manganèse			
			Qté	Qté	extrait		Qté	Qté	extrait		Qté	Qté	extrait
		20 10000 µg/l	µg	µg/g	%	.1 10000 mg/l	mg	mg/g	%	50 10000 µg/l	µg	µg/g	%
échangeable	Blanc 1	<20,				<0,10				<50,			
	Extraction S4-1	<20,	0	0	**0.0**	<0,10	0	0	**0.0**	<50,	0	0	**0.0**
carbonates + adsorbés	Blanc 2	<20,				<0,10				<50,			
	Extraction S4-2	89	10.66	**1.78**	**2.8**	1.19	0.14	**0.02**	**0.1**	3400	407.27	**67.87**	**11.3**
matière organique	Blanc 3 - 1	<20,				<0,10				<50,			
	Extraction S4-3-1	553	49.80	8.30		32.1	2.89	0.48		1540	138.68	23.11	
	Blanc 3 - 2	<20,				<0,10				<50,			
	Extraction S4-3-2	105	9.39	1.57		10.9	0.98	0.16		450	40.26	6.71	
	somme Blanc 3 somme extract. S4-3		59.19	**9.86**	**15.7**		3.87	**0.64**	**2.4**		178.94	**29.82**	**5.0**
oxyhydroxyde de Fer, Mn	Blanc 4	<20,				0.25				<50,			
	Extraction S4-4	582	84.87	**14.14**	**22.5**	349	50.86	**8.48**	**31.9**	4030	587.67	**97.94**	**16.3**
sulfures residuels	Blanc 5	<20,				<0,10				<50,			
	Extraction S5-5	51	9.31	**1.55**	**2.5**	12.3	2.25	**0.37**	**1.4**	129	23.56	**3.93**	**0.7**
résiduel estimé par différence entre quantité extraite lors des 5 extractions précédentes et quantité initiale mesurée dans solide	somme 5 extractions		164.04	27.337			57.11	9.518			1197.44	199.557	
	quantité ds solide		378.03	63			159.49	26.58			3600.30	600	
	Résiduel		213.99	**35.663**	**56.6**		102.38	**17.062**	**64.2**		2402.86	**400.443**	**66.7**

		Nickel				Plomb			
			Qté	Qté	extrait		Qté	Qté	extrait
		50 10000 µg/l	µg	µg/g	%	20 50000 µg/l	µg	µg/g	%
échangeable	Blanc 1	<50,				<20,			
	Extraction S4-1	<50,	0	0	**0.0**	<20,	0	0	**0.0**
carbonates + adsorbés	Blanc 2	<50,				<20,			
	Extraction S4-2	<50,	0.00	**0.00**	**0.0**	3800	455.18	**75.86**	**7.5**
matière organique	Blanc 3 - 1	<50,				<20,			
	Extraction S4-3-1	138	12.43	2.07		16700	1503.85	250.62	
	Blanc 3 - 2	<50,				<20,			
	Extraction S4-3-2	<50,	0.00	0.00		3200	286.31	47.71	
	somme Blanc 3 somme extract. S4-3		12.43	**2.07**	**6.9**		1790.17	**298.34**	**29.6**
oxyhydroxyde de Fer, Mn	Blanc 4	<50,				<20,			
	Extraction S4-4	221	32.23	**5.37**	**17.9**	12870	1876.76	**312.77**	**31.0**
sulfures residuels	Blanc 5	<50,				87			
	Extraction S5-5	<50,	0.00	**0.00**	**0.0**	291	37.26	**6.21**	**0.6**
résiduel estimé par différence entre quantité extraite lors des 5 extractions précédentes et quantité initiale mesurée dans solide	somme 5 extractions		44.65	7.442			4159.36	693.169	
	quantité ds solide		180.02	30			6054.50	1009	
	Résiduel		135.36	**22.558**	**75.2**		1895.14	**315.831**	**31.3**

		Zinc				Silice			
			Qté	Qté	Zn extrait		Qté	Qté	Si extrait
		50 50000 µg/l	µg	µg/g	%	.5 10000 mg/l	mg	mg/g	%
échangeable	Blanc 1 Extraction S4-1	<50, <50,	0	0	**0.0**	0 3.7	0.44	0.07	**0.0**
carbonates + adsorbés	Blanc 2 Extraction S4-2	<50, 16300	1952.48	**325.39**	**20.5**	<0,5 14	1.68	**0.28**	**0.1**
matière organique	Blanc 3 - 1 Extraction S4-3-1 Blanc 3 - 2 Extraction S4-3-2 somme Blanc 3 somme extract. S4-3	<50, 8150 <50, 1300	733.92 116.31 850.23	122.31 19.38 **141.69**	**8.9**	<0,5 56.1 <0,5 37.5	5.05 3.36 8.41	0.84 0.56 **1.40**	**0.4**
oxyhydroxyde de Fer, Mn	Blanc 4 Extraction S4-4	67 20500	2979.63	**496.56**	**31.3**	<0,5 145	21.14	**3.52**	**1.1**
sulfures residuels	Blanc 5 Extraction S5-5	<50, 1270	231.95	**38.66**	**2.4**	<0,5 80.6	14.72	**2.45**	**0.7**
résiduel estimé par différence entre quantité extraite lors des 5 extractions précédentes et quantité initiale mesurée dans solide	somme 5 extractions quantité ds solide Résiduel		6014.29 9510.79 3496.50	1002.298 1585 **582.702**	**36.8**		46.39 1987.61 1941.21	7.732 331.24 **323.508**	**97.7**

	Al mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	K mg/l	Mg mg/l	PO4 mg/l	SiO_2 mg/l
Extraction HNO_3, pH 3	7,19	148	5,57	82	5,5	4,2	125
Extraction HNO_3, pH 5	0,44	120	0,07	77,7	3,6	1,9	40,7
pH naturel	0,37	20,8	0,18	50,8	0,8	2,3	26,1
Citrate Blanc	< 0,15	1,3	0,06	16,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Extraction citrate	34,3	163	71,1	21,2	8	< 0,1	135
EDTA Blanc	< 0,15	0,5	< 0,02	61,5	< 0,1	< 1	< 0,1
Extraction EDTA	14,4	155	30,1	47,5	4,1	30	31,2

	As µg/l	Cd µg/l	Cr µg/l	Co µg/l	Cu µg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l
Extraction HNO_3, pH 3	< 50	389	< 25	62	167	4 719	96	7 592	25 046
Extraction HNO_3, pH 5	< 50	178	< 25	33	24	3050	41	154	8315
pH naturel	< 50	< 10	< 25	< 10	11	< 25	< 25	26	53
Citrate Blanc	< 50	< 10	< 25	< 10	< 10	< 25	< 25	< 10	< 25
Extraction citrate	318	400	216	74	455	5 622	162	17 859	35 600
EDTA Blanc	< 50	< 10	< 25	< 10	< 10	< 25	< 25	< 10	26
Extraction EDTA	240	389	107	70	573	4970	134	20 380	25 297

Analyses chimiques des solutions des batchs réalisés à l'acide HNO_3, au citrate et à l'EDTA. La contribution potentielle des réactifs EDTA et citrate aux teneurs en métaux a été contrôlée par la réalisation de blancs.

ANNEXE 7

Bilan du pilote de traitabilité biologique du sol S4D

Traitabilité des sols ADEME
Bilan pilote anaérobie S4

Etat initial

Phase liquide

Réacteur 1

Masse de sol introduit	8446 g	Volume d'eau	38,5 litres
Masse de > 8 mm enlevés	379 g		

Réacteur 2

Masse de sol introduit	3884 g	Volume d'eau	17,5 litres
Masse de > 8 mm enlevés	161 g		

Réacteur 3

Masse de sol introduit	3919 g	Volume d'eau	17,5 litres
Masse de > 8 mm enlevés	131 g		

Réacteur 4

Masse de sol introduit	3864 g	Volume d'eau	17,5 litres
Masse de > 8 mm enlevés	176 g		

Total

Masse de sol introduit	20113 g		
Masse de > 8 mm enlevés	847 g	Total	91 litres

Etat final

Phase liquide récupérée par pompage

Réacteur 1	31,55 litres								
Réacteur 2	13,39 litres								
Réacteur 3	12,2 litres								
Réacteur 4	11,748			Volume total de surnageant :		68,89 litres		Volume total liquide :	77,54 litres

Quantité de fines dans le liquide pompé 18 g
centrifugation 30 min à 4000 rpm

R4,1	250 ml	tare	1,2866 + solide	1,3402 soit	0,2144 g/l	de MES
R4,2	250 ml	tare	1,2871 + solide	1,3665	0,3176 g/l	de MES

Phase solide récupérée sur buchner

Filtrats récupérés : 8,656 litres
Volume d'eau rinçage 10,74 litres

		Plomb%	Zinc%	Sulfures%	Pb g	Zn g	sulfures g
Masse de sol récupéré et séché à 40°C	14,528 kg	0,12	0,18	0,07	17,43	26,15	10,17
Mousses séchées	0,524 kg	0,21	0,32	0,1	1,10	1,68	0,52
Mousses + sol séchées	0,398 kg	0,18	0,27	0,05	0,72	1,07	0,20
					19,25	**28,90**	**10,89**
% total mousses	6 %				9,44 %	9,52 %	6,64 %

Teneurs en métaux dans le liquide **mg/l**

	R1	R2	R3	R4	M
Pb	0,42	0,04	0,16	0,37	0,2475
Zn	33	11	39	42	31,25

% récupérés en phase liquide

Pb	0,12 %
Zn	**7,75** %

Masses de métaux dans le liquide

Pb	22 mg
Zn	2428 mg

Masses de métaux dans le solide

Pb	19,25 g
Zn	28,90 g

ANNEXE 8

Observations minéralogiques sous loupe binoculaire et au MEB des fractions séparées par densimétrie

Observation à la loupe binoculaire

Fraction > 1,25 mm

- débris de roche à quartz dominant, feldspath et traces de micas : A*
- débris de roche orientée grise type schiste : P
- débris de roche mélanocrate à grain fin : T
- quartz : P
- feldspath : R
- grès à quartz dominant et hydroxyde de fer : P
- scorie bulleuse noire friable : P
- scorie bulleuse blanc laiteux : R
- scorie hétérogène, bulleuse, grise à brun rouille : P
- scorie microbulleuse submétallique noire : P
- grain vitreux noir, aspect fondu, non bulleux : R

Fraction 0,5-1,25 mm

Fraction 0,5-1,25 mm ; d < 2,89

- hydroxyde de fer : P
- quartz laiteux : M
- feldspath : R
- débris de roche à quartz et feldspath dominants : P
- carbonates : F
- scorie noire bulleuse : F
- scorie vert de gris : T
- scorie laiteuse bulleuse : T
- scorie bulleuse hétérogène opaque et rouille : M
- scorie microbulleuse noire métallique : P
- grain vitreux noir anthracite non bulleux : P
- débris charbonneux noir à encroûtement vitreux : T

* Par ordre décroissant : TA = Très Abondant, A = Abondant, M = Moyen, P = Présent, F = Faible, R = Rare, T = traces

Fraction 0,5-1,25 mm ; 2,89 < d < 3,3

- grain vitreux noir anthracite non bulleux : A MEB L2G1[6]
- scorie verte bulleuse très friable : T MEB L2G2
- grain vitreux fumé (organique) : R MEB L2G3
- grain blanc laiteux : P MEB L2G4
- sphère métallique noire : T
- feldspath laiteux : T
- lamelle métallique oxydée rouille : M MEB L2G5
- carbonates : T
- chlorite : T
- scorie bulleuse bicolore noire et blanche : T MEB L2G6
- grain rouge brique : R MEB L2G7

Fraction 0,5-1,25 mm ; d > 3,3

- sphère métallique noire : T[*] MEB L3G4
- morceau vitreux noir non bulleux : M
- pyrite : P
- lamelle rouille métallique : A
- scorie vitreuse bulleuse noire et blanche : T
- agrégat gris à sulfures abondants : M MEB L3G1 et L3G2
- quartz : T
- sphère rouille : T
- lamelle brun clair très friable, aspect terreux : T MEB L3G3

Fraction 200-500 µm

Fraction 200-500 µm, d < 2,89

- quartz : A
- feldspath : R
- carbonates : F
- scorie vert de gris : R MEB L3G5

[6] La numérotation MEB LXGX indique d'une analyse qualitative (EDS) a été réalisée. Elle est présentée dans la partie « contrôle MEB + EDS» ci-après.

[*] Par ordre décroissant : TA = Très Abondant, A = Abondant, M = Moyen, P = Présent, F = Faible, R = Rare, T = traces.

- grain à séricite chlorite : F
- scorie noire bulleuse submétallique : A
- scorie bulleuse crème vitreuse : P MEB L3G6
- grain ambré vitreux indéterminé : F MEB L3G7
- hydroxyde de fer : M
- scorie bulleuse rouille : T
- débris charbonneux noir : T
- agrégat microbulleux vitreux vert très friable : T MEB L3G8
- verre noir non bulleux : F MEB L3G10
- verre rouge sombre non bulleux : T MEB L3G9

Fraction 200-500 µm, 2,89 < d < 3,3

- verre noir non bulleux : M
- sphère noire métallique : T
- agrégat à sulfures dominants : M
- scorie verte vitreuse friable : T MEB L3G11
- carbonates crème : P
- dolomite ou ankérite : R MEB L3G12
- débris métallique rouille : A
- quartz : F
- feldspath : T
- chlorite : T
- débris synthétique vert clair : T
- grain rouge brique : T
- scorie vitreuse bulleuse polychrome : T
- grain brun sombre opaque : P MEB L3G13

Fraction 200-500 µm, d > 3,3

- verre rose pâle limpide : T* MEB L3G14
- verre noir non bulleux : P
- sphère métallique noire : T
- scorie métallique grise bulleuse : F MEB L3G15

* Par ordre décroissant : TA = Très Abondant, A = Abondant, M = Moyen, P = Présent, F = Faible, R = Rare, T = Traces.

- sulfure type pyrite : M
- esquille métallique rouille : A
- agrégat vert pâle : T
- carbonates : T
- verre jaune : T
- scorie rouille bulleuse : P MEB L3G16

Fraction 80-200 µm

Fraction 80-200 µm, d < 2,89

- hydroxyde de fer : P
- quartz : A
- feldspath : F
- carbonates : F
- débris de verre noir non bulleux : P
- scorie noire vitreuse bulleuse : M
- grain ocre rouille vitreux : M
- scorie vitreuse bulleuse polychrome : P

Fraction 80-200 µm, 2,89 < d < 3,3

- verre noir non bulleux : A
- chlorite : T
- carbonates : P
- grain rouille : A MEB L4G1
- scorie vert clair : F
- andalousite : T
- grain à séricite chlorite : F
- muscovite : T

Fraction 80-200 µm, d > 3,3

- grain parallélépipède orangé vitreux indéterminé : M MEB L4G2
- verre noir non bulleux : P
- pyrite : A
- sphère vitreuse noire : F
- esquilles métalliques rouilles : A

- magnétite : P
- sphère métallique magnétique : P

Fraction 63-80 µm

Fraction 63-80 µm, d < 2,89

- esquilles rouille : P*
- verre noir non bulleux : P
- muscovite : T
- carbonates : P
- feldspath : F
- quartz : A
- débris végétaux : T

Fraction 63-80 µm, 2,89 < d < 3,3

- verre noir non bulleux : P
- grain rouille : M
- carbonates : P
- grain vert clair ou vert de gris : R
- sulfure pyrite probable : P
- feldspath : F
- quartz : M
- hydroxyde de fer : M

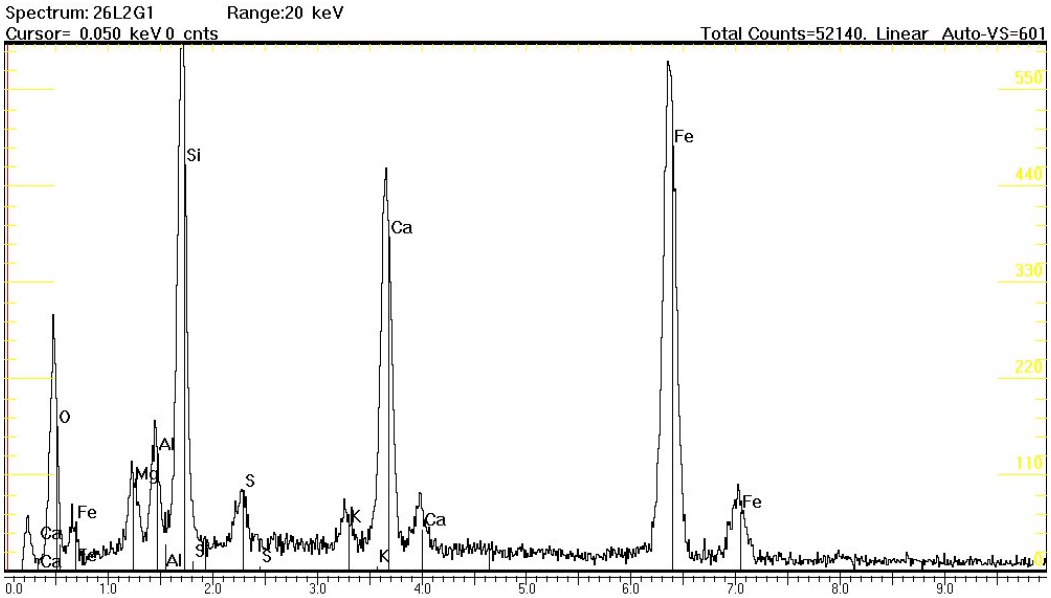
Fraction 63-80 µm, d > 3,3

- sulfures : A
- grain vitreux idem L4G2 : M
- verre noir : R
- grain rouille : F
- carbonates : T
- sphère métallique magnétique : F
- magnétite : F
- esquille métallique rouille : P

* Par ordre décroissant : TA = Très Abondant, A = Abondant, M = Moyen, P = Présent, F = Faible, R = Rare, T = Traces.

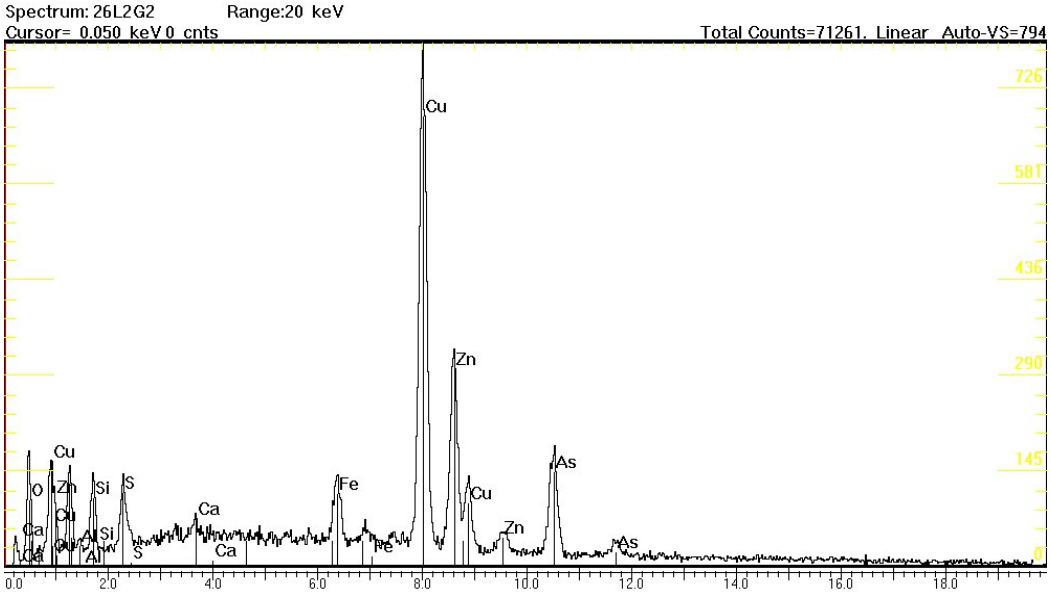
CONTRÔLE MEB + EDS

L2G1 : grain vitreux noir anthracite non bulleux : Si, Ca, Fe >> O, Al, Mg, S > K (spectre EDS n° 1).

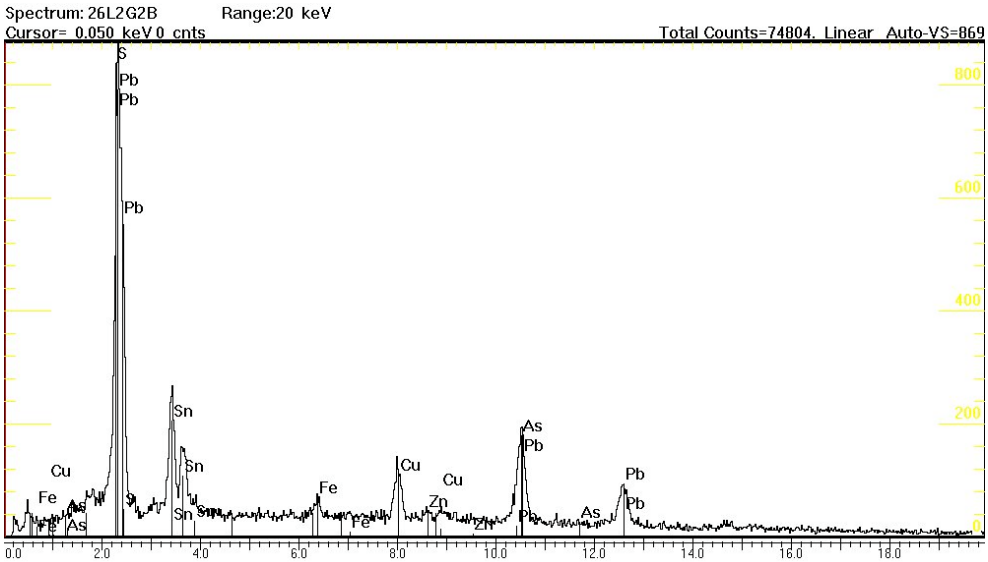


Spectre EDS n°1 : échantillon de sol S6.
grain vitreux noir anthracite non bulleux (verre).

L2G2 : scorie verte bulleuse très friable : matrice à Cu >> Zn > Mg, Ca, As, Fe, O (spectre EDS n° 2) et inclusions lourdes à Pb, Sn, Cu de 30 µm (spectre EDS n°3, image MEB n° 1).



Spectre EDS n° 2 : échantillon de sol S6.
Matrice à Cu, Zn dominants.



Spectre EDS n° 3 : échantillon de sol S6.

Inclusions lourdes à Pb, Sn.

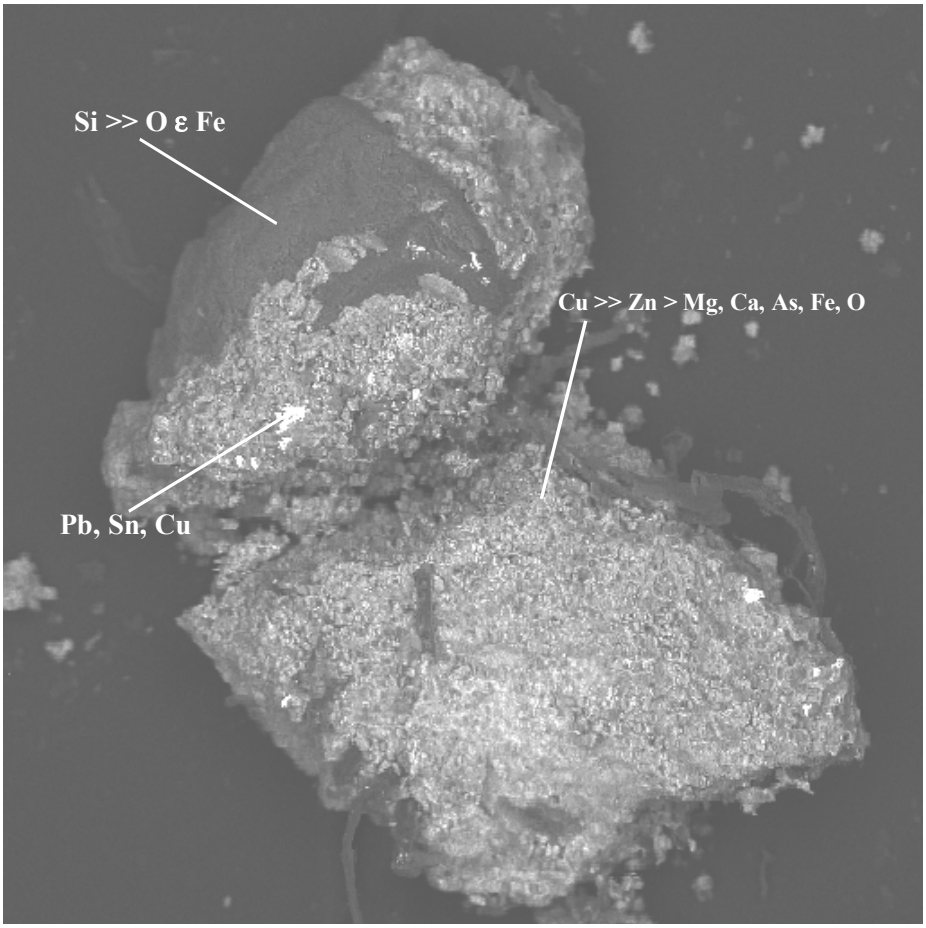
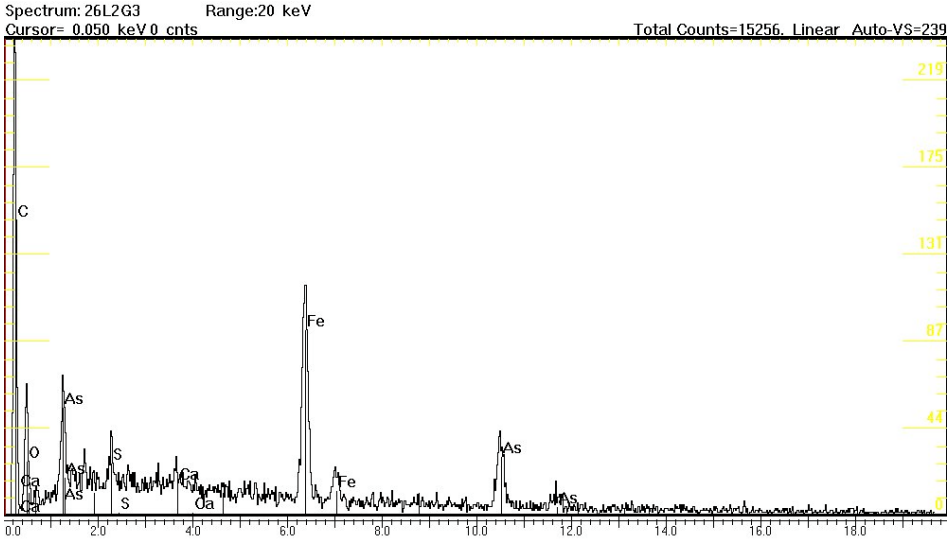


Image MEB n° 1 : électrons rétrodiffusés. Grandissement X85.

Échantillon de sol S6 : grain à matrice de Cu, Zn avec inclusions lourdes de Pb.

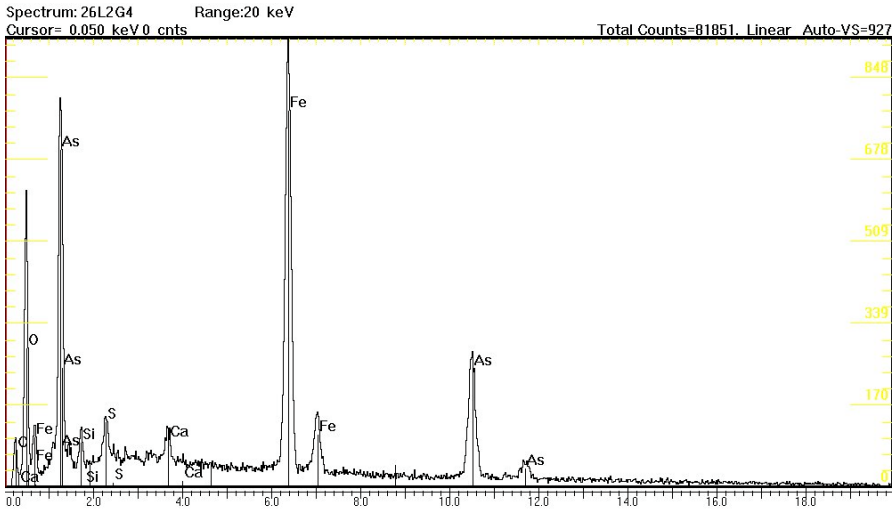
L2G3 : grain vitreux fumé : C >> Fe, As, S : organique avec As présent (spectre EDS n° 4)



Spectre EDS n° 4 : échantillon de sol S6.

Organique avec As présent.

L2G4 : grain blanc laiteux : Fe = As, O >> S, Ca : arséniate de fer (spectre EDS n° 5)



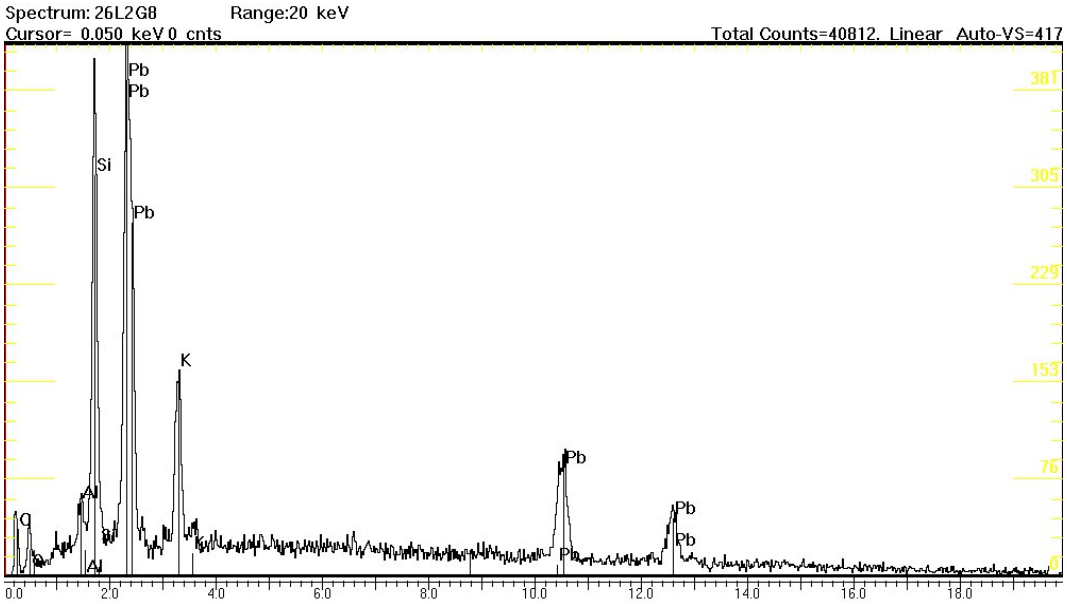
Spectre EDS n°5, échantillon de sol S6.

Arséniate de fer.

L2G5 : lamelle métallique oxydée rouille : partie lourde à Fe >> O
et partie moins lourde à Ca = S > O : gypse + quelques plages diffuses de quelques microns à Fe seul.

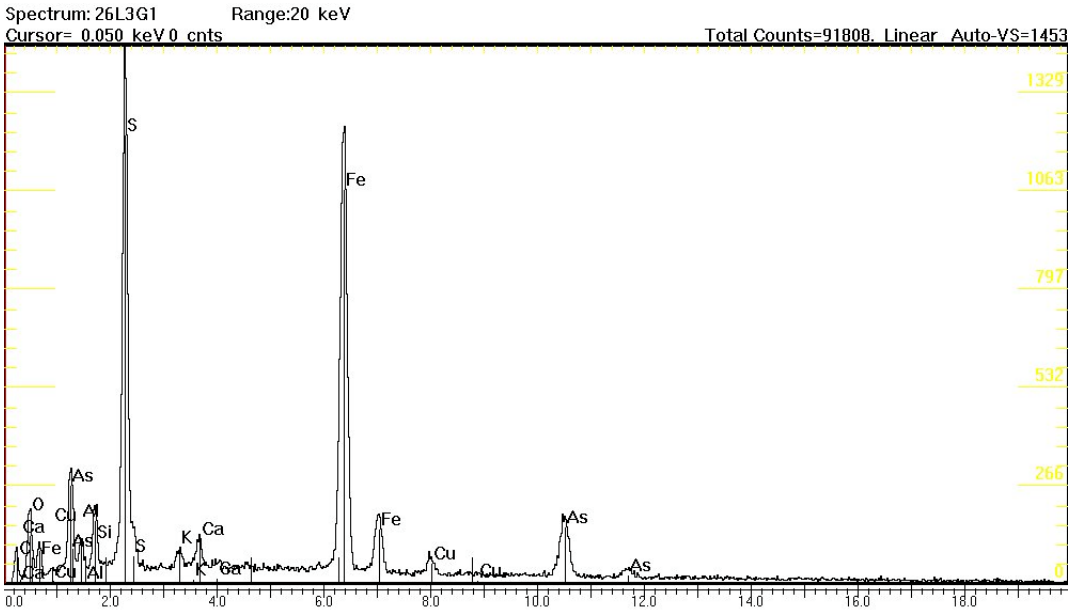
L2G6 : scorie bulleuse bicolore noire et blanche : partie sombre à Si >> O ε Fe,
et partie claire à Si = Fe >> Ca > O, K, Al, Mg

L2G7 : grain rouge brique : Fe >> O, Si, Al
L2G8 : grain bleu vitreux : Pb > Si > K ε O (spectre EDS n° 6)

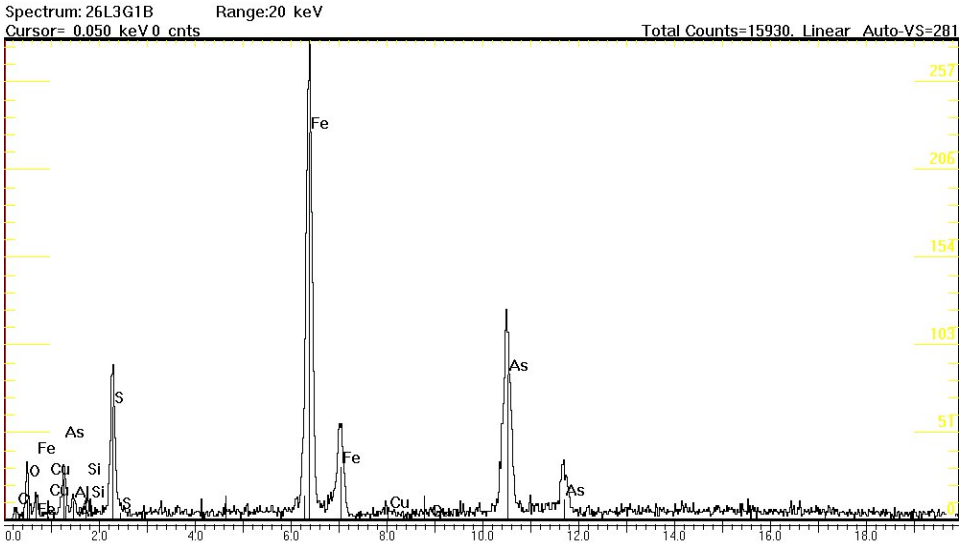


Spectre EDS n° 6 : échantillon de sol S6.
Grain bleu à Pb, Si dominants.

L3G1 : agrégat gris à sulfures abondants : gangue de sulfate de Fe + As (spectre EDS n° 7)
+ inclusions noires à C, Si, Al, S > As, Fe, O + grandes plages à Fe, S
+ reliquat d'arsénopyrite disséminée (spectre EDS n° 8)



Spectre EDS n° 7 : échantillon de sol S6.
Gangue : sulfate Fe + As.



Spectre EDS n° 8 : échantillon de sol S6.
Arsénopyrite.

L3G2 : agrégat gris à sulfures abondants : gangue à Fe, S > As > Si, O, Al ε Cu, Ca, K + arsénopyrite Fe, As, S (image MEB n° 2)

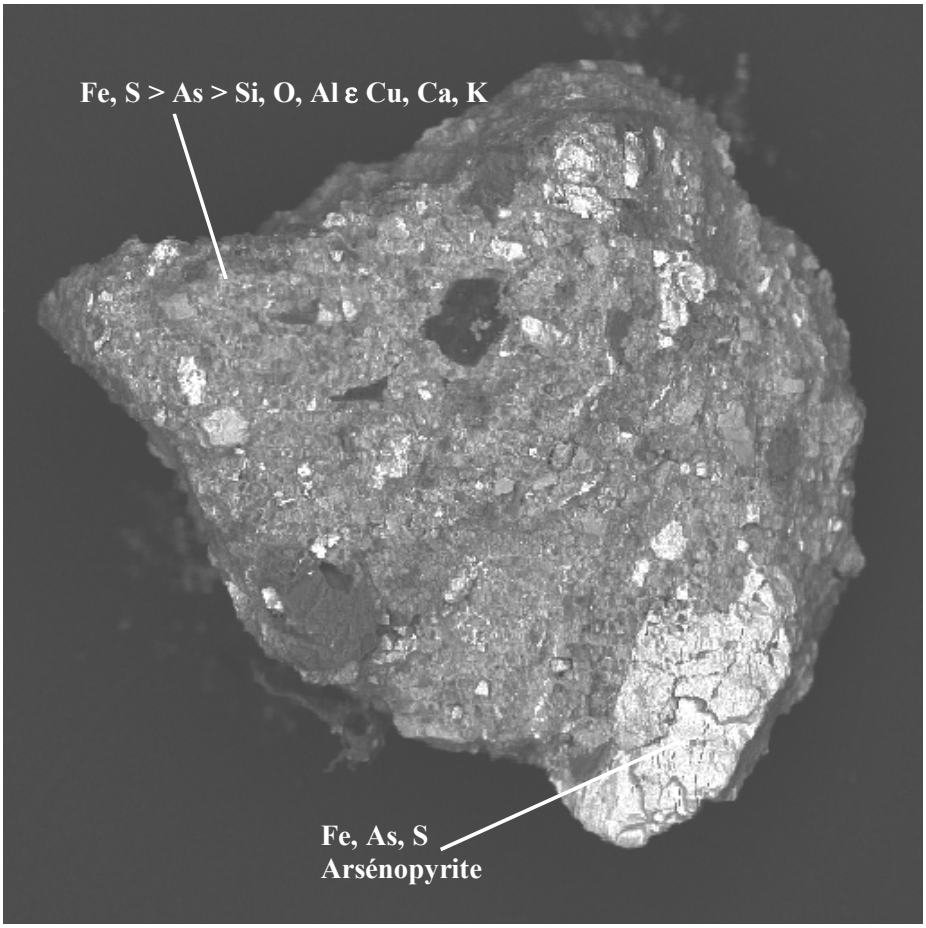


Image MEB n° 2 : électrons rétrodiffusés. Grandissement ×100.
Agrégat à sulfures abondants.

L3G3 : lamelle brun clair très friable, aspect terreux : Bi, S > Fe ε Cu, As, Pb (?)
Avec : S, Fe >> Pb, As, Si, Ca, Cu et plages à Pb (S ?)

L3G4 : sphère métallique noire : sphère à Fe >> O ε Mn et gangue collée dessus à Fe > Si > O, Al, K, As, Ca, Mg

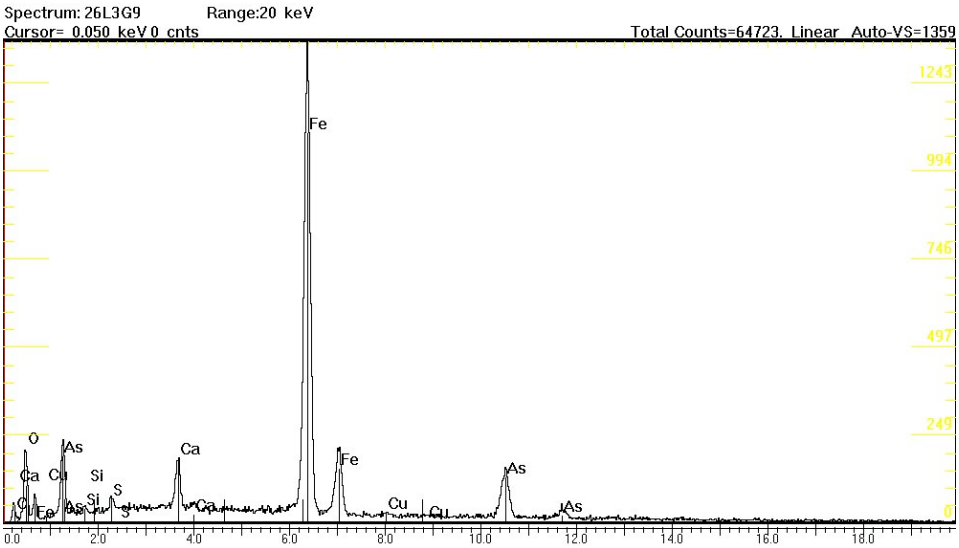
L3G5 : scorie vert de gris : Ca, S > O ε Fe, Si

L3G6 : scorie bulleuse crème vitreuse : gangue à Si > Al, O, K, Fe ε Mg, Ca, Ti
+ inclusions de 5-10 µm à Ti ou Fe ε As, S
+ inclusions de 10 µm à Fe, As, S (arsénopyrite) + inclusions à Si, Al, K, Fe, Ca, Ti

L3G7 : grain ambré vitreux : Al = Si >> O, Fe

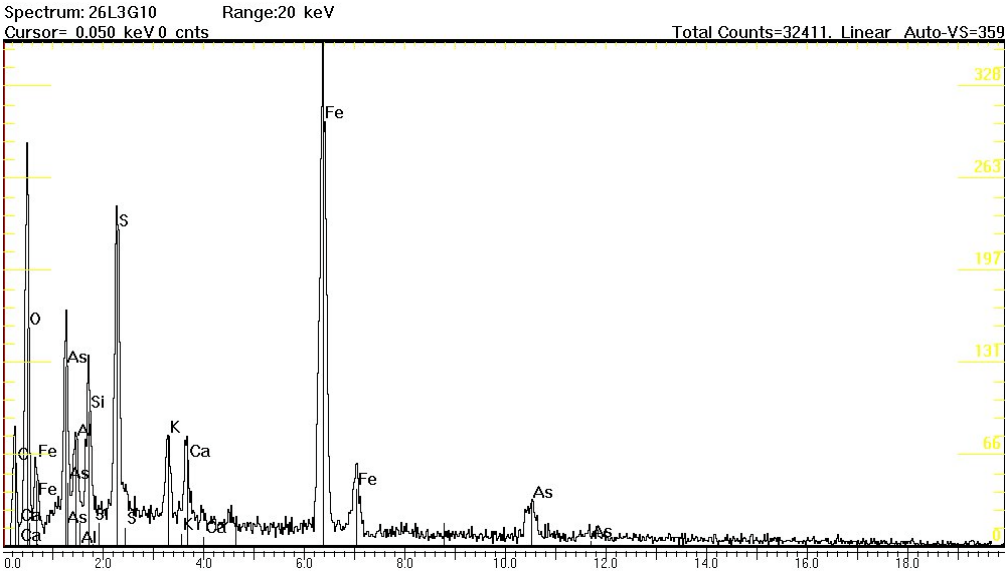
L3G8 : agrégat microbulleux vitreux vert très friable : Fe > S = Si > K, O, Al ε Mg

L3G9 : verre rouge sombre non bulleux : Fe >> O, As, Ca ε S, Cu (spectre EDS n° 9)



Spectre EDS n° 9 : échantillon de sol S6.
Verre rouge sombre non bulleux à Fe >> O, As, Ca.

L3G10 : verre noir non bulleux : organique à C >> Al, Si, S, Ca, O
+ inclusions fibreuses de gypse $CaSO_4$
+ inclusions de 3-10 µm à Fe, O, S > As, Si, K, Ca (spectre EDS n° 10 et image MEB n° 3)



Spectre EDS n° 10, échantillon de sol S6.

Inclusions à Fe, O, S > As, Si, K, Ca dans organique.

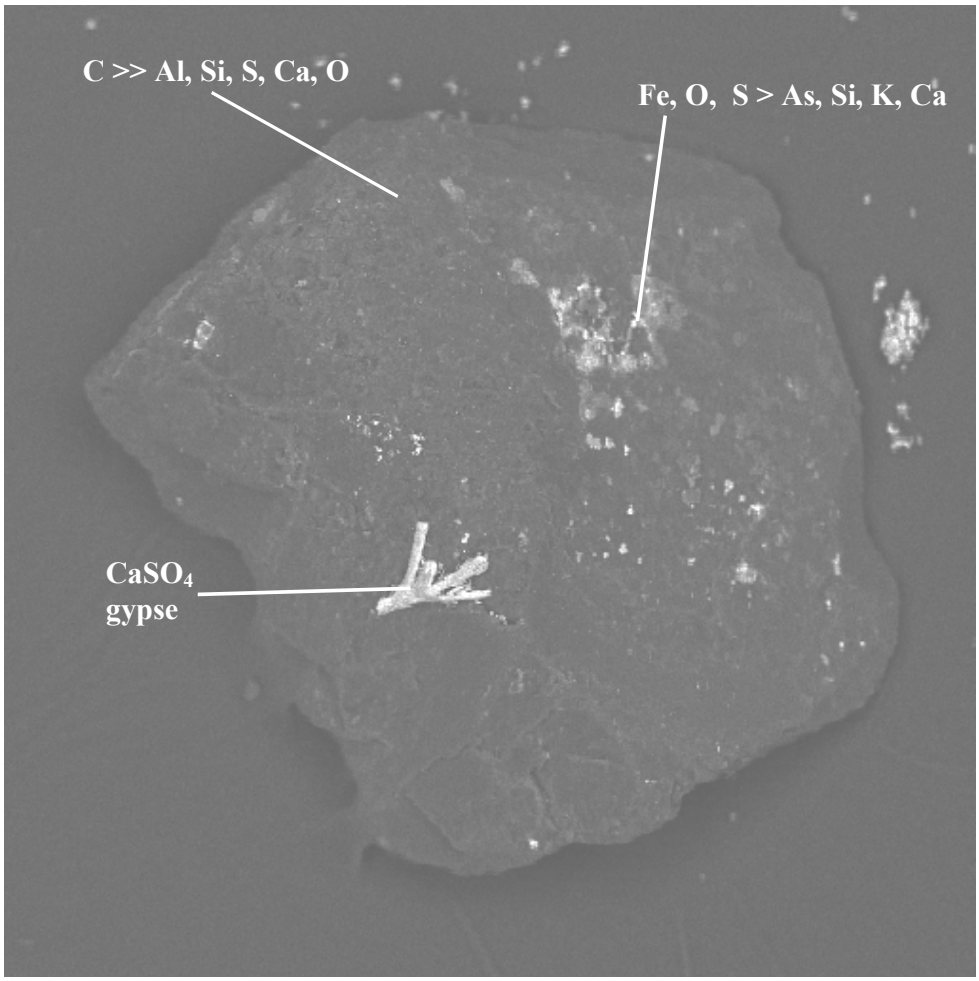
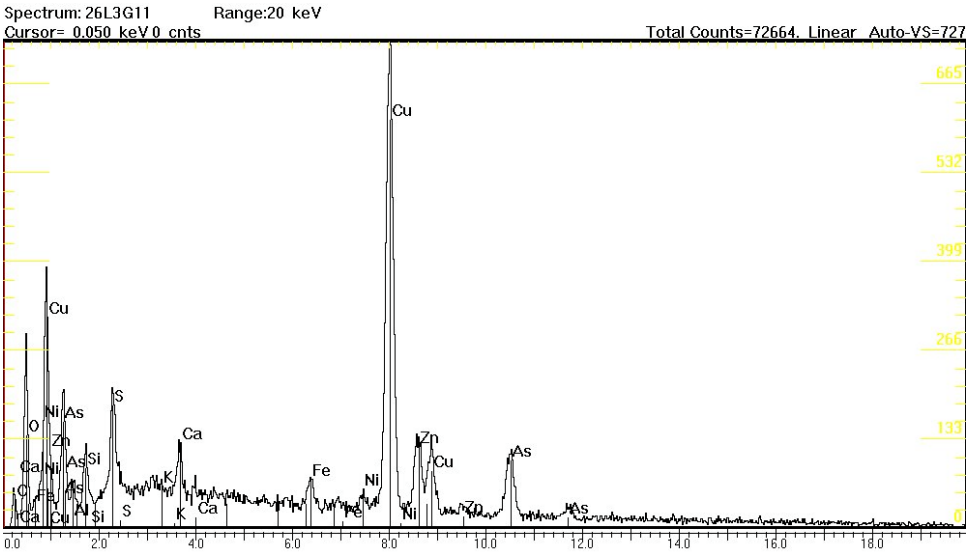


Image MEB n° 3 : électrons rétrodiffusés. Grandissement ×100.

Organique à inclusions diverses.

L3G11 : scorie verte vitreuse friable : Cu > O, As, S, Zn > Fe, Ca, Si ε Ni, K (spectre EDS n° 11)



Spectre EDS n° 11 : échantillon de sol S6.

Scorie verte friable à Cu > O, As, S, Zn ε Ni dominants.

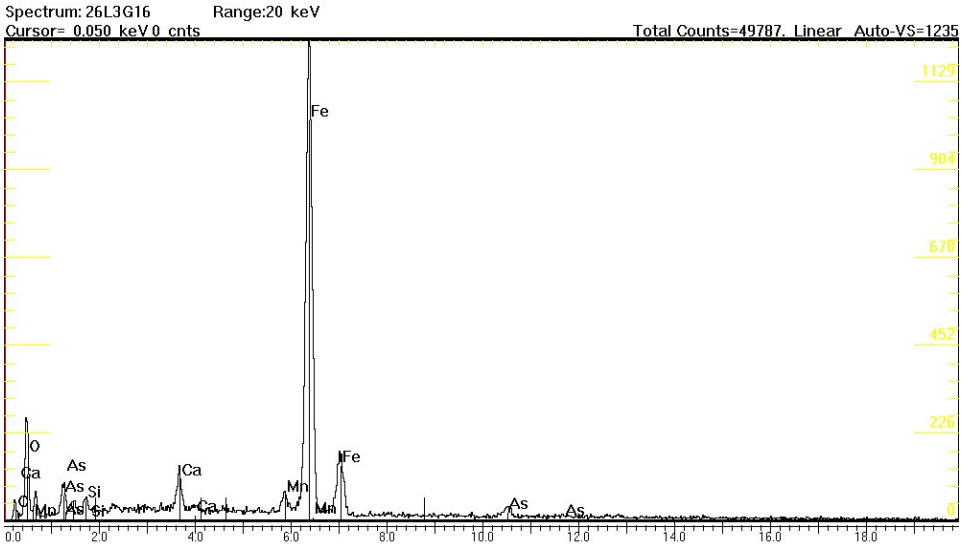
L3G12 : ankérite : Ca >> Fe, Mg, O

L3G13 : grain brun sombre opaque : Fe >> O, As, Si, Ca ε Al, S, Cu, K

L3G14 : verre rose pâle limpide : Si, Al, Fe, O >> Mg, Ca, Mn

L3G15 : scorie métallique grise bulleuse : Fe >> Si

L3G16 : scorie rouille bulleuse : Fe >> Ca ε Mn, As, Si (spectre EDS n° 12)



Spectre EDS n° 12 : échantillon de sol S6.

Scorie rouille bulleuse à Fe dominant.

L4G1 : grain rouille : Fe >> O ε As, Ca, Si, Al

L4G2 : grain parallélépipède orangé vitreux indéterminé : Fe >> O ε Mn, Ca, Si, Al

ANNEXE 9

Identification des phases cristallisées par diffraction des rayons X : diffractogrammes

Identification minéralogique de 3 échantillons référencés :
S6+1,25 mm ; S6 80-200 µm et S6 36-63 µm

MINERALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Appareillage : *SIEMENS D 5000 automatisé*

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84°2θ
- Vitesse de balayage de : 0,02°2 θ/seconde
- Echantillon tournant

Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT

RESULTATS

Echantillon S6 +1,25 mm

Quartz présent (~40 à 45%)
Calcite en traces (≤10%)
Dolomite traces/faible
Chlorite en traces
Illite/Mica en traces
Microcline en traces
Plagioclase en infratraces
Gypse faible/traces

Echantillon S6 80-200 µm

Quartz présent (~45%)
Gypse présent
Illite/Mica en traces
Chlorite en traces
Microcline traces/faible
Calcite en infratraces
Hématite (probable) en infratraces

Identification minéralogique de 3 échantillons référencés :
S6+1,25 mm ; S6 80-200 µm et S6 36-63 µm

Echantillon S6 36-63 µm

Quartz faible (≥30%)
Gypse présent
Illite/Mica en traces
Microcline en traces
Anhydrite en traces
Pyrite en traces

Identification minéralogique de 3 échantillons référencés :
S6+1,25 mm ; S6 80-200 µm et S6 36-63 µm

ANNEXE

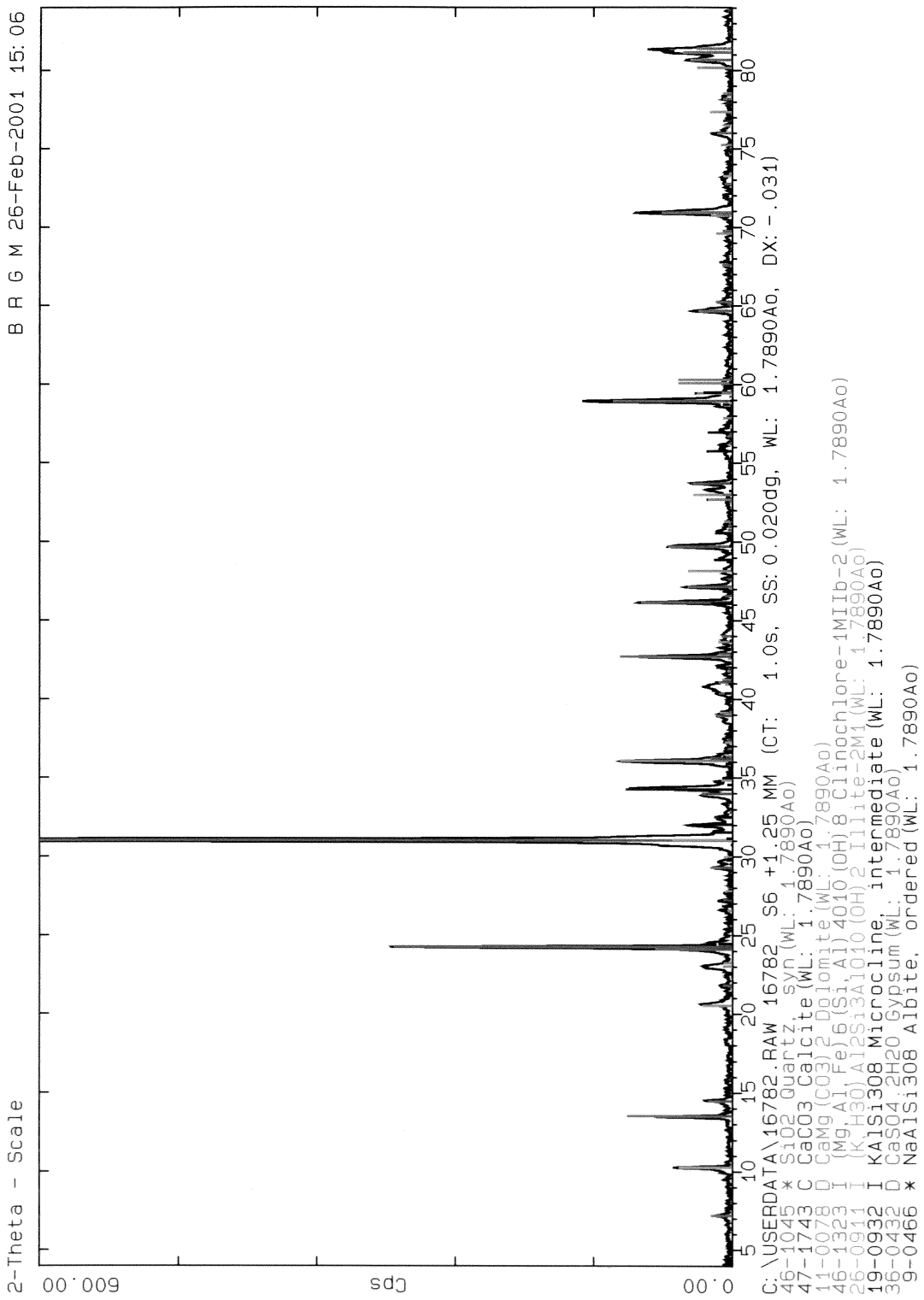
- Pour chaque échantillon

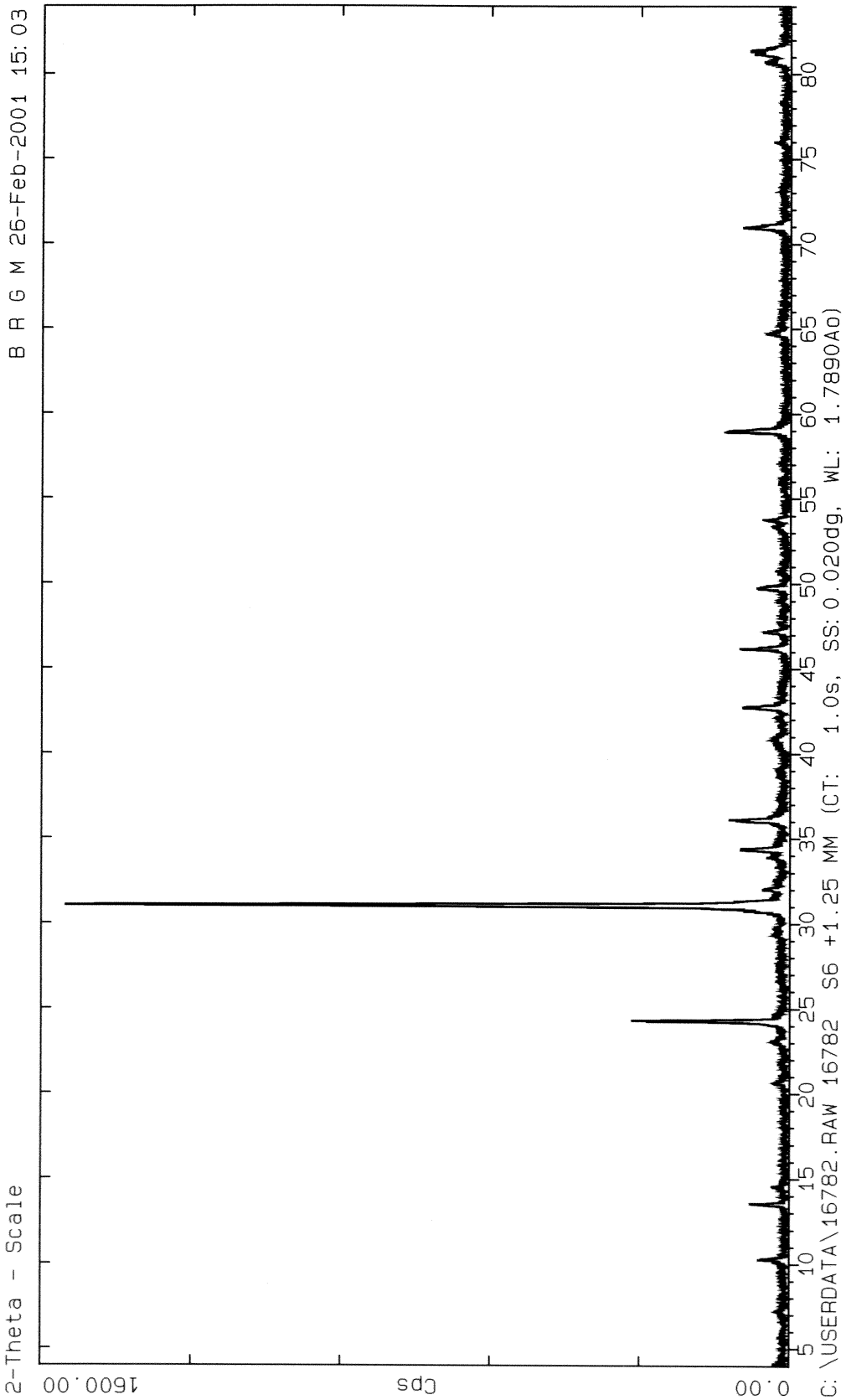
- Le diffractogramme interprété avec les références internationales J.C.P.D.S.

- Le diagramme brut.

- Les mesures effectuées (d en Å et I en coups et sur base 100).

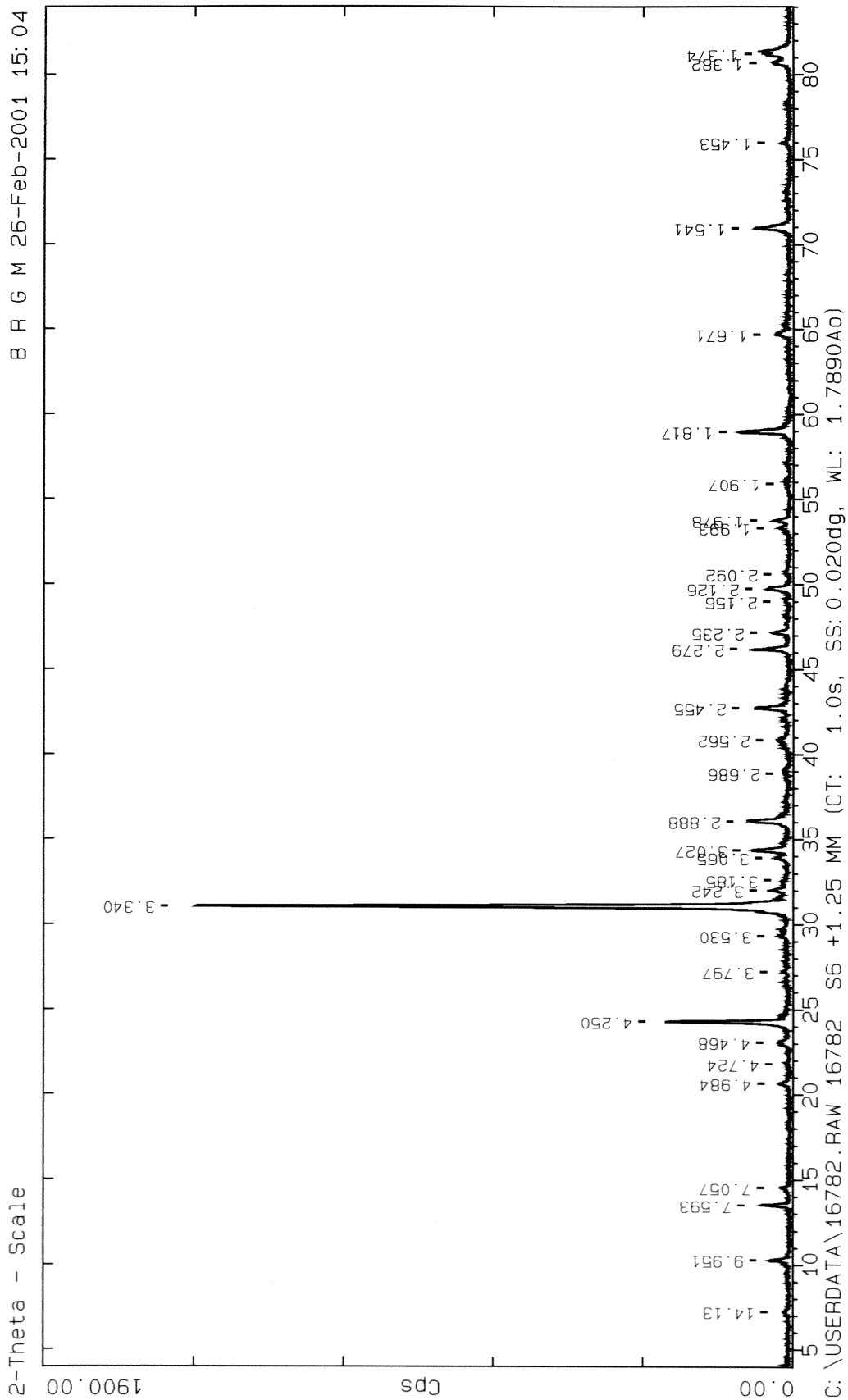
- Le diffractogramme avec les valeurs (en Å) attribuées à chaque pic.

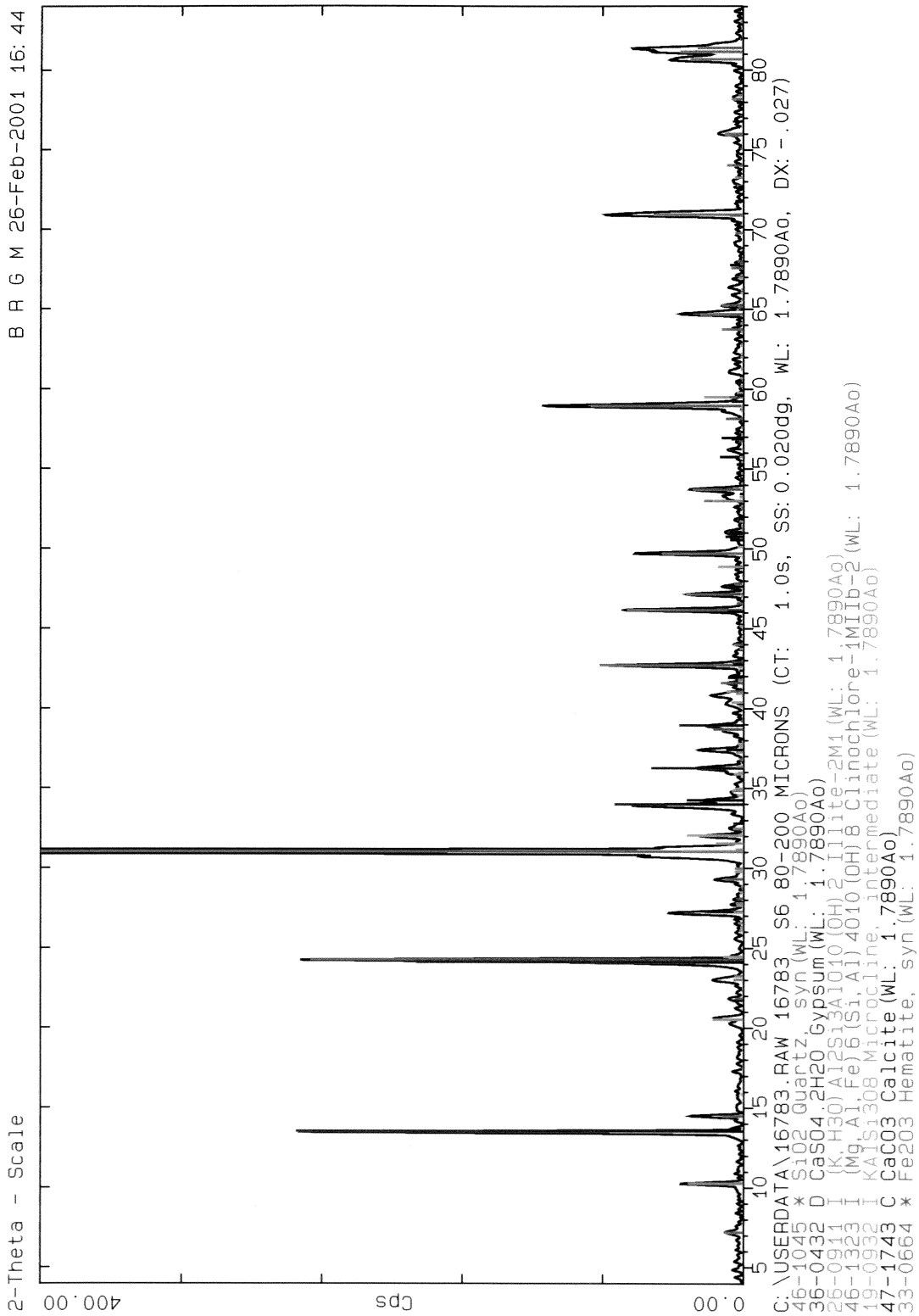

B R G M 26-Feb-2001 15:06
2-Theta - Scale
600.00
Cps
0.00
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
C:\USERDATA\16782.RAW 16782 S6 +1.25 MM (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.031)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn(WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite(WL: 1.7890Ao)
11-0078 D CaMg(CO3)2 Dolomite(WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2(WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1(WL: 1.7890Ao)
19-0932 I KAlSi3O8 Microcline, intermediate(WL: 1.7890Ao)
36-0432 D CaSO4.2H2O Gypsum(WL: 1.7890Ao)
9-0466 * NaAlSi3O8 Albite, ordered(WL: 1.7890Ao)

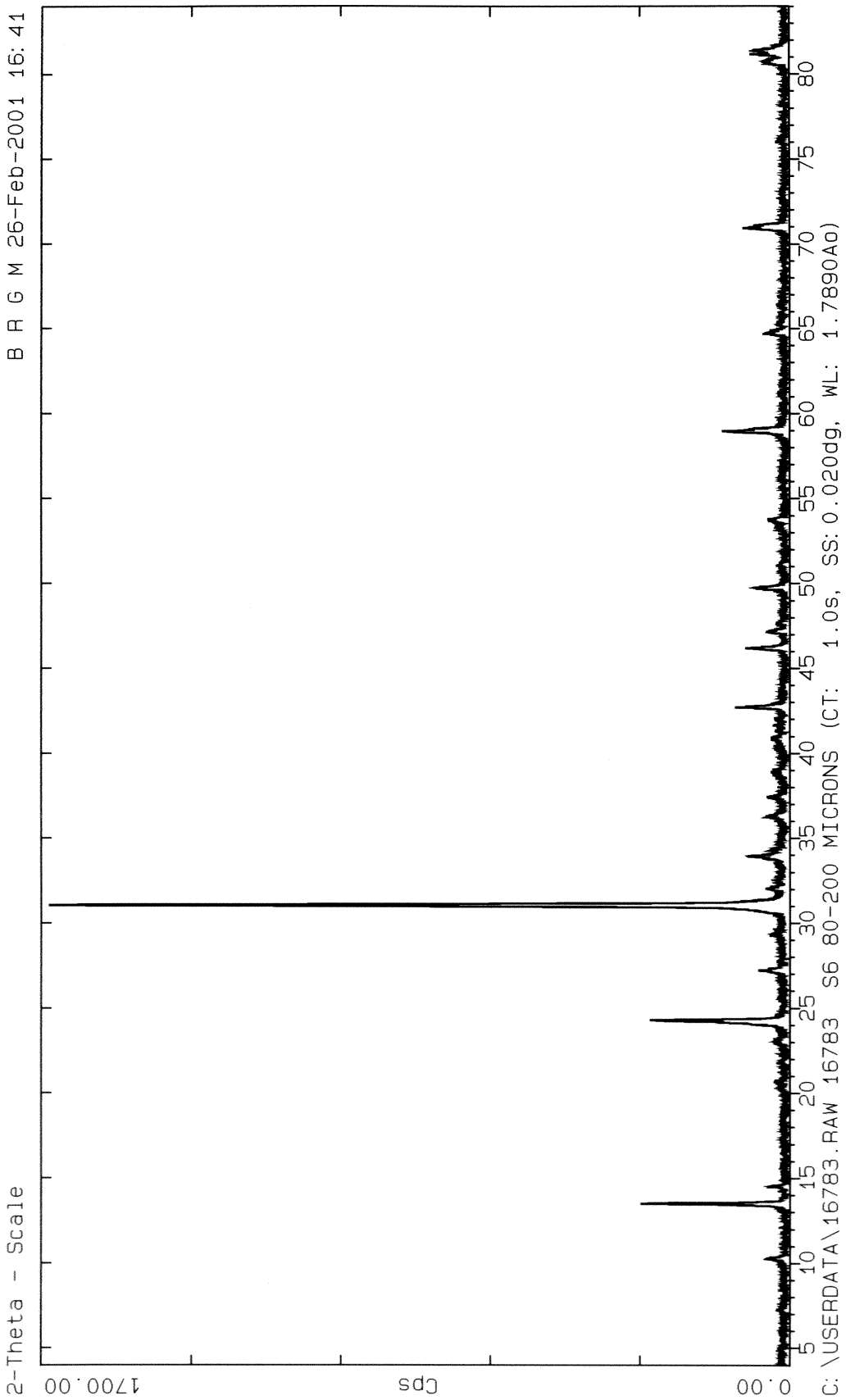

B R G M 26-Feb-2001 15:03
2-Theta - Scale
1600.00
Cps
0.00
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
C:\USERDATA\16782.RAW 16782 S6 +1.25 MM (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)

```
DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 26-Feb-2001 15:03:10

Dump of file: C:\USERDATA\16782.DIF (26-Feb-2001 14:56:26)
Sample name : 16782  S6 +1.25 MM (26-Feb-2001 14:53:26)
D5MEAS - Program:DEFAULT.DQL

Wavelength 1:  1.78897
Wavelength 2:  1.79285


Range #   1
Raw data measured from 2 theta =    4.000 to   84.000
Step size :   0.020   Time/step :     1.0
Peak width:   0.098   Threshold :     1.0
```

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	7.260	14.1284	26.00	1.68
2	10.314	9.9512	55.00	3.55
3	13.531	7.5927	85.00	5.48
4	14.563	7.0573	36.00	2.32
5	20.678	4.9841	35.00	2.26
6	21.831	4.7238	16.00	1.03
7	23.095	4.4683	39.00	2.52
8	24.298	4.2502	338.00	21.81
9	27.252	3.7969	29.00	1.87
10	29.357	3.5300	36.00	2.32
11	31.070	3.3398	1550.00	100.00
12	32.037	3.2415	56.00	3.61
13	32.621	3.1850	19.00	1.23
14	33.941	3.0645	42.00	2.71
15	34.380	3.0266	98.00	6.32
16	36.081	2.8883	115.00	7.42
17	38.904	2.6860	15.00	0.97
18	40.864	2.5623	40.00	2.58
19	42.743	2.4546	101.00	6.52
20	46.212	2.2793	106.00	6.84
21	47.184	2.2350	55.00	3.55
22	49.017	2.1563	22.00	1.42
23	49.769	2.1257	68.00	4.39
24	50.632	2.0918	20.00	1.29
25	53.340	1.9928	38.00	2.45
26	53.772	1.9780	55.00	3.55
27	55.937	1.9073	14.00	0.90
28	58.988	1.8168	134.00	8.65
29	64.726	1.6711	47.00	3.03
30	70.974	1.5408	102.00	6.58
31	76.011	1.4527	36.00	2.32
32	80.698	1.3816	57.00	3.68
33	81.228	1.3741	69.00	4.45

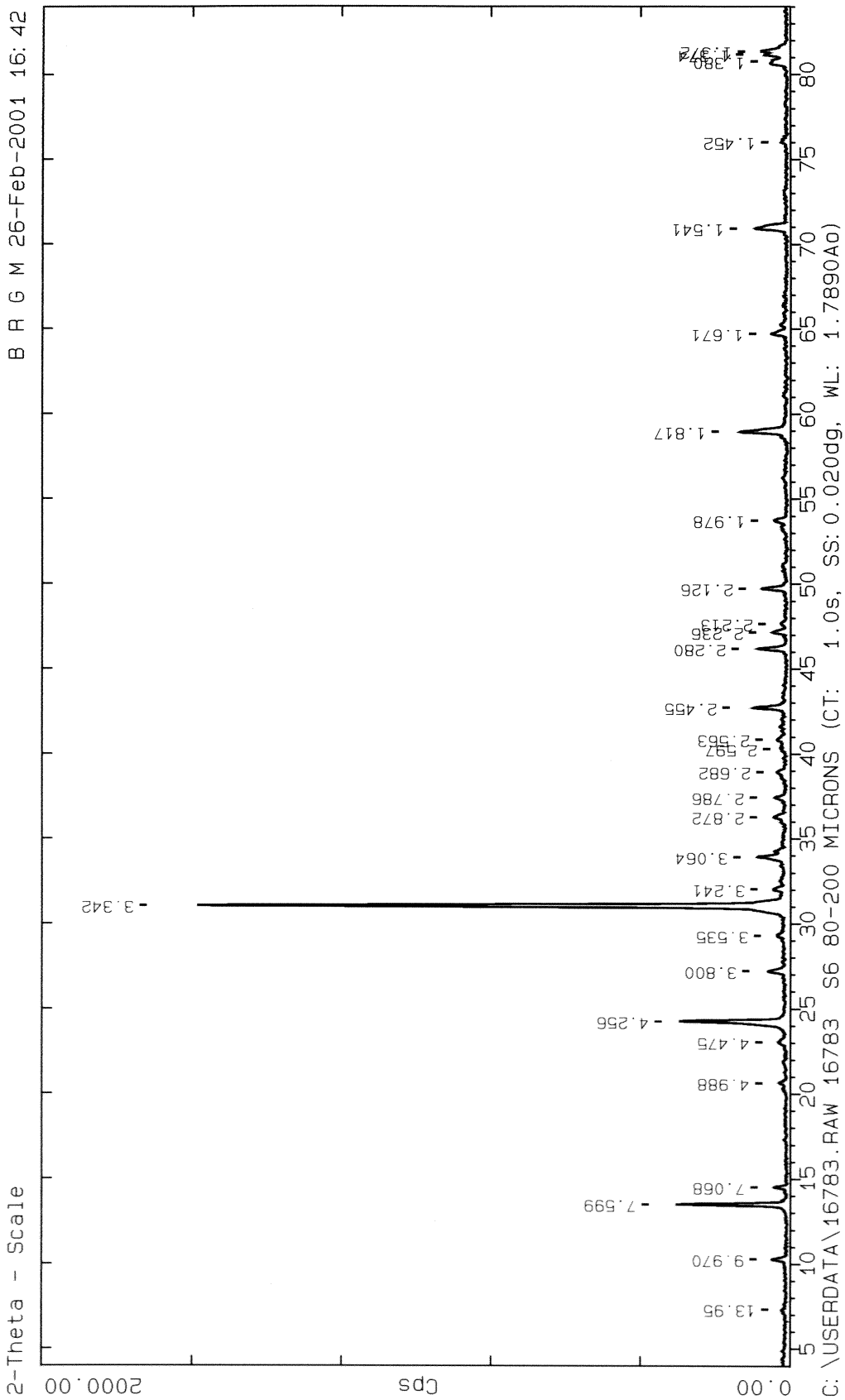

B R G M 26-Feb-2001 15:04
2-Theta - Scale
1900.00
cps
0.00
C:\USERDATA\16782.RAW 16782 S6 +1.25 MM (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
14.13
9.951
7.593
7.057
4.984
4.724
4.468
4.250
3.797
3.530
3.340
3.242
3.185
3.065
3.027
2.888
2.686
2.562
2.455
2.279
2.235
2.156
2.126
2.092
1.993
1.978
1.907
1.817
1.671
1.541
1.453
1.382
1.374

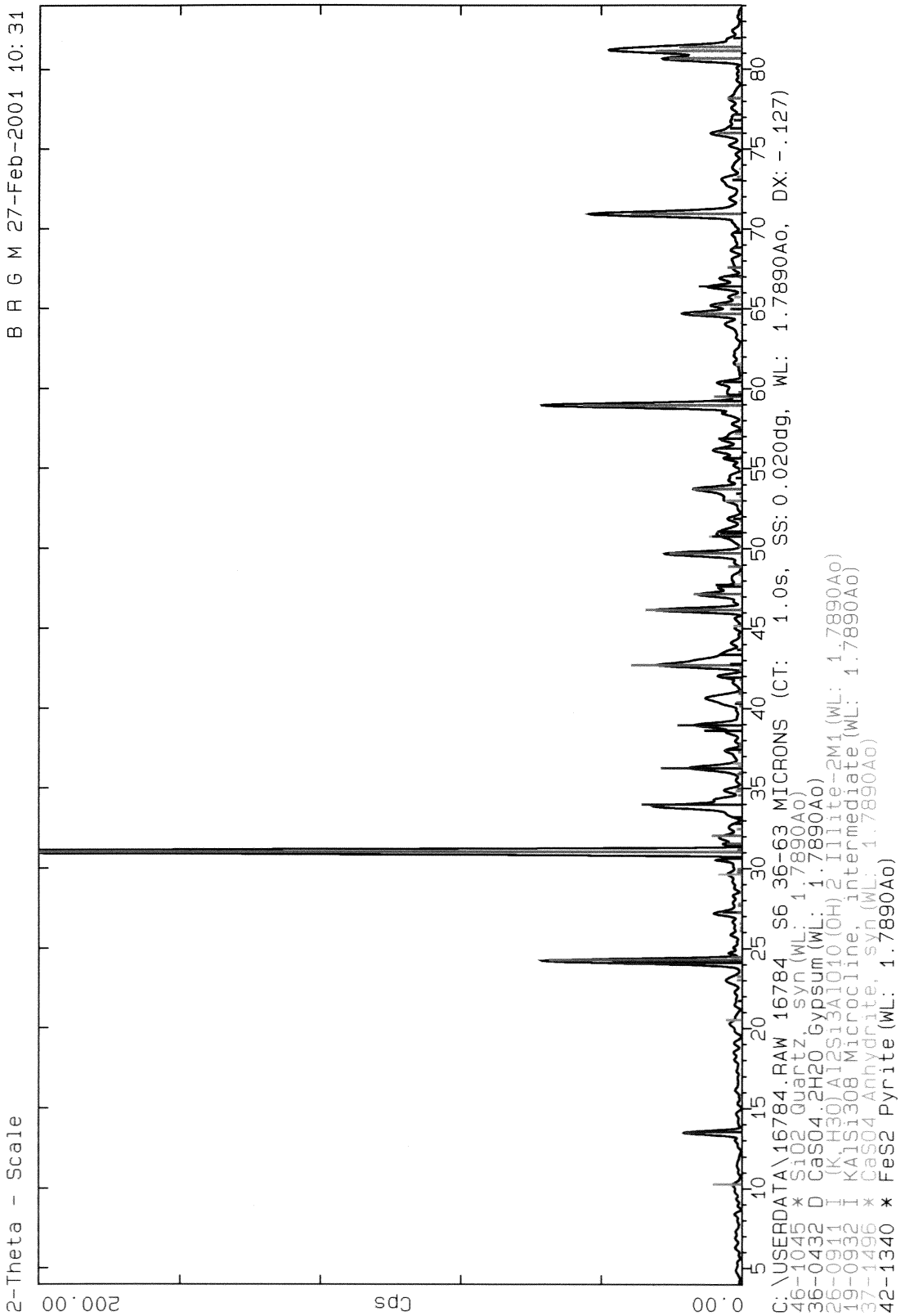

B R G M 26-Feb-2001 16:44
2-Theta - Scale
Cps
400.00
0.00
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
C:\USERDATA\16783.RAW 16783 S6 80-200 MICRONS (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.027)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
36-0432 D CaSO4.2H2O Gypsum (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)
19-0932 I KAlSiO8 Microcline, intermediate (WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.7890Ao)

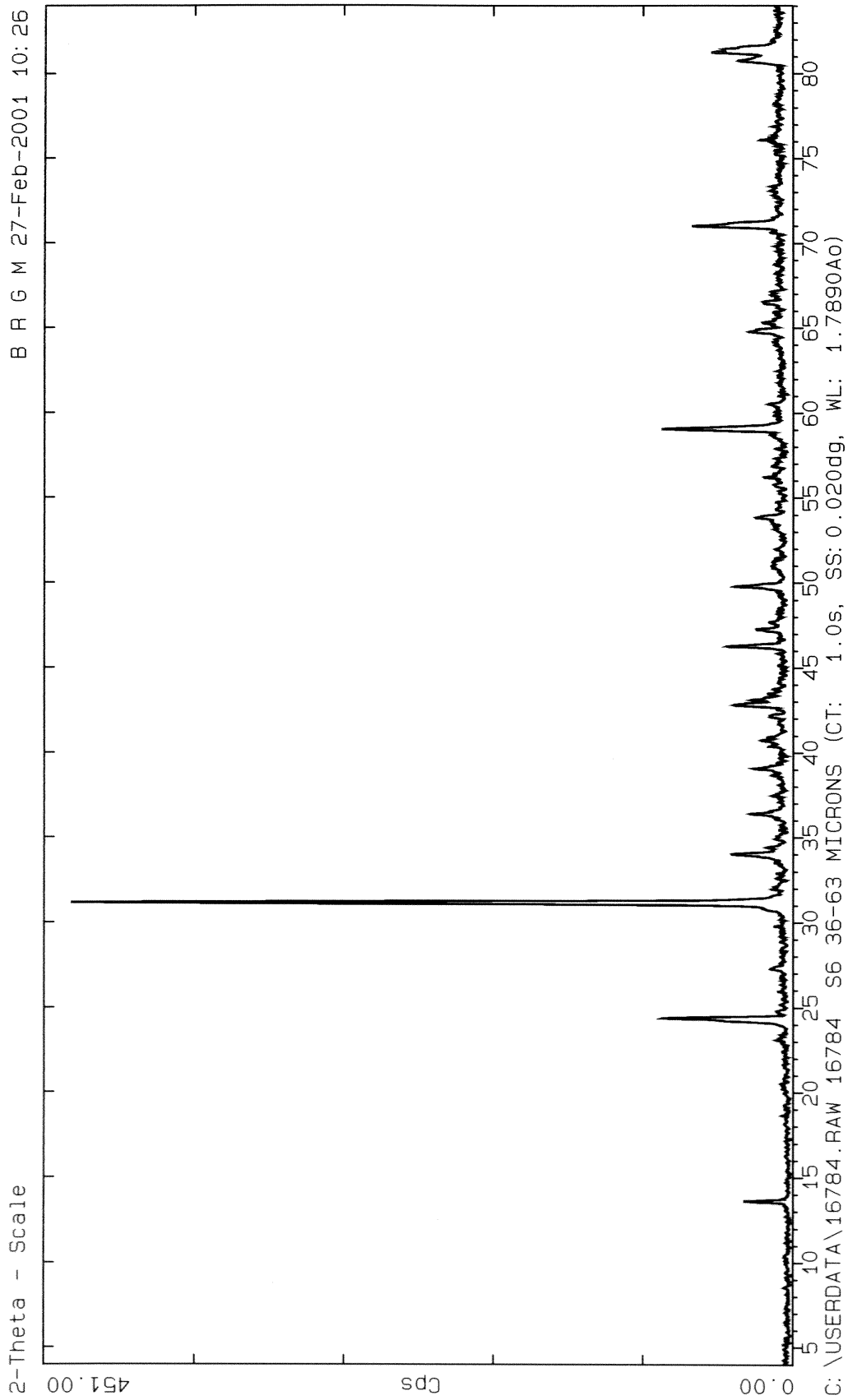

B R G M 26-Feb-2001 16:41
2-Theta - Scale
1700.00
Cps
0.00
C:\USERDATA\16783.RAW 16783 S6 80-200 MICRONS (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80

```
DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 26-Feb-2001 16:41:24

Dump of file: C:\USERDATA\16783.DIF (26-Feb-2001 16:34:40)
Sample name : 16783  S6 80-200 MICRONS (26-Feb-2001 16:00:54)
D5MEAS - Program:DEFAULT.DQL

Wavelength 1:  1.78897
Wavelength 2:  1.79285


Range #   1
Raw data measured from 2 theta =    4.000 to   84.000
Step size :   0.020   Time/step :     1.0
Peak width:   0.210   Threshold :     1.0
```

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	7.351	13.9537	19.00	1.13
2	10.295	9.9696	51.00	3.03
3	13.520	7.5993	339.00	20.14
4	14.541	7.0679	48.00	2.85
5	20.660	4.9882	36.00	2.14
6	23.058	4.4754	36.00	2.14
7	24.267	4.2556	305.00	18.12
8	27.229	3.8001	71.00	4.22
9	29.314	3.5350	40.00	2.38
10	31.053	3.3416	1683.00	100.00
11	32.042	3.2410	49.00	2.91
12	33.953	3.0636	95.00	5.64
13	36.295	2.8718	51.00	3.03
14	37.449	2.7864	51.00	3.03
15	38.959	2.6823	33.00	1.96
16	40.300	2.5966	16.00	0.95
17	40.855	2.5628	36.00	2.14
18	42.731	2.4552	124.00	7.37
19	46.196	2.2801	100.00	5.94
20	47.166	2.2358	53.00	3.15
21	47.674	2.2133	28.00	1.66
22	49.756	2.1263	81.00	4.81
23	53.768	1.9781	48.00	2.85
24	58.967	1.8174	153.00	9.09
25	64.740	1.6707	53.00	3.15
26	70.951	1.5413	105.00	6.24
27	76.042	1.4522	20.00	1.19
28	80.781	1.3804	48.00	2.85
29	81.200	1.3745	88.00	5.23
30	81.381	1.3720	82.00	4.87


B R G M 26-Feb-2001 16: 42
2-Theta - Scale
2000.00
Cps
0.00
C:\USERDATA\16783.RAW 16783 S6 80-200 MICRONS (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
13.95
9.970
7.599
7.068
4.988
4.475
4.256
3.800
3.535
3.342
3.241
3.064
2.872
2.786
2.682
2.597
2.583
2.455
2.280
2.236
2.213
2.126
1.978
1.817
1.671
1.541
1.452
1.380
1.372

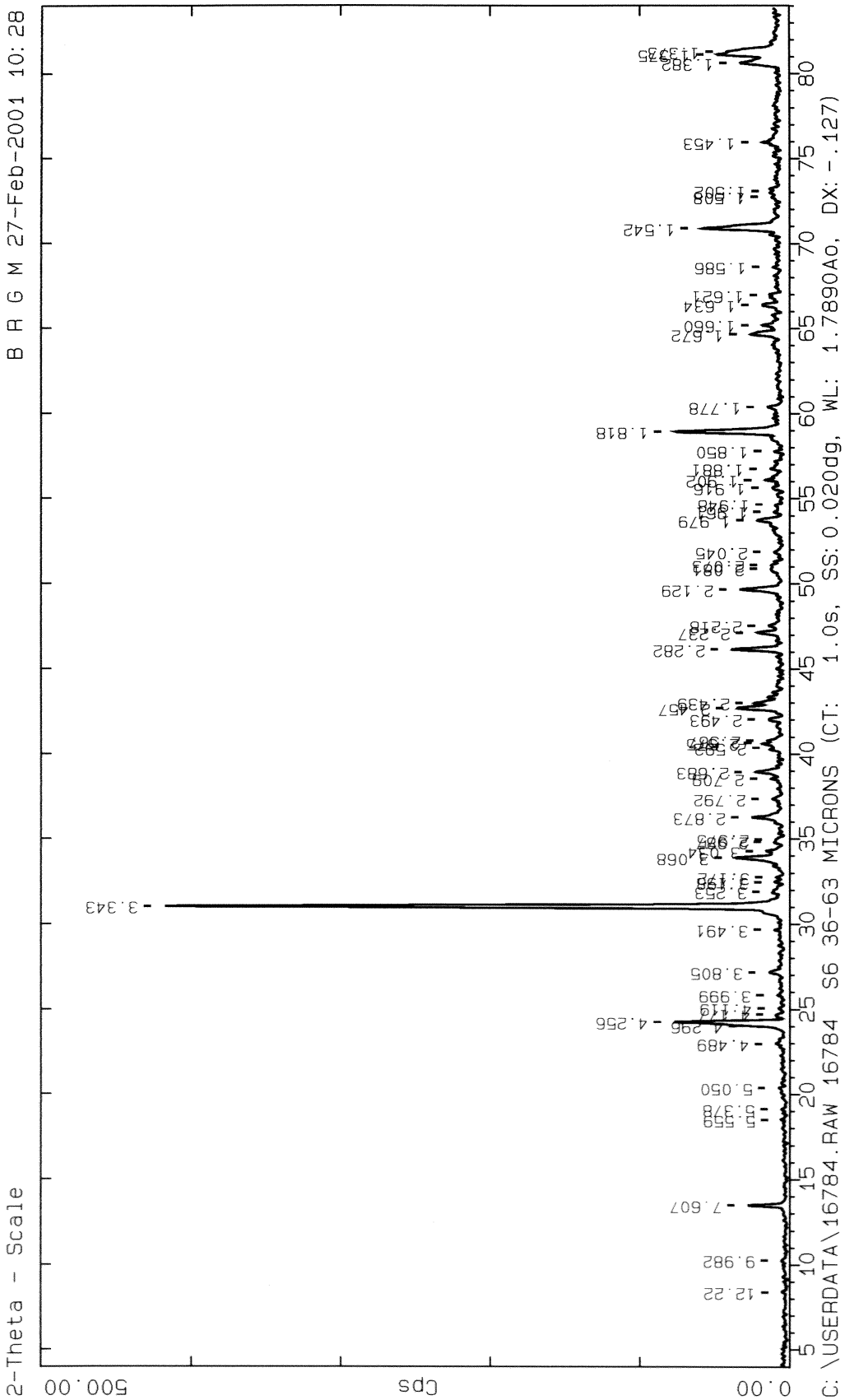

B R G M 27-Feb-2001 10:31
2-Theta - Scale
Cps
200.00
0.00
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
C:\USERDATA\16784.RAW 16784 S6 36-63 MICRONS (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.127)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn(WL: 1.7890Ao)
36-0432 D CaSO4.2H2O Gypsum(WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1(WL: 1.7890Ao)
19-0932 I KAlSi3O8 Microcline, intermediate(WL: 1.7890Ao)
37-1496 * CaSO4 Anhydrite, syn(WL: 1.7890Ao)
42-1340 * FeS2 Pyrite(WL: 1.7890Ao)


B R G M 27-Feb-2001 10:26
2-Theta - Scale
451.00
Cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16784.RAW 16784 S6 36-63 MICRONS (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)

```
DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 27-Feb-2001 10:26:44

Dump of file: C:\USERDATA\16784.DIF (27-Feb-2001 10:09:30)
Sample name : 16784  S6 36-63 MICRONS (26-Feb-2001 17:40:58)
D5MEAS - Program:MINI.DQL

Wavelength 1:  1.78897
Wavelength 2:  1.79285


Range #   1
Raw data measured from 2 theta =    4.000 to   84.000
Step size :   0.020   Time/step :     1.0
Peak width:   0.214   Threshold :     1.0
```

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	8.398	12.2164	4.45	1.07
2	10.283	9.9816	4.86	1.16
3	13.506	7.6070	27.11	6.50
4	18.520	5.5587	4.77	1.14
5	19.148	5.3780	5.13	1.23
6	20.405	5.0500	6.82	1.63
7	22.988	4.4890	8.83	2.12
8	24.035	4.2961	26.41	6.33
9	24.263	4.2562	76.44	18.31
10	24.733	4.1766	8.13	1.95
11	25.082	4.1194	6.97	1.67
12	25.850	3.9990	7.77	1.86
13	27.191	3.8053	13.17	3.16
14	29.689	3.4914	9.58	2.30
15	31.039	3.3430	417.40	100.00
16	31.923	3.2528	10.48	2.51
17	32.482	3.1983	9.31	2.23
18	32.761	3.1718	8.61	2.06
19	33.906	3.0677	35.86	8.59
20	34.297	3.0337	14.91	3.57
21	34.855	2.9866	9.63	2.31
22	34.995	2.9750	8.88	2.13
23	36.277	2.8732	24.68	5.91
24	37.368	2.7922	11.23	2.69
25	38.555	2.7094	12.20	2.92
26	38.955	2.6826	22.54	5.40
27	40.370	2.5923	10.52	2.52
28	40.649	2.5753	15.98	3.83
29	40.789	2.5668	14.70	3.52
30	42.048	2.4933	13.57	3.25
31	42.702	2.4569	34.75	8.33
32	43.023	2.4394	21.78	5.22
33	46.159	2.2818	38.25	9.16
34	47.148	2.2366	21.44	5.14
35	47.560	2.2183	13.48	3.23
36	49.679	2.1293	32.64	7.82
37	50.911	2.0811	12.04	2.88
38	51.120	2.0732	12.06	2.89
39	51.888	2.0446	9.79	2.35
40	53.743	1.9790	21.29	5.10
41	54.262	1.9615	9.74	2.33
42	54.681	1.9476	8.41	2.02

43	55.658	1.9161	11.17	2.68
44	56.116	1.9017	16.05	3.85
45	56.775	1.8814	12.35	2.96
46	57.822	1.8502	9.38	2.25
47	58.949	1.8179	76.25	18.27
48	60.405	1.7781	14.15	3.39
49	64.678	1.6722	25.81	6.18
50	65.222	1.6597	17.81	4.27
51	66.399	1.6336	17.76	4.26
52	66.967	1.6213	12.12	2.90
53	68.642	1.5864	10.51	2.52
54	70.898	1.5423	58.11	13.92
55	72.761	1.5080	11.39	2.73
56	73.110	1.5018	10.84	2.60
57	75.972	1.4533	17.81	4.27
58	80.646	1.3823	32.32	7.74
59	81.152	1.3752	47.96	11.49
60	81.313	1.3729	41.58	9.96


B R G M 27-Feb-2001 10:28
2-Theta - Scale
500.00
Cps
0.00
C:\USERDATA\16784.RAW 16784 S6 36-63 MICRONS (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.127)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
12.22
9.982
7.607
5.559
5.378
5.050
4.489
4.296
4.256
4.119
3.999
3.805
3.491
3.343
3.253
3.068
2.873
2.792
2.709
2.683
2.493
2.457
2.439
2.282
2.237
2.218
2.129
2.081
2.045
1.979
1.948
1.902
1.881
1.850
1.818
1.778
1.672
1.660
1.634
1.621
1.586
1.542
1.508
1.502
1.453
1.382
1.3325

Identification minéralogique de 2 échantillons référencés :
S6<15µm (fraction argileuse) et S6<36µm (roche totale)

ANNEXE

- Echantillon S6 <15µm

- Le diffractogramme obtenu à partir de la lame normale.

- Le diffractogramme obtenu à partir de la lame glycolée.

- Le diffractogramme obtenu à partir de la lame chauffée.

- Echantillon S6 <36µm

- Le diffractogramme interprété à partir des références J.C.P.D.S.

- Le diagramme brut.

BRGM

Identification minéralogique de 2 échantillons référencés :
S6<15µm (fraction argileuse) et S6<36µm (roche totale)

MINERALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Appareillage : *SIEMENS D 5000 automatisé*

Conditions expérimentales :

- Balayage de 2 à 36°2θ sur lames orientées (normale – glycolée pendant 12 heures en tension de vapeur – chauffée à 490°C pendant 4 heures) et de 4 à 84°2θ sur échantillon total pour la poudre.
- Vitesse de balayage de : 0,02°2 θ/seconde
- Echantillon fixe sur les lames et tournant pour la poudre.

Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT

Estimation des proportions d'argiles : Par surfaces de pics

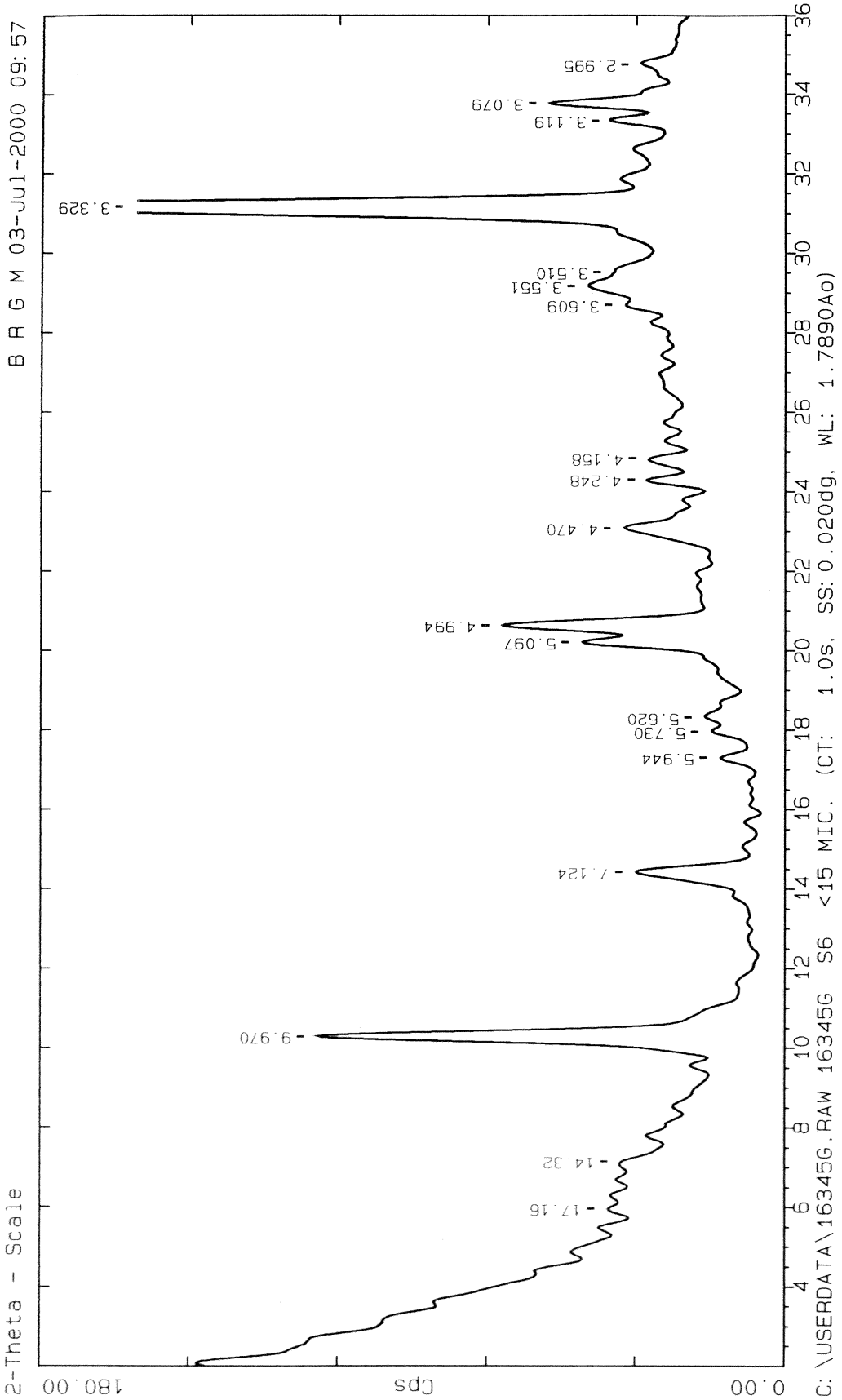
RESULTATS

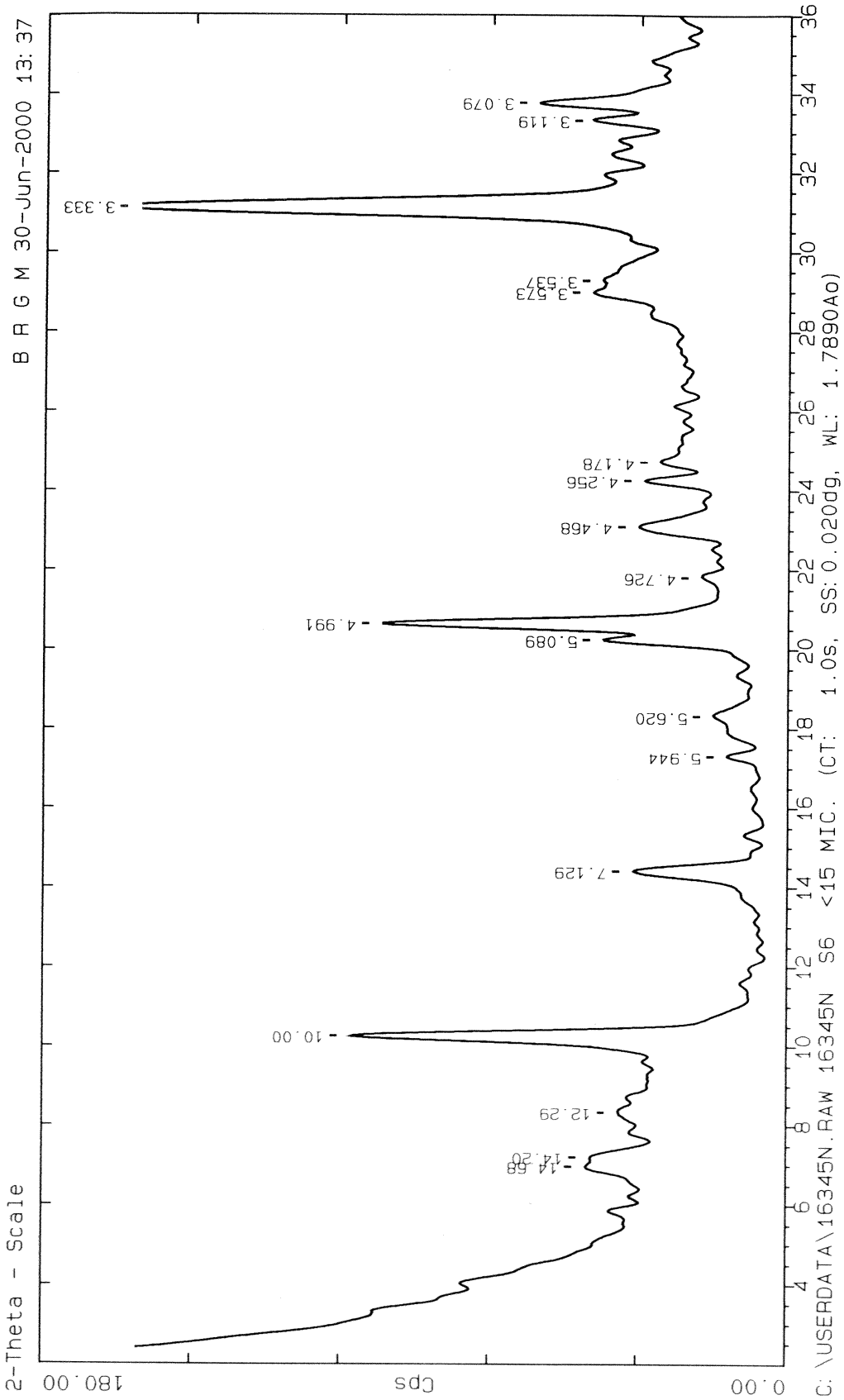
Echantillon S6 <15µm fraction argileuse uniquement

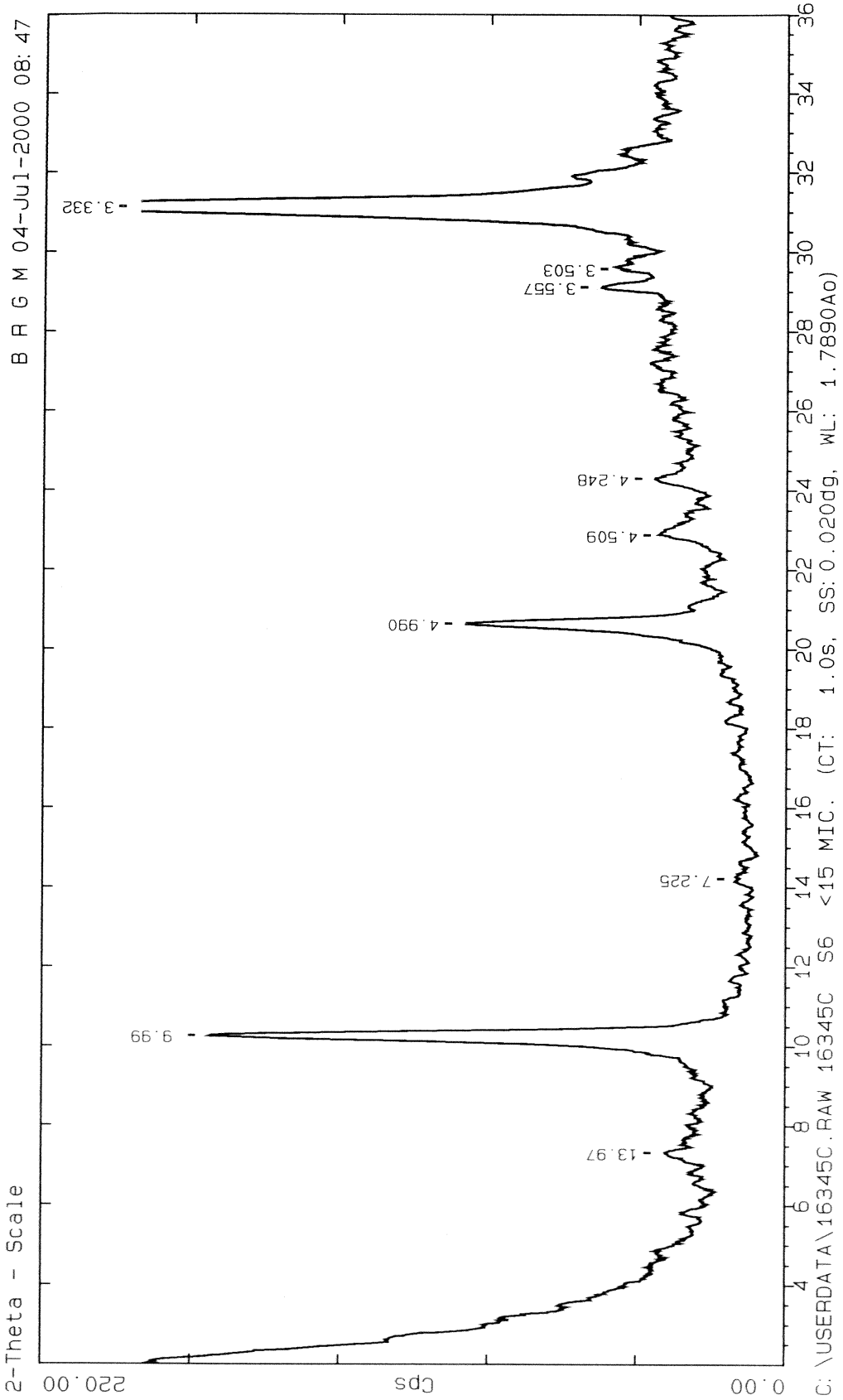
Illite/Mica ~67%
Kaolinite ~18%
Chlorite ~7%
Smectite ~8%

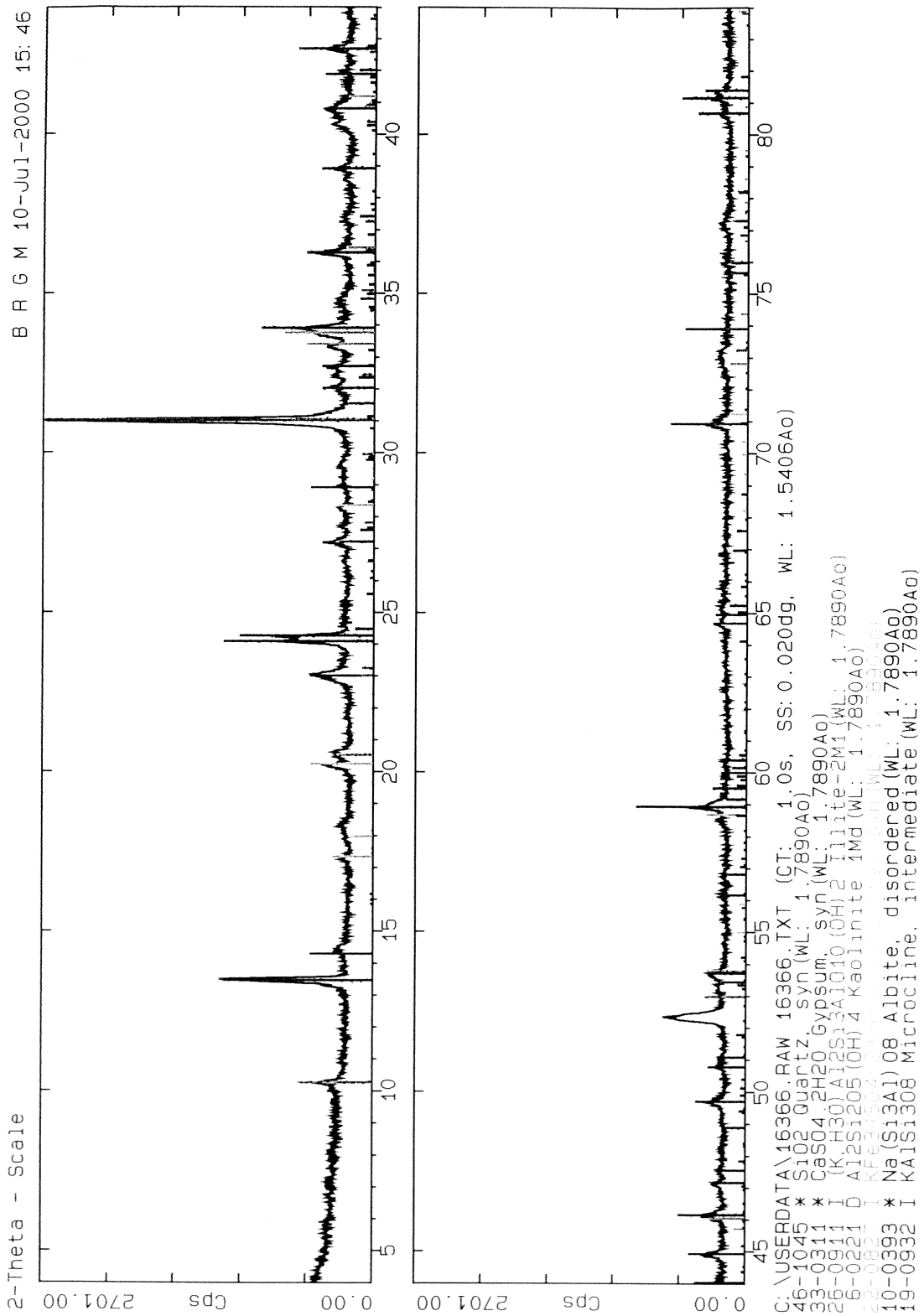
Echantillon S6 <36µm

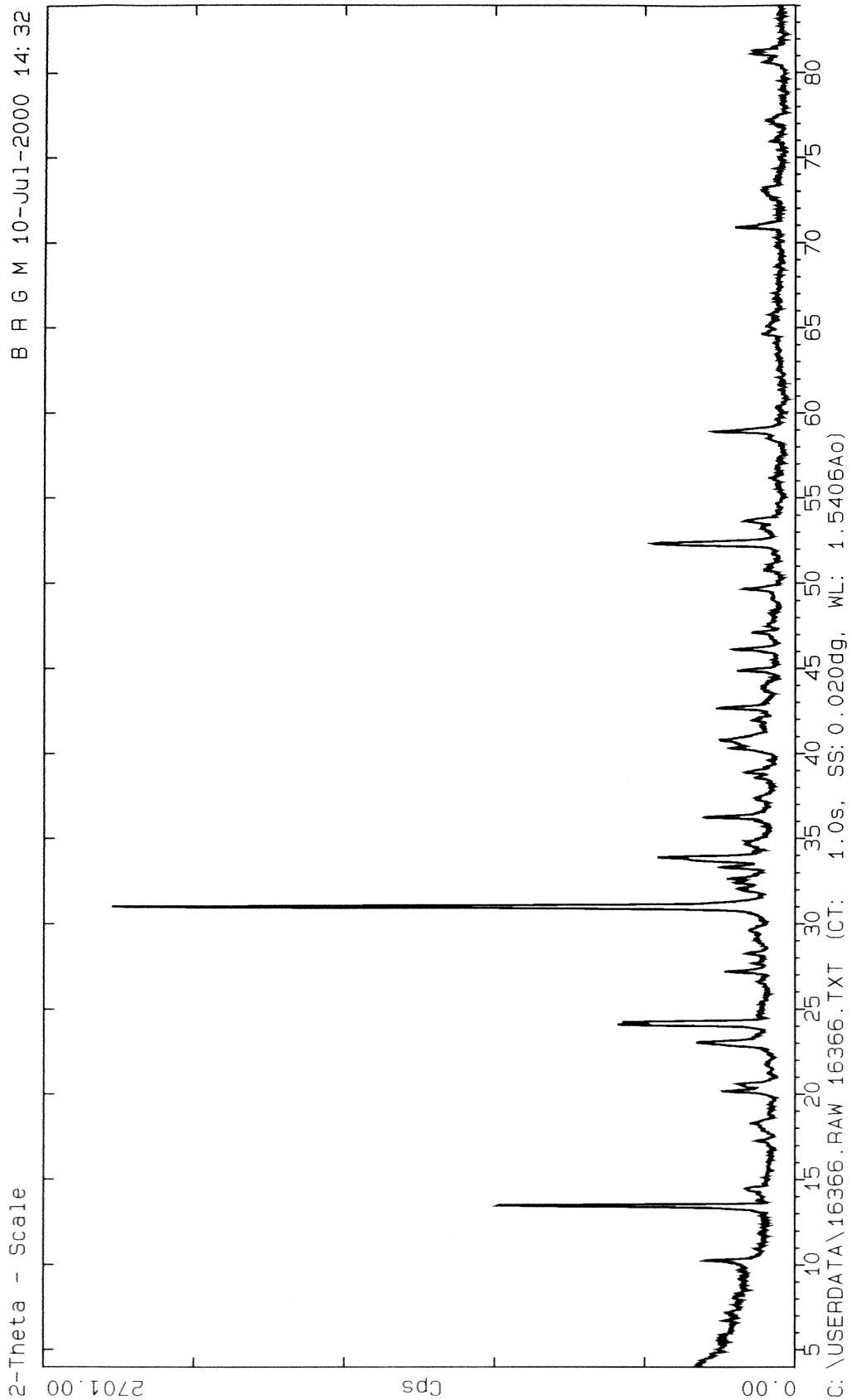
Quartz présent (fourchette probable 40-50%)
Gypse faible à présent
Illite/Mica traces/faible
Kaolinite en traces
Plagioclase en traces
Feldspath potassique (microcline) en traces
Jarosite faible


B R G M 03-Jul-2000 09:57
2-Theta - Scale
C:\USERDATA\16345G.RAW 16345G S6 <15 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
Cps
180.00
0.00
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
-17.16
-14.32
-9.970
-7.124
-5.944
-5.730
-5.620
-5.097
-4.994
-4.470
-4.248
-4.158
-3.609
-3.551
-3.510
-3.329
-3.119
-3.079
-2.995


B R G M 30-Jun-2000 13:37
2-Theta - Scale
180.00
Cps
0.00
C:\USERDATA\16345N.RAW 16345N S6 <15 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
14.68
14.20
12.29
10.00
7.129
5.944
5.620
5.089
4.991
4.726
4.468
4.256
4.178
3.573
3.537
3.333
3.119
3.079


B R G M 04-Jul-2000 08: 47
2-Theta - Scale
220.00
Cps
0.00
C:\USERDATA\16345C.RAW 16345C S6 <15 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
13.97
9.99
7.225
4.990
4.509
4.248
3.557
3.503
3.332


B R G M 10-Jul-2000 15:46
2-Theta - Scale
2701.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16366.RAW 16366.TXT (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.5406Ao)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn(WL: 1.7890Ao)
33-0311 * CaSO4.2H2O Gypsum, syn(WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1(WL: 1.7890Ao)
26-0221 D Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite 1Md(WL: 1.7890Ao)
10-0393 * Na(Si3Al)O8 Albite, disordered(WL: 1.7890Ao)
19-0932 I KAlSiO8 Microcline, intermediate(WL: 1.7890Ao)


B R G M 10-Jul-2000 14:32
2-Theta - Scale
2701.00
cps
0.00
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
C:\USERDATA\16366.RAW 16366.TXT (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.5406Ao)

Identification minéralogique de 3 échantillons référencés :
S6 200/500 µm – S6 0,5/1,25 et S6 63/80 µm

MINERALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Appareillage : *SIEMENS D 5000 automatisé*

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84°2θ
- Vitesse de balayage de : 0,02°2 θ/seconde
- Echantillon tournant

Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT

RESULTATS

Echantillon S6 200-500 µm <2,89 magnétique

Quartz faible
Gypse présent
Kaolinite en trace
Illite/Mica en trace
Jarosite (plombifère possible) faible
Scorodite très probable, en trace
Calcite en trace
Orthose en trace
Maghémite en infratrace
Hématite trace/faible

Fraction amorphe aux rayons X présente.

Echantillon S6 0, 5 à 1,25 <2,89 magnétique

Quartz faible
Gypse présent
Calcite en trace
Illite/Mica en trace
Chlorite (probable) en trace
Jarosite (plombifère possible) trace/faible
Scorodite très probable, en trace
Kaolinite en trace
Hématite en trace
Maghémite trace/faible

Fraction amorphe aux rayons X assez abondante.

Echantillon S6 63 à 80 µm <2,9 magnétique

Quartz en trace
Gypse faible
Sidérite faible
Hématite en trace
Maghémite présente
Chlorite en trace
Illite/Mica en trace
Smectite (probable) en trace
Cristobalite en trace
Scorodite en trace
Augite (probable) en infratrace

Fraction amorphe aux rayons X assez abondante.

Identification minéralogique de 3 échantillons référencés :
S6 200/500 µm – S6 0,5/1,25 et S6 63/80 µm

ANNEXE

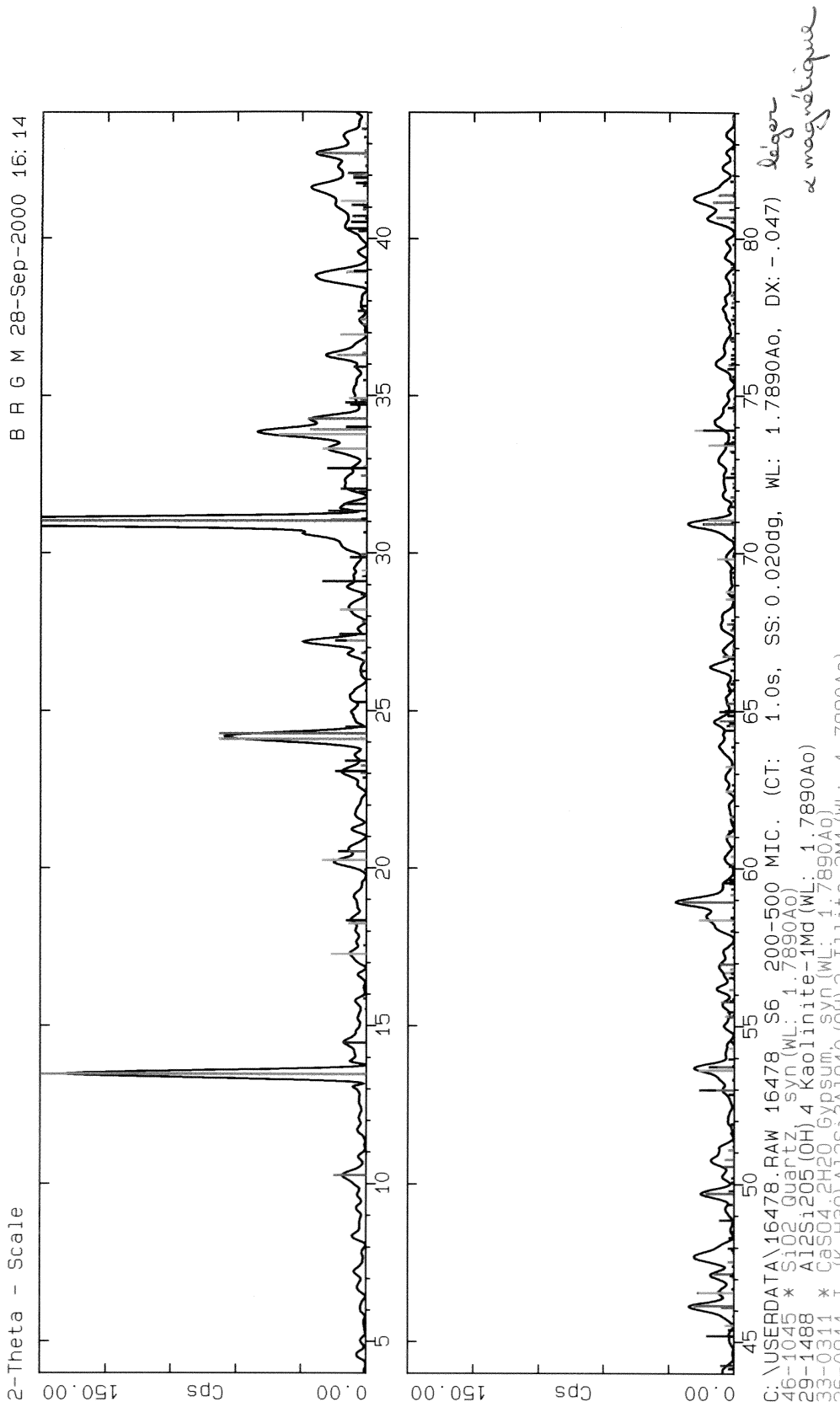
- Pour chaque échantillon :

- Le diffractogramme interprété avec les références internationales J.C.P.D.S.

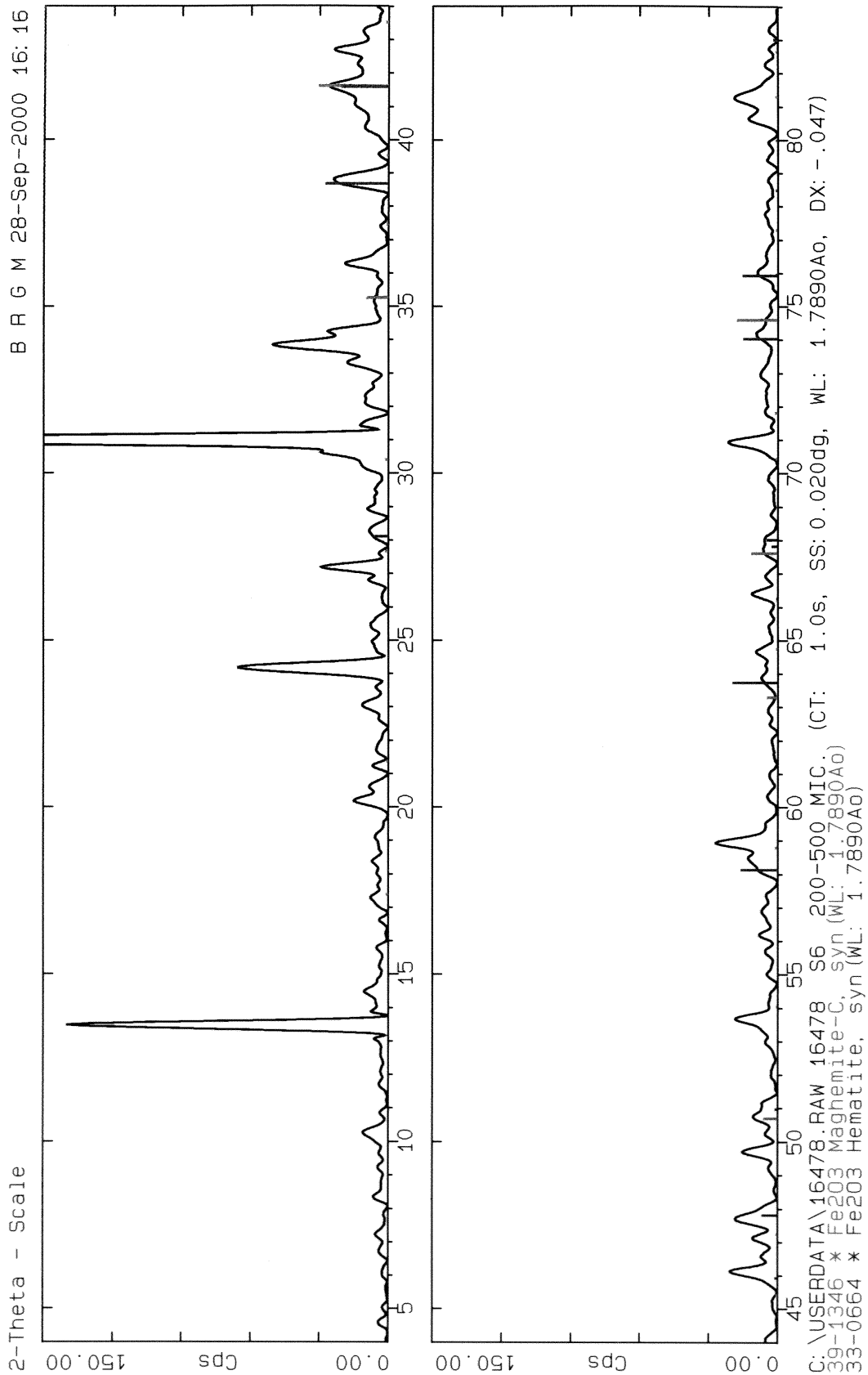
- Le diagramme brut.

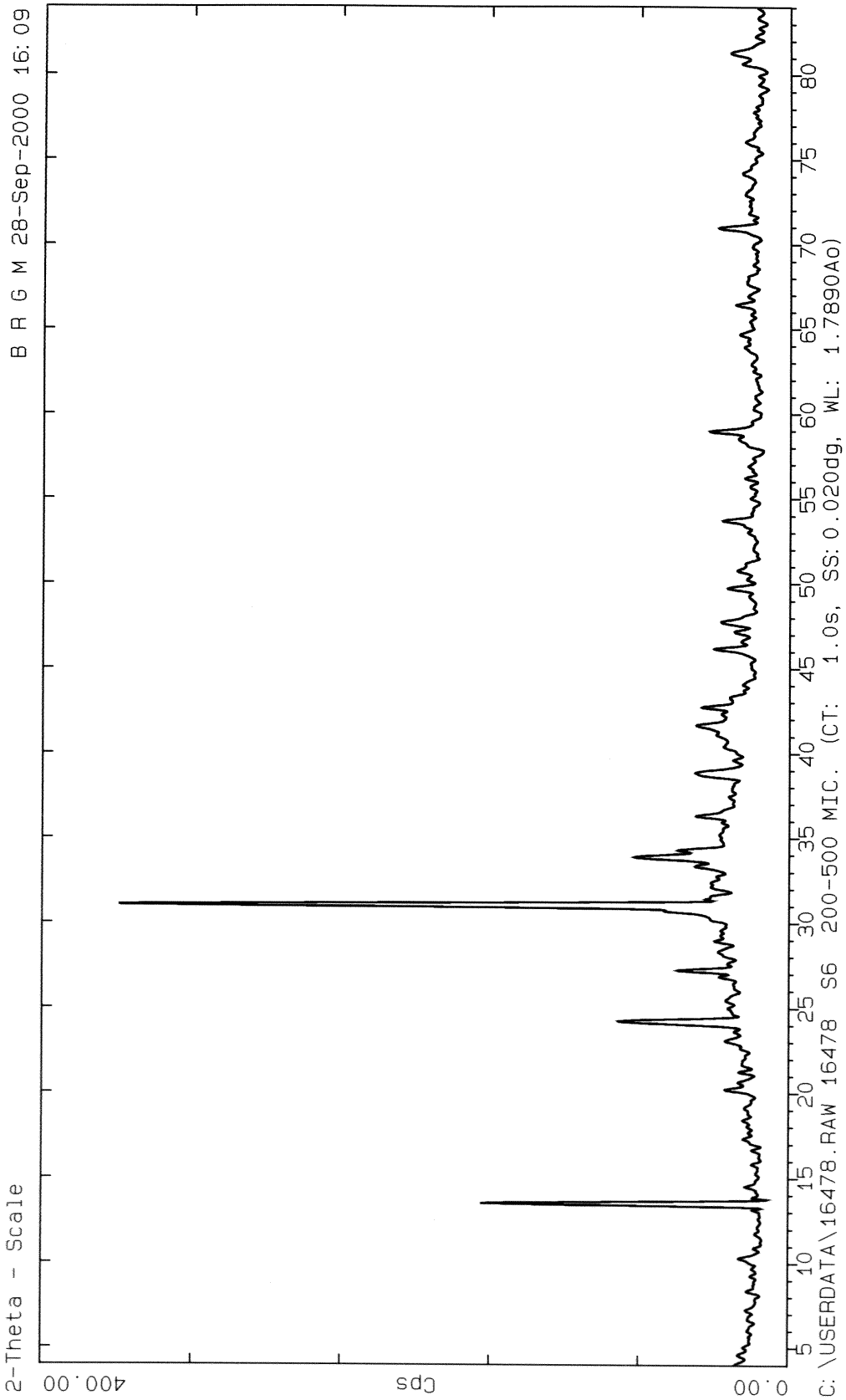
- Les mesures effectuées (d en Å et I en coups et sur base 100).

- Le diffractogramme avec les valeurs (en Å) attribuées à chaque pic.



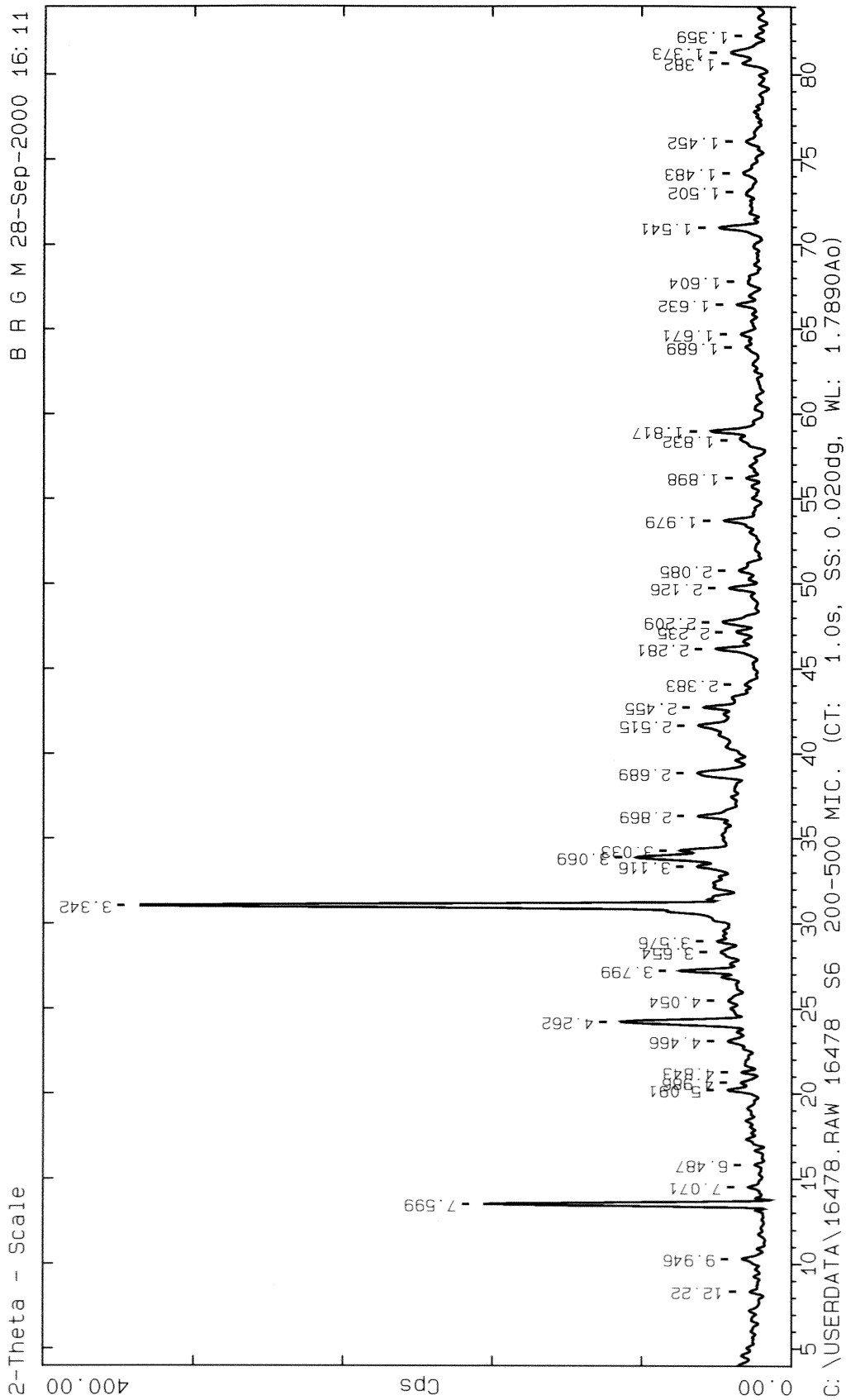
léger
à magnétique

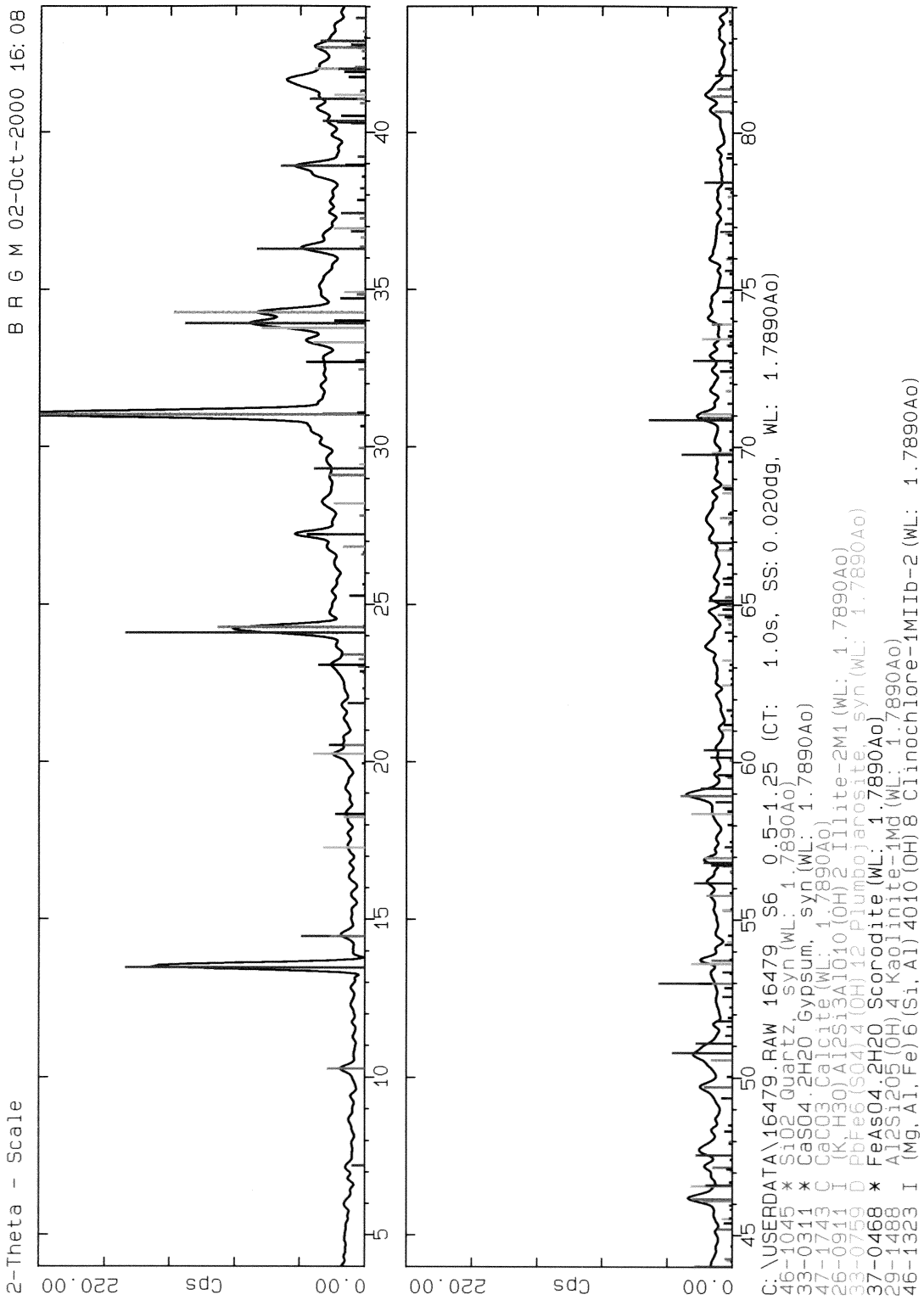

B R G M 28-Sep-2000 16:16
2-Theta - Scale
Cps
150.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16478.RAW 16478 S6 200-500 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.047)
39-1346 * Fe2O3 Maghemite-C, syn (WL: 1.7890Ao)
33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.7890Ao)

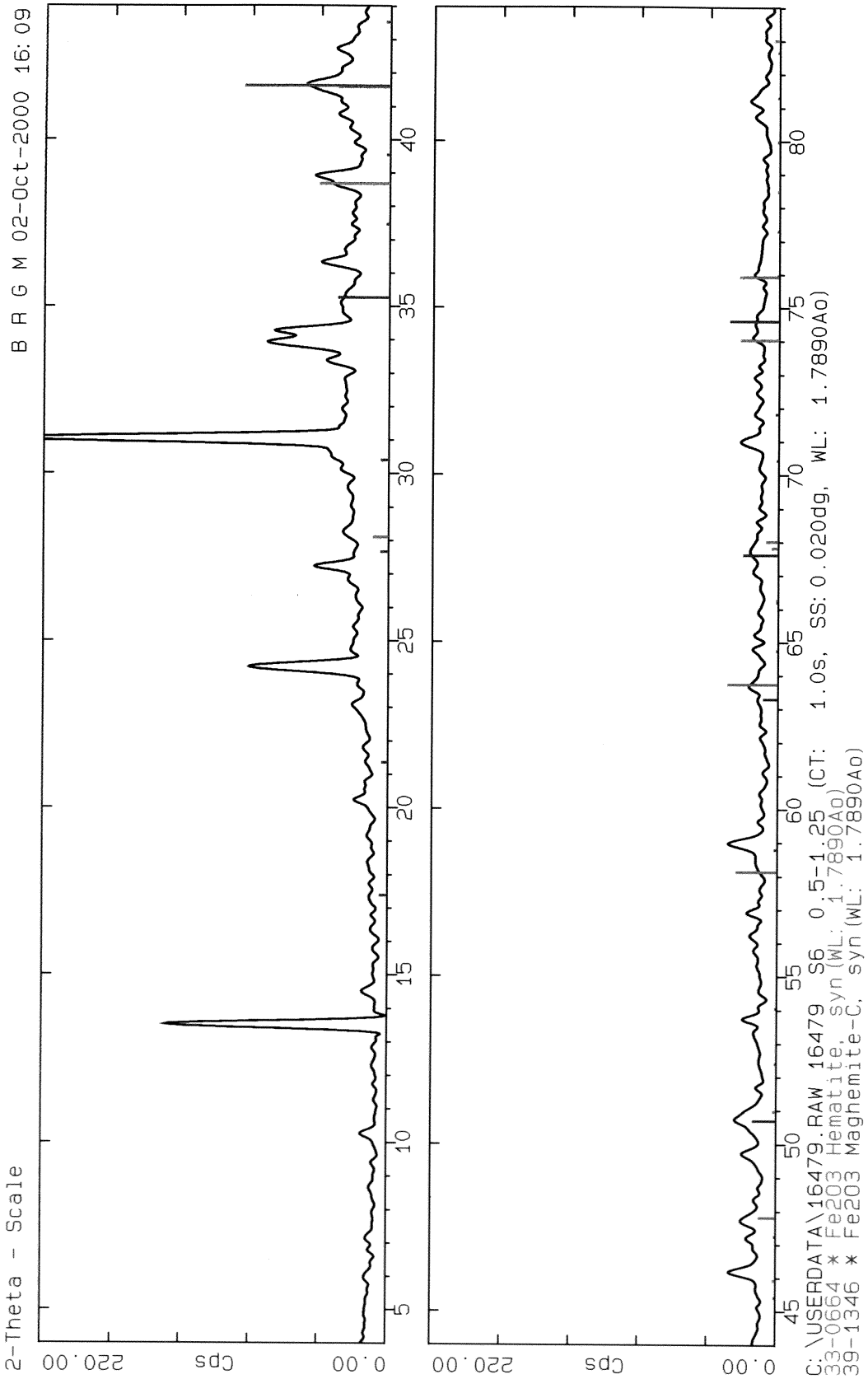

B R G M 28-Sep-2000 16:09
2-Theta - Scale
400.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16478.RAW 16478 S6 200-500 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)

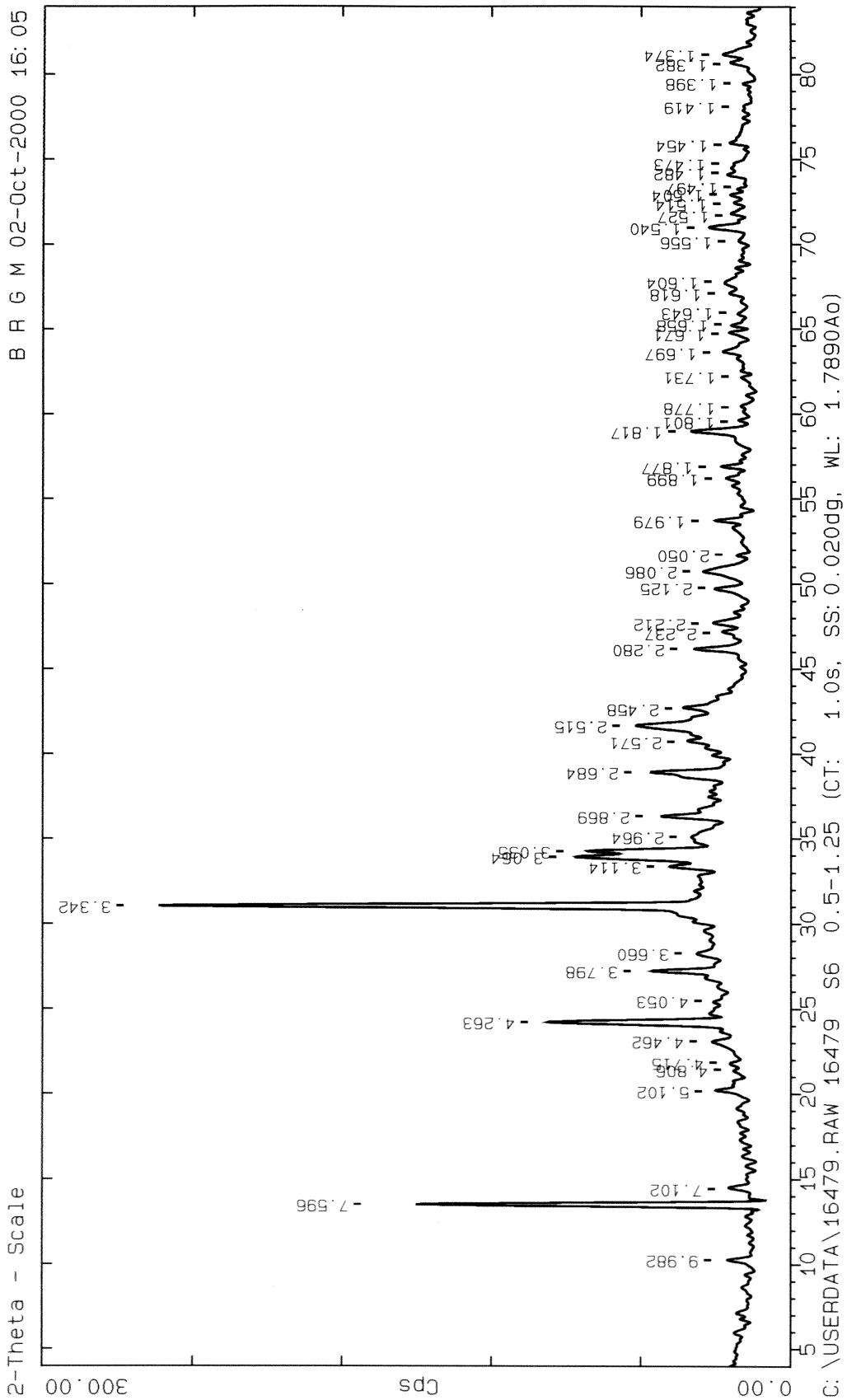
```
DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 28-Sep-2000 16:09:48

Dump of file: C:\USERDATA\16478.DIF (28-Sep-2000 15:39:18)
Sample name : 16478  S6  200-500 MIC. (27-Sep-2000 19:07:42)
D5MEAS - Program:DEFAULT.DQL

Wavelength 1:  1.78897
Wavelength 2:  1.79285


Range #   1
Raw data measured from 2 theta =    4.000 to   84.000
Step size :   0.020   Time/step :     1.0
Peak width:   0.367   Threshold :     0.5
```

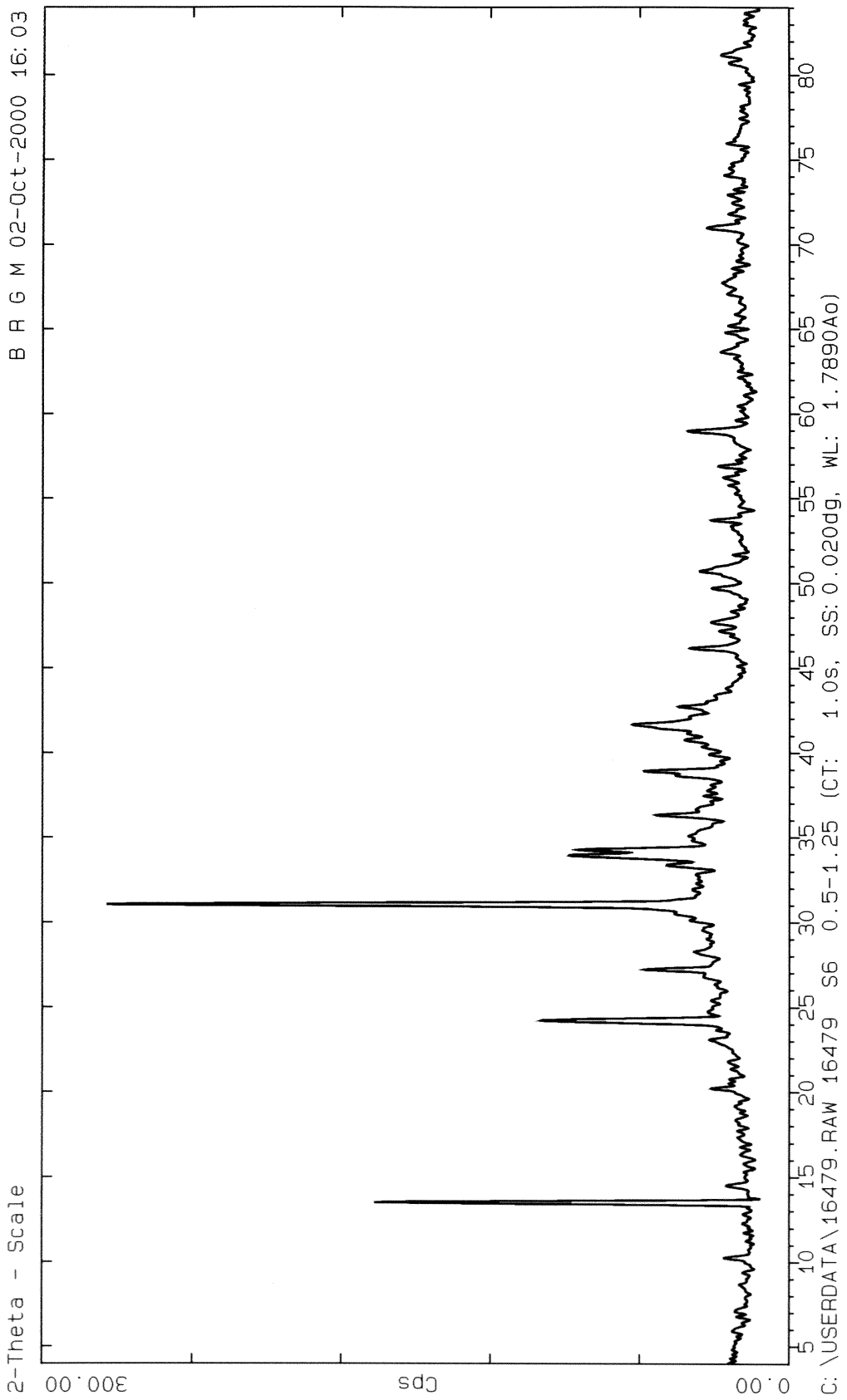
-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	8.394	12.2216	21.82	6.08
2	10.320	9.9457	26.17	7.29
3	13.520	7.5989	164.43	45.79
4	14.534	7.0712	22.91	6.38
5	15.851	6.4871	19.39	5.40
6	20.237	5.0914	33.95	9.45
7	20.669	4.9862	26.82	7.47
8	21.287	4.8430	26.46	7.37
9	23.107	4.4662	33.72	9.39
10	24.229	4.2622	91.24	25.41
11	25.491	4.0544	33.58	9.35
12	27.240	3.7986	59.57	16.59
13	28.343	3.6536	37.64	10.48
14	28.970	3.5762	39.49	11.00
15	31.046	3.3424	359.06	100.00
16	33.364	3.1160	50.24	13.99
17	33.896	3.0685	83.06	23.13
18	34.301	3.0334	59.39	16.54
19	36.334	2.8689	49.76	13.86
20	38.855	2.6892	50.18	13.98
21	41.665	2.5152	49.66	13.83
22	42.743	2.4546	46.75	13.02
23	44.093	2.3830	24.82	6.91
24	46.179	2.2809	40.33	11.23
25	47.183	2.2350	29.35	8.17
26	47.763	2.2095	36.59	10.19
27	49.761	2.1261	33.25	9.26
28	50.799	2.0854	27.97	7.79
29	53.729	1.9795	35.94	10.01
30	56.244	1.8977	24.10	6.71
31	58.450	1.8321	26.75	7.45
32	58.990	1.8168	43.03	11.98
33	63.943	1.6893	24.51	6.83
34	64.710	1.6714	26.98	7.51
35	66.453	1.6324	29.23	8.14
36	67.805	1.6037	23.24	6.47
37	70.990	1.5405	38.55	10.74
38	73.110	1.5018	23.82	6.63
39	74.213	1.4827	25.68	7.15
40	76.078	1.4516	24.13	6.72
41	80.690	1.3817	25.88	7.21
42	81.321	1.3728	32.14	8.95
43	82.304	1.3593	18.80	5.23


B R G M 28-Sep-2000 16:11
2-Theta - Scale
Cps
400.00
0.00
C:\USERDATA\16478.RAW 16478 S6 200-500 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
12.22
9.946
7.599
7.071
6.487
5.091
4.908
4.843
4.466
4.262
4.054
3.799
3.654
3.576
3.342
3.116
3.069
3.033
2.869
2.689
2.515
2.455
2.383
2.281
2.235
2.209
2.126
2.085
1.979
1.898
1.832
1.817
1.689
1.671
1.632
1.604
1.541
1.502
1.483
1.452
1.382
1.373
1.359


B R G M 02-Oct-2000 16:08
2-Theta - Scale
cps
220.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16479.RAW 16479 S6 0.5-1.25 (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
33-0311 * CaSO4.2H2O Gypsum, syn (WL: 1.7890Ao)
47-1743 C CaCO3 Calcite (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
33-0759 D PbFe6(SO4)4(OH)12 Plumbojarosite, syn (WL: 1.7890Ao)
37-0468 * FeAsO4.2H2O Scorodite (WL: 1.7890Ao)
29-1488 Al2Si2O5(OH)4 Kaolinite-1Md (WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)


B R G M 02-Oct-2000 16:09
2-Theta - Scale
Cps
220.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16479.RAW 16479 S6 0.5-1.25 (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.7890Ao)
39-1346 * Fe2O3 Maghemite-C, syn (WL: 1.7890Ao)

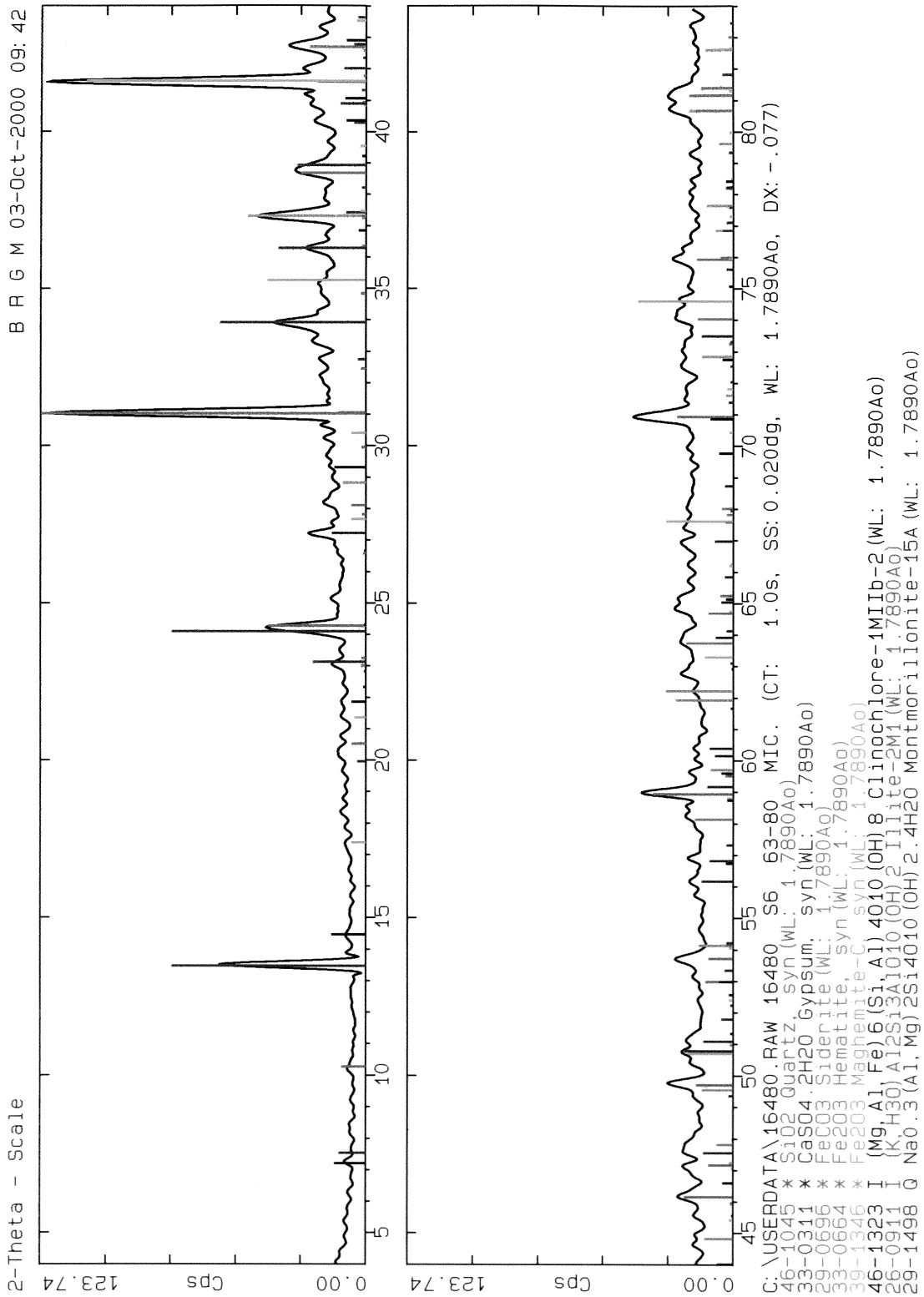

B R G M 02-Oct-2000 16:05
2-Theta - Scale
300.00
Cps
0.00
C:\USERDATA\16479.RAW 16479 S6 0.5-1.25 (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
9.982
7.596
7.102
5.102
4.806
4.715
4.462
4.263
4.053
3.798
3.660
3.342
3.114
3.064
3.035
2.964
2.869
2.684
2.571
2.515
2.458
2.280
2.237
2.212
2.125
2.086
2.050
1.979
1.899
1.877
1.817
1.801
1.778
1.731
1.697
1.671
1.658
1.643
1.618
1.604
1.556
1.540
1.527
1.514
1.504
1.497
1.482
1.473
1.454
1.419
1.398
1.382
1.374

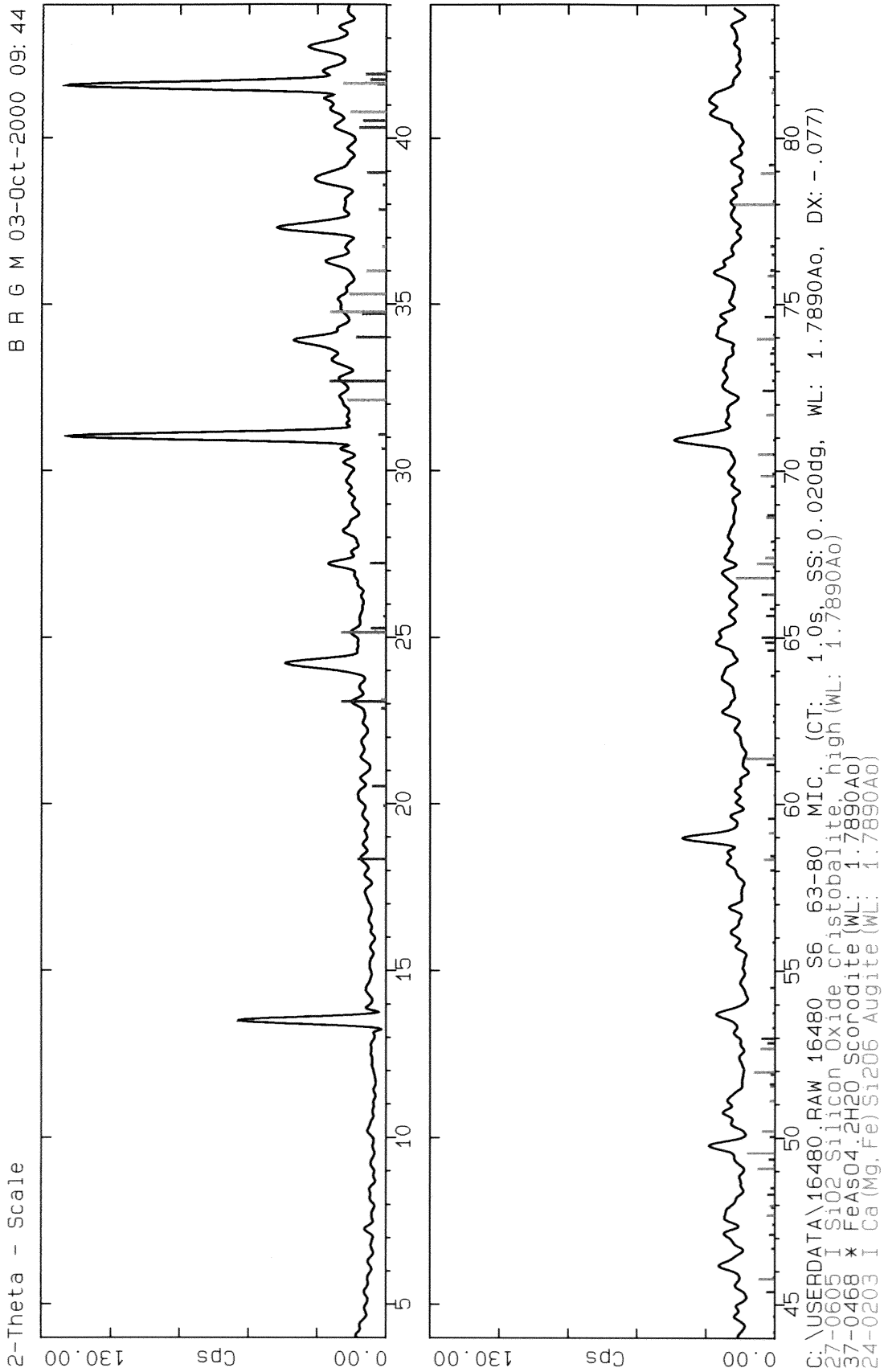

B R G M 02-Oct-2000 16:03
2-Theta - Scale
300.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16479.RAW 16479 S6 0.5-1.25 (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)

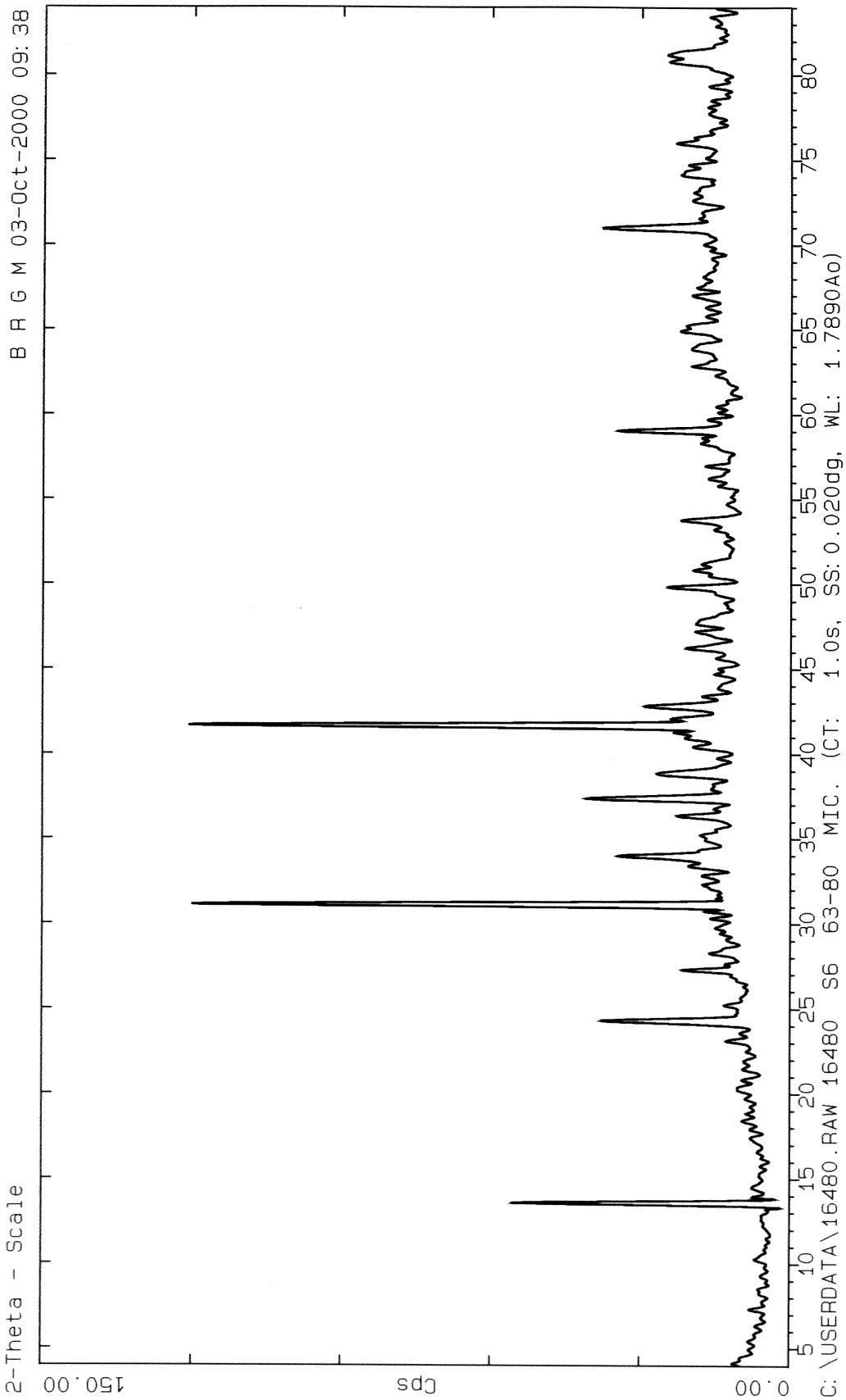
```
DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 02-Oct-2000 16:03:36

Dump of file: C:\USERDATA\16479.DIF (02-Oct-2000 15:54:20)
Sample name : 16479  S6  0.5-1.25 (27-Sep-2000 20:15:10)
D5MEAS - Program:DEFAULT.DQL

Wavelength 1:  1.78897
Wavelength 2:  1.79285


Range #   1
Raw data measured from 2 theta =    4.000 to   84.000
Step size :   0.020   Time/step :     1.0
Peak width:   0.350   Threshold :     1.0
```

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	10.283	9.9816	26.00	9.48
2	13.525	7.5964	166.40	60.67
3	14.471	7.1019	24.51	8.94
4	20.195	5.1018	29.91	10.90
5	21.452	4.8062	22.26	8.11
6	21.871	4.7152	23.87	8.70
7	23.127	4.4622	31.95	11.65
8	24.225	4.2629	99.68	36.34
9	25.501	4.0529	30.09	10.97
10	27.244	3.7980	58.48	21.32
11	28.293	3.6599	38.00	13.86
12	31.051	3.3418	274.28	100.00
13	33.389	3.1137	49.11	17.91
14	33.942	3.0645	88.37	32.22
15	34.277	3.0354	85.47	31.16
16	35.134	2.9636	40.07	14.61
17	36.332	2.8691	53.77	19.60
18	38.928	2.6844	58.33	21.27
19	40.719	2.5710	40.98	14.94
20	41.670	2.5149	62.97	22.96
21	42.674	2.4584	42.05	15.33
22	46.191	2.2803	39.90	14.55
23	47.141	2.2369	26.89	9.80
24	47.700	2.2122	31.31	11.41
25	49.794	2.1247	28.63	10.44
26	50.771	2.0865	34.77	12.68
27	51.749	2.0497	21.81	7.95
28	53.734	1.9793	31.42	11.46
29	56.216	1.8986	26.03	9.49
30	56.914	1.8772	28.42	10.36
31	58.987	1.8168	40.73	14.85
32	59.567	1.8008	19.74	7.20
33	60.405	1.7781	19.41	7.08
34	62.220	1.7312	19.33	7.05
35	63.616	1.6971	26.88	9.80
36	64.733	1.6709	23.40	8.53
37	65.291	1.6582	22.21	8.10
38	65.990	1.6426	20.25	7.38
39	67.106	1.6184	24.91	9.08
40	67.805	1.6037	26.22	9.56
41	70.178	1.5560	20.74	7.56
42	70.993	1.5405	33.05	12.05

43	71.714	1.5270	21.85	7.97
44	72.412	1.5143	22.66	8.26
45	72.970	1.5043	24.11	8.79
46	73.389	1.4969	18.36	6.69
47	74.227	1.4824	23.38	8.52
48	74.785	1.4730	23.30	8.49
49	75.902	1.4545	22.33	8.14
50	78.136	1.4193	19.27	7.03
51	79.532	1.3984	18.55	6.76
52	80.649	1.3823	22.63	8.25
53	81.208	1.3744	27.23	9.93


B R G M 03-Oct-2000 09: 42
2-Theta - Scale
123.74
Cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16480.RAW 16480 S6 63-80 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.077)
46-1045 * SiO2 Quartz, syn (WL: 1.7890Ao)
33-0311 * CaSO4.2H2O Gypsum, syn (WL: 1.7890Ao)
29-0696 * FeCO3 Siderite (WL: 1.7890Ao)
33-0664 * Fe2O3 Hematite, syn (WL: 1.7890Ao)
39-1346 * Fe2O3 Maghemite-C, syn (WL: 1.7890Ao)
46-1323 I (Mg,Al,Fe)6(Si,Al)4O10(OH)8 Clinochlore-1MIIb-2 (WL: 1.7890Ao)
26-0911 I (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 Illite-2M1 (WL: 1.7890Ao)
29-1498 G Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O Montmorillonite-15A (WL: 1.7890Ao)


B R G M 03-Oct-2000 09: 44
2-Theta - Scale
Cps
130.00
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16480.RAW 16480 S6 63-80 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao, DX: -.077)
27-0605 I SiO2 Silicon Oxide cristobalite, high (WL: 1.7890Ao)
37-0468 * FeAsO4.2H2O Scorodite (WL: 1.7890Ao)
24-0203 I Ca(Mg,Fe)Si2O6 Augite (WL: 1.7890Ao)


B R G M 03-Oct-2000 09:38
2-Theta - Scale
150.00
cps
0.00
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
C:\USERDATA\16480.RAW 16480 S6 63-80 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 03-Oct-2000 09:38:12

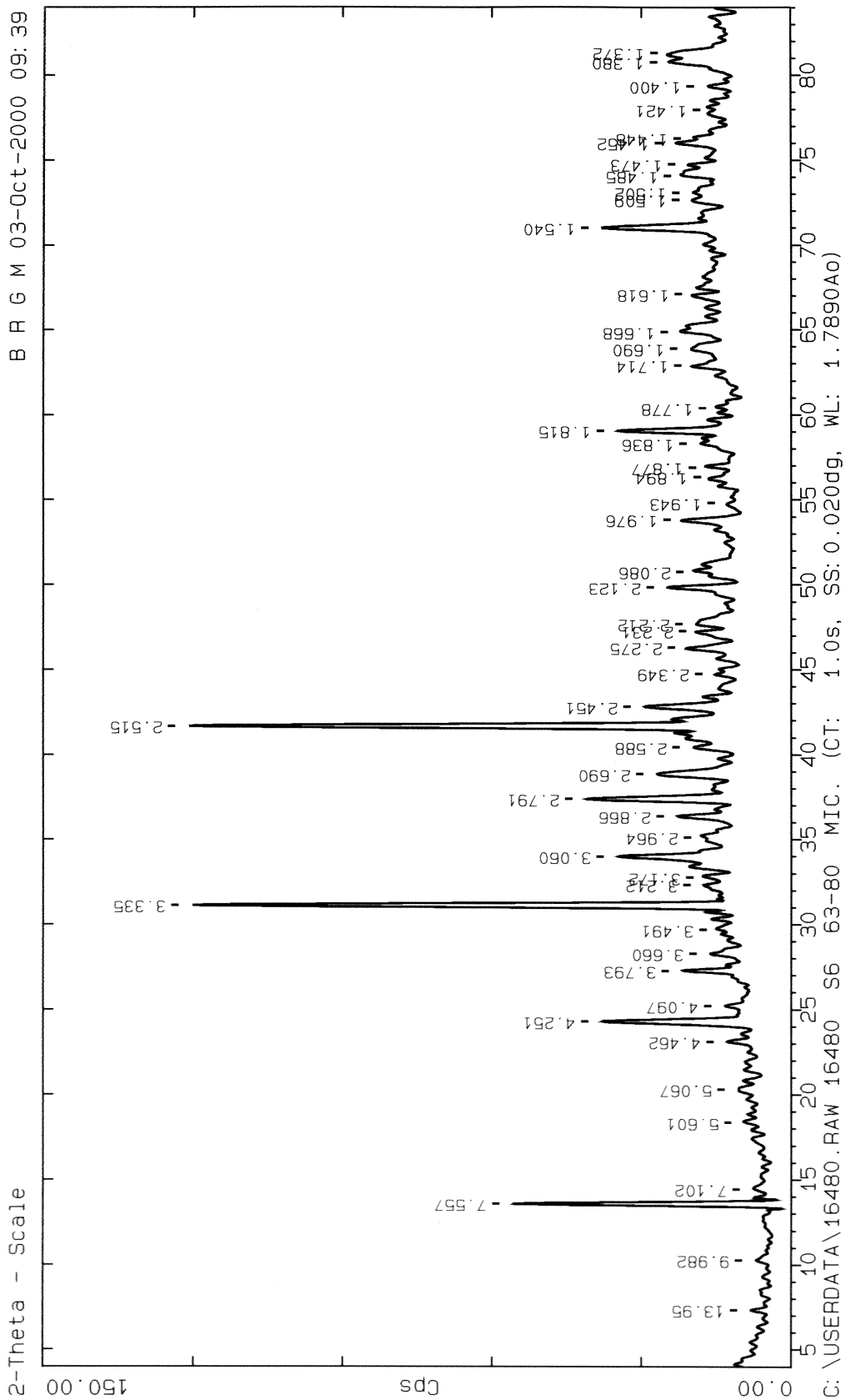
Dump of file: C:\USERDATA\16480.DIF (03-Oct-2000 09:21:50)
Sample name : 16480 S6 63-80 MIC. (27-Sep-2000 21:22:38)
D5MEAS - Program:MINI.DQL

Wavelength 1: 1.78897
Wavelength 2: 1.79285

Range # 1
Raw data measured from 2 theta = 4.000 to 84.000
Step size : 0.020 Time/step : 1.0
Peak width: 0.394 Threshold : 1.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	7.351	13.9537	7.91	6.55
2	10.283	9.9816	6.92	5.73
3	13.595	7.5572	55.64	46.10
4	14.471	7.1019	7.40	6.13
5	18.380	5.6006	9.08	7.52
6	20.335	5.0671	10.43	8.64
7	23.127	4.4622	12.66	10.48
8	24.296	4.2505	37.82	31.34
9	25.222	4.0970	13.11	10.86
10	27.284	3.7925	21.65	17.93
11	28.293	3.6599	16.07	13.31
12	29.689	3.4914	14.09	11.67
13	31.118	3.3348	120.08	99.49
14	32.342	3.2117	17.31	14.34
15	32.761	3.1718	16.69	13.83
16	33.993	3.0600	34.70	28.75
17	35.134	2.9636	17.22	14.27
18	36.368	2.8663	22.72	18.82
19	37.387	2.7908	41.02	33.99
20	38.849	2.6897	26.81	22.21
21	40.440	2.5880	19.44	16.11
22	41.669	2.5149	120.70	100.00
23	42.813	2.4507	29.31	24.28
24	44.768	2.3489	14.94	12.38
25	46.304	2.2751	20.39	16.89
26	47.281	2.2307	18.13	15.02
27	47.700	2.2122	18.91	15.67
28	49.848	2.1226	24.70	20.47
29	50.771	2.0865	18.68	15.48
30	53.843	1.9756	21.28	17.63
31	54.820	1.9430	12.44	10.31
32	56.356	1.8942	15.23	12.61
33	56.914	1.8772	16.12	13.36
34	58.311	1.8361	18.00	14.92
35	59.068	1.8146	34.68	28.74
36	60.405	1.7781	14.13	11.70
37	62.918	1.7139	19.06	15.79
38	63.895	1.6904	19.90	16.49
39	64.873	1.6677	21.84	18.10
40	67.106	1.6184	18.97	15.72
41	71.017	1.5400	37.76	31.29
42	72.691	1.5093	19.53	16.18

43	73.110	1.5018	19.50	16.16
44	74.087	1.4848	21.19	17.55
45	74.785	1.4730	20.32	16.83
46	76.042	1.4522	22.98	19.04
47	76.321	1.4477	19.19	15.90
48	77.997	1.4214	15.28	12.66
49	79.393	1.4004	16.48	13.66
50	80.789	1.3803	23.97	19.86
51	81.347	1.3724	23.83	19.74


B R G M 03-Oct-2000 09:39
2-Theta - Scale
150.00
Cps
0.00
C:\USERDATA\16480.RAW 16480 S6 63-80 MIC. (CT: 1.0s, SS: 0.020dg, WL: 1.7890Ao)
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
13.95
9.982
7.557
7.102
5.601
5.067
4.462
4.251
4.097
3.793
3.660
3.491
3.335
3.212
3.060
2.964
2.866
2.791
2.690
2.588
2.515
2.451
2.349
2.275
2.231
2.212
2.123
2.086
1.976
1.943
1.894
1.877
1.836
1.815
1.778
1.714
1.690
1.668
1.618
1.540
1.509
1.502
1.485
1.473
1.448
1.452
1.421
1.400
1.390
1.372

Centre scientifique et technique
Service environnement industriel et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34