



Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois

Geoffrey Lespagnol

► To cite this version:

Geoffrey Lespagnol. Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. Français. NNT: . tel-00012129

HAL Id: tel-00012129

<https://theses.hal.science/tel-00012129>

Submitted on 12 Apr 2006

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

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

N° d'ordre 318 CD

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
et de l'Université Jean Monnet

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Environnement

Par

Geoffrey LESPAGNOL

Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois

Soutenue publiquement le 09 juillet 2003 devant la commission d'examen :

Jean-Luc BOUCHARDON	Examineur
Laurent CARRARO	Examineur
Véronique CROZE	Examineur
Bernard GUY	Examineur
Rémy MUTH	Examineur invité
Franck PRESSIAT	Examineur invité
Philippe SONNET	Rapporteur
Médard THIRY	Rapporteur

Remerciements

Ce sujet de thèse a été conçu par Jean Luc BOUCHARDON et Bernard GUY du département GENERIC de l'Ecole des Mines de Saint Etienne (EMSE). Je leur suis reconnaissant de m'avoir fait confiance pour le réaliser et les remercie, avec Daniel GARCIA et Jacques MOUTTE pour les nombreuses discussions de fond et de forme.

Je remercie également les autres membres des laboratoires de l'EMSE avec lesquels j'ai pu m'initier à différentes techniques analytiques : Jacques MOUTTE, Jean Jacques GRUFFAT et Frédéric GALLICE pour les analyses ICP-AES et Fluorescence X, Annie REYNAUD et Gilles CHERBLANC pour les analyses de l'As au générateur d'hydruure, Olivier VALFORT pour les analyses en DRX, Marie Thérèse CHERBLANC pour les lames minces, Daniel GARCIA et Paul JOUFFREY pour les analyses MEB.

Merci au différents acteurs industriels et administratifs (que je ne peux pas nommer par raison de confidentialité) qui nous ont permis d'avoir accès aux sites de traitement du bois.

Grâce au programme EURODOC soutenu par la Région Rhône Alpes, je peux remercier particulièrement Ron McLAREN, Colin GREY et Lynn CLUCAS de m'avoir accueilli, intégré à part entière et conseillé durant 6 mois dans leur équipe de l'Université de Lincoln, en Nouvelle Zélande.

Merci aux membres du Jury d'avoir accepté d'étudier ce travail.

Merci à ma famille de m'avoir soutenu sans trop douter de moi.

Je remercie enfin celle sans qui tout cela ne serait peut être pas arrivé (du moins à Saint Etienne) et qui par sa légendaire patience et compréhension a pu supporter, parmi tant d'autres petits désagréments, mes grands écarts de rythme de vie induits par ce travail de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - SOURCES ET DISTRIBUTIONS DES CCA DANS LES SOLS.....	5
I.1 - Données bibliographiques	5
I.1.1 - Présentation des sites de traitement du bois	5
I.1.2 - Les sources primaires de pollution aux CCA	7
I.1.2.1 - Les différentes formulations chimiques destinées à l'imprégnation.....	7
I.1.2.2 - Quantités de CCA employées sur les sites de traitement	8
I.1.2.3 - Les scénarios de pollution.....	9
I.1.3 - Teneurs de CCA dans les sols	13
I.1.3.1 - Les teneurs naturelles des CCA dans les sols	13
I.1.3.2 - Les valeurs-guides dans les sols.....	14
I.1.3.3 - Exemples de répartitions des CCA sur des sites de traitement du bois.....	14
I.1.3.4 - Relation entre différentes distributions de CCA	18
I.2 - Nouveaux cas d'études de sites pollués aux CCA	20
I.2.1 - Présentations des sites	20
I.2.1.1 - Méthode de prospection des zones contaminées.....	20
I.2.1.2 - Descriptions générales des zones et des sols	21
I.2.2 - Matériels et méthodes.....	26
I.2.2.1 - Echantillonnage des sols	26
I.2.2.2 - Préparation et stockage des prises d'essai	27
I.2.2.3 - Détermination des teneurs élémentaires dans les sols.....	28
I.2.3 - Résultats et discussions	28
I.2.3.1 - Distribution spatiale des CCA en surface.....	28
I.2.3.2 - Distribution spatiale des CCA dans le profil	31
I.2.3.3 - Observations de sols en microscopie électronique à balayage (sources secondaires).....	33
CHAPITRE II - SPECIATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CCA	39
II.1 - Propriétés du sol influentes sur la spéciation des CCA	39
II.1.1 - Les constituants réactifs du sol.....	39
II.1.1.1 - Les constituants minéraux	40
II.1.1.2 - La matière organique.....	42
II.1.2 - Les propriétés physico-chimiques du sol.....	45
II.1.2.1 - Le pH et le Eh	45
II.1.2.2 - La texture et la surface spécifique.....	46
II.1.2.3 - La structure	46
II.2 - Spéciation des CCA dans différents milieux	47
II.2.1 - Description des espèces de CCA	48
II.2.1.1 - Spéciation des CCA dans la solution aqueuse des sols	48
II.2.1.2 - Spéciation des CCA dans les phases solides du sol.....	53
II.2.1.3 - Spéciation dans les formulations de traitement CCA	59
II.2.2 - Réactions de transformation des espèces de CCA.....	61

II.2.2.1 - Transformation des CCA dans le bois traité.....	61
II.2.2.2 - Transformation des CCA dans les sols	64
II.2.3 - Influence de la spéciation des CCA sur leur mobilité dans les sols	66
II.2.3.1 - Mobilité du Cr.....	66
II.2.3.2 - Mobilité du Cu	68
II.2.3.3 - Mobilité de l'As	68
II.3 - Spéciation expérimentale sur la physico-chimie des CCA dans les sols	69
II.3.1 - Fixation des CCA en batch.....	69
II.3.1.1 - Exemple bibliographique.....	69
II.3.1.2 - Matériels et méthodes.....	70
II.3.1.3 - Résultats et discussion.....	72
II.3.2 - Fixation et lixiviation de différentes espèces de CCA.....	75
II.3.2.1 - Matériels et méthodes.....	75
II.3.2.2 - Résultats et discussion.....	77
II.3.3 - Extractions séquentielles des CCA.....	81
II.3.3.1 - Matériels et méthodes.....	82
II.3.3.2 - Résultats et discussion.....	83
CHAPITRE III - EXPERIENCES DE LIXIVIATION	87
III.1 - Données bibliographiques	87
III.1.1 - Valeurs-guides dans les eaux souterraines.....	87
III.1.2 - Cas de terrain.....	88
III.1.3 - Notions sur le mouvement des solutés dans les sols	88
III.1.3.1 - Définition de la lixiviation	88
III.1.3.2 - Porosité du sol et teneurs en eaux.....	88
III.1.3.3 - Transport des solutés.....	89
III.1.4 - Tests de lixiviation	92
III.1.5 - Influence des protocoles expérimentaux sur la lixiviation des CCA	93
III.2 - Comparaison entre différents protocoles expérimentaux de lixiviation des CCA	95
III.2.1 - Modes opératoires	95
III.2.1.1 - Echantillonnage et préparation des colonnes	95
III.2.1.2 - Lixiviation en colonnes de sol.....	97
III.2.1.3 - Lixiviation en batch	98
III.2.1.4 - Incertitudes sur les concentrations des CCA en solution aqueuse.....	99
III.2.2 - Résultats et discussion de chaque technique.....	100
III.2.2.1 - Lixiviation en colonne	100
III.2.2.2 - Lixiviation en batch	110
III.2.3 - Comparaison des techniques expérimentales et interprétations des résultats.....	112
III.3 - Lixiviation des CCA a partir de sols de types différents.....	114
III.3.1 - Matériels et méthodes.....	114
III.3.1.1 - Expériences de lixiviation en colonne	114
III.3.1.2 - Expériences de lixiviation en batch	116
III.3.2 - Résultats et discussion	116
III.3.2.1 - Lixiviations en colonnes	116
III.3.2.2 - Lixiviations en batch.....	120
III.3.2.3 - Rapport CCA lixiviés / CCA sol. Vers une atténuation naturelle ?	123

CHAPITRE IV - MODELISATION STATISTIQUE DE LA LIXIVIATION DES CCA129

IV.1 - Présentation des méthodes statistiques	129
IV.1.1 - Population, individus, échantillonnage et échantillons	129
IV.1.2 - Variables et traitement des données	130
IV.1.3 - Hypothèses et tests statistiques	130
IV.1.4 - La corrélation et la dépendance des données.....	131
IV.1.5 - La régression linéaire multiple.....	131
IV.2 - Bibliographie sur la prédiction du mouvement des métaux traces dans les sols .	133
IV.2.1 - Korte et al. (1976)	133
IV.2.2 - McBride et al. (1997)	134
IV.2.3 - Amoozegar-Fard et al. (1984).....	138
IV.2.4 - Buchter et al. (1989).....	139
IV.2.5 - Synthèse	140
IV.3 - Traitement statistique des résultats à partir des colonnes et des batchs.....	140
IV.3.1 - Caractérisation des sols	140
IV.3.2 - Transformation des données	142
IV.3.3 - Corrélation simple	143
IV.3.3.1 - Colonnes	143
IV.3.3.2 - Batchs.....	146
IV.3.4 - Régressions linéaires multiples	148
IV.3.4.1 - Choix des variables.....	148
IV.3.4.2 - Lixiviation en colonne	149
IV.3.4.3 - Lixiviation en batch	156
IV.3.4.4 - Comparaison des lixiviations entre les batchs et les colonnes.....	158
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	163
BIBLIOGRAPHIE.....	167
Liste des abréviations.....	177
Liste des figures.....	179
Liste des tableaux.....	182
Liste des annexes et annexes.....	183

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique des sites et sols pollués. Les conséquences d'un passé et trop souvent encore d'un présent industriel peu soucieux des rejets d'éléments toxiques dans les sols, rendent de nombreux sites potentiellement pollués et dangereux pour la santé publique. Depuis la fin du 20^{ème} siècle, des contaminations de sol avérées sont médiatisées, comme le cas de l'ancienne mine d'exploitation d'or à Salsigne ou celui de Métaeurop dans le Nord-Pas de Calais. Des articles dans des grands quotidiens ainsi que des reportages télévisés ont montré certaines conséquences de ces pollutions sur la santé des riverains.

En France, ce problème a été concrètement pris en considération par le Ministère de l'environnement au début des années 90 (Circulaire du 05 décembre 1993 relative à la politique de réhabilitation de traitement des sites et sols pollués). Trois types d'actions séquentielles sont entreprises : 1 : Recenser, 2 : classer et 3 : traiter les sites potentiellement contaminés. L'inventaire « BASOL » des sites et sols pollués a répertorié en mai 2002, 2963 sites pollués appelant une action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif [IFEN, 2002], alors que potentiellement ce chiffre pourrait être porté à 300 000 [<http://www.enviroveille.com>]. La question de savoir si un site est potentiellement pollué pose alors la question même de définir ce qu'est un site pollué.

Contrairement aux Pays-Bas, à l'Allemagne ou aux Etats-Unis, la France n'a pas défini de normes sur les concentrations de polluants au-delà desquelles il faut intervenir. Toutefois, d'une façon générale, un site est considéré comme pollué dès lors que dans le sol, le sous-sol ou les eaux souterraines, ont été identifiés des produits contaminants susceptibles de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou l'environnement [Lecomte, 1998].

Le classement des sites s'appuie sur des critères d'études de risque où interviennent des notions de transferts de polluants à partir d'une source vers une cible via un vecteur. Couplés avec la réhabilitation, ils font intervenir la nécessité d'acquérir des connaissances sur les processus physico-chimiques opérant entre les sols et les polluants. De part la complexité du système sol, beaucoup d'incertitudes et d'interrogations restent à lever. C'est dans ce cadre que des programmes de recherche scientifiques sont élaborés, visant pour certains d'entre eux à mieux observer, connaître, comprendre et interpréter les processus physico-chimiques entrant en jeu dans les sols et associés aux transferts des polluants. Insistons sur le fait qu'il semble prioritaire de bien intégrer les fonctionnements de tels processus avant de diagnostiquer un risque réel et des actions curatives, répondant ainsi à la devise : « mieux connaître, pour mieux agir ».

La pollution des sols aux CCA (chrome, cuivre et arsenic) touche des pays producteurs et transformateurs de bois (Canada, France, Nouvelle-Zélande, etc.) et 3000 à 3500 sites ont été recensés à travers le monde au début des années 90 [PNUE, 1994]. Les CCA peuvent alors s'accumuler dans les sols en raison de "fuites" chroniques ou accidentelles. Le risque associé à cette pollution, comme celui que fait encourir la plupart des métaux toxiques en traces, résulte de la solubilisation importante de ces éléments dans les eaux du sous-sol. En effet, une fois en solution aqueuse, ces derniers se trouvent d'une part bio-disponibles et peuvent d'autre part contaminer des nappes phréatiques exploitées pour la consommation en eau potable. Des cas avérés sont déjà apparus comme, par exemple, la contamination de nappes phréatiques captées pour l'alimentation en potable et parfois situées à plusieurs centaines de mètres de la source de contamination. L'ingestion de ces éléments toxiques se fait en général de manière chronique (petites quantités pendant plusieurs années) et les conséquences sur la santé humaine sont variables. Le chrome (Cr) est surtout toxique par ces espèces minérales au degré

d'oxydation +6 noté Cr(VI). Les troubles commencent par des malaises puis s'amplifient pour aboutir à des cancers. Le cuivre (Cu) est le plus toxique lorsqu'il est ingéré sous forme soluble Cu^{2+} . Les formes les plus dangereuses de l'arsenic (As) sont les espèces minérales aux degrés d'oxydation +3 (As(III)) et +5 (As(V)), la première forme étant considérée comme la plus toxique, développant des troubles cardiaques et des cancers du foie et de la peau (black foot disease).

La mise en route de cette thèse à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne en octobre 1999, est le fruit d'une volonté de démarrer une nouvelle activité de recherche expérimentale dans le domaine des sols pollués pour le Département de géochimie, au sein du centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) [Bouchardon, 1999]. Il s'agit d'acquérir pour le département des compétences sur le comportement physico-chimique de polluants au contact de sols.

Les potentialités analytiques des différents laboratoires de l'Ecole étant pour l'essentiel axées vers l'exploration du monde minéral, le choix de la famille de polluants des métaux toxiques en traces s'imposait. De plus, l'accessibilité à un chantier de dépollution sur un ancien site de préservation du bois traité, entre autres, avec des solutions de CCA, nous a conduit à nous focaliser sur ces trois métaux. Enfin, l'analyse bibliographique est venue confirmer la nécessité d'approfondir les recherches sur ce type de cas de pollution. En effet, les données de terrain [Bergholm, 1985] [Bamwoya et al., 1989] [Bergholm & Dryler, 1989] [Lund & Fobian, 1991] [Bergholm, 1992] [Yeates et al., 1994] [Andersen et al., 1996] [Stilwell & Gorny, 1997] [Paterson & Freeman, 1998] [Rasmussen & Andersen, 1999] et expérimentales [McLaren et al., 1994] [Carey et al., 1994] [Hollande & Orsler, 1995] [Kelsall et al., 1998] [Bhattacharya et al., 2001] spécifiques au problème de la pollution au CCA restent relativement peu nombreuses et des points importants restent à lever comme la spéciation des éléments chimiques ou la prédiction de certains modes de transport à travers les sols.

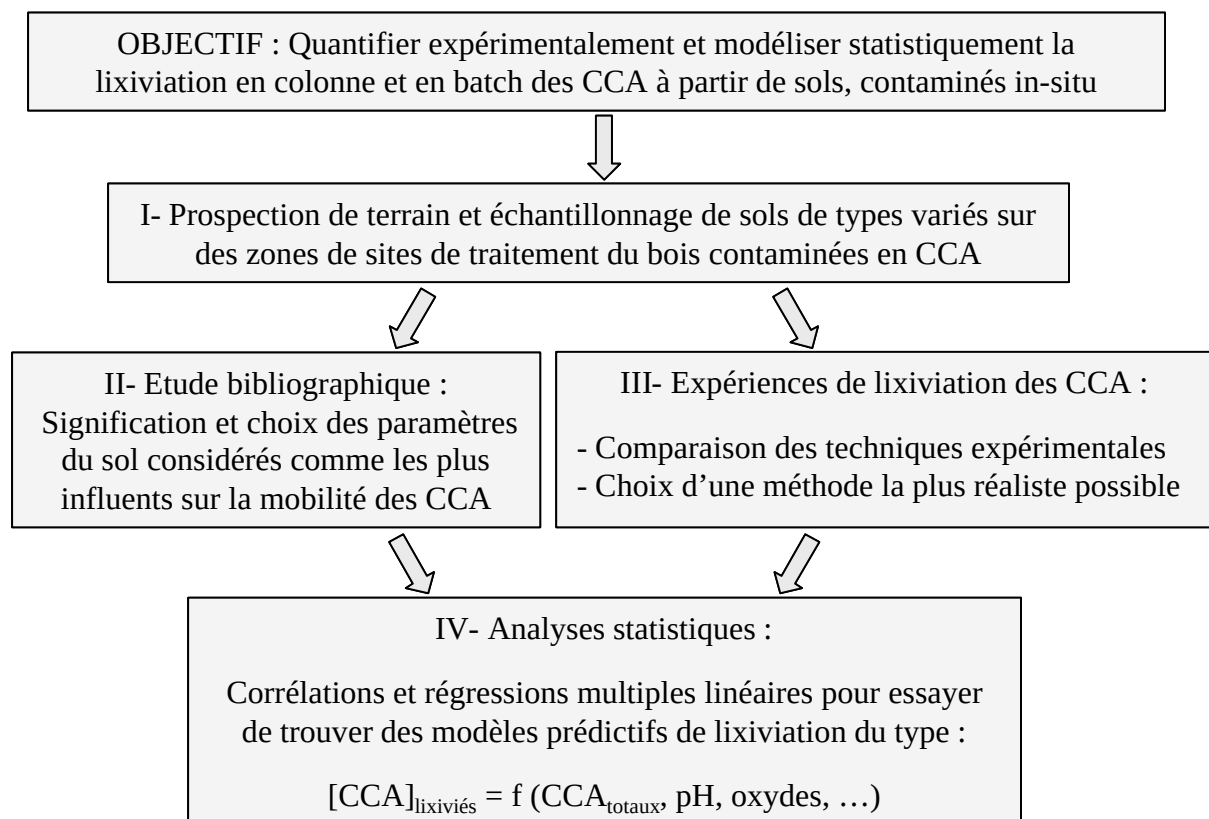
L'objectif principal de ce travail de thèse est de quantifier expérimentalement et de modéliser statistiquement la lixiviation des CCA à partir de sols de sites de traitement du bois. L'acquisition et le traitement des données permettra de proposer des relations entre les quantités de CCA lixiviés et un nombre restreint de propriétés physico-chimiques du sol facilement mesurables. De manière pratique, ces relations pourront servir, sous certaines précautions, à prédire la mobilité des CCA dans les premiers centimètres d'un sol contaminé.

Partant des observations et des mesures de terrain, nos expériences ont été réalisées de la manière la plus réaliste possible, compte tenu des moyens mis en œuvre dans un laboratoire. L'idéal serait en effet de faire les lixiviations in-situ et particulièrement dans des conditions météorologiques réelles (principalement les précipitations et la température). Hélas, ces conditions demandent de geler une partie du site souvent dans une situation juridique délicate, elles sont de plus longues et demandent des moyens de manutention et de surveillance trop lourds. Le choix de travailler dans des conditions de laboratoire avec des colonnes de sol prélevé intact (prélevées sans déstructuration) et pollué sur site relativement âgé (25 à 50 ans de contaminations potentielles aux CCA), nous a paru un bon compromis, optimisant les paramètres de qualité, de temps et de coût. De plus ce genre de protocole expérimental est encore peu documenté de nos jours pour les pollutions aux CCA.

Cette étude comprend 4 chapitres :

- Le premier décrit les sources et la distribution des CCA dans des sols contaminés. Les résultats présentés sont issus d'éléments bibliographiques, ainsi que de nos observations de terrain et d'analyses de sol.
- Le second chapitre traite de la physico-chimie des CCA dans différents compartiments du sol. Une synthèse bibliographique sur les principales propriétés du sol influentes sur cette physico-chimie et sur la spéciation des CCA est proposée. Des expérimentations préliminaires viennent alors illustrer et confirmer quelques points théoriques. Au cours de ce chapitre, l'utilisation d'un modèle informatique de spéciation vient aider à l'illustration et à l'interprétation de certains processus réactionnels entre les CCA et certaines caractéristiques du sol.
- Le troisième chapitre présente, compare et commente des protocoles expérimentaux de lixiviation en vigueur dans la communauté scientifiques ainsi que ceux que nous avons sélectionnés.
- Le quatrième et dernier chapitre est une modélisation statistique de la lixiviation des CCA conduite par régression linéaire multiple.

Schéma d'étude :



CHAPITRE I

SOURCES ET DISTRIBUTIONS DES CCA

DANS LES SOLS

CHAPITRE I - SOURCES ET DISTRIBUTIONS DES CCA DANS LES SOLS

La contamination en chrome, en cuivre et en arsenic (CCA) des sols des sites de traitement du bois peut provenir de sources chroniques ou accidentelles dont les intensités et les localisations varient suivant les pratiques industrielles. Nous appellerons ces sources « sources primaires ». Une fois que les CCA ont atteint le sol, ils vont commencer leur migration et leur transformation à travers celui-ci. Pour nos expériences de lixiviation, nous avons alors choisi de considérer les premiers centimètres de ces sols, où les CCA sont considérés comme « sources secondaires », c'est à dire où ils sont retenus par la matrice solide du sol et restent potentiellement entraînaables par la solution aqueuse du sol. Ce chapitre vise à bien cerner le point de départ des CCA lixiviés en répondant aux deux questions suivantes : Quelles sont les sources de CCA (nature, quantité, fréquences et localisation) et comment les CCA sont-ils distribués dans les sols au contact d'une source donnée. Nous développerons ces questions d'abord par une revue bibliographique des données existantes puis nous présenterons nos propres données de teneurs en CCA dans des sols de natures différentes et contaminés par diverses sources.

I.1 - Données bibliographiques

I.1.1 - Présentation des sites de traitement du bois

Un site de traitement du bois est une zone industrielle, couvrant une surface variable en fonction des volumes de bois traités. La figure I.1 est un exemple de vue aérienne d'un tel site.



Figure I.1 : Photo aérienne d'un site de traitement du bois [www.bois-ril.ch/index.htm].

Le bois peut être traité en profondeur avec différentes techniques d'imprégnation. Les techniques les plus efficaces et les plus employées utilisent soit des éléments métalliques toxiques (comme les CCA) soit des produits organiques (comme la créosote et les pentachlorophénols). Ces traitements permettent une protection très efficace du bois de toute attaque fongique ou d'insectes pour des utilisations extérieures sur de longues durées (20-50 ans) de poteaux, traverses, rambardes, etc.

Sur tous les sites, deux zones d'activité peuvent être distinguées, la zone de traitement et la zone de stockage. Peuvent s'ajouter à ces zones, des zones d'activités connexes au travail du bois comme des scieries, parqueteries, etc. Dans la zone de traitement, les produits de préservation sont stockés sous des formes concentrées pour être dilués avant utilisation. Les bois sont introduits sur des wagonnets dans des autoclaves puis les produits de traitement préalablement dilués sont injectés sous pression (fig.I.2).

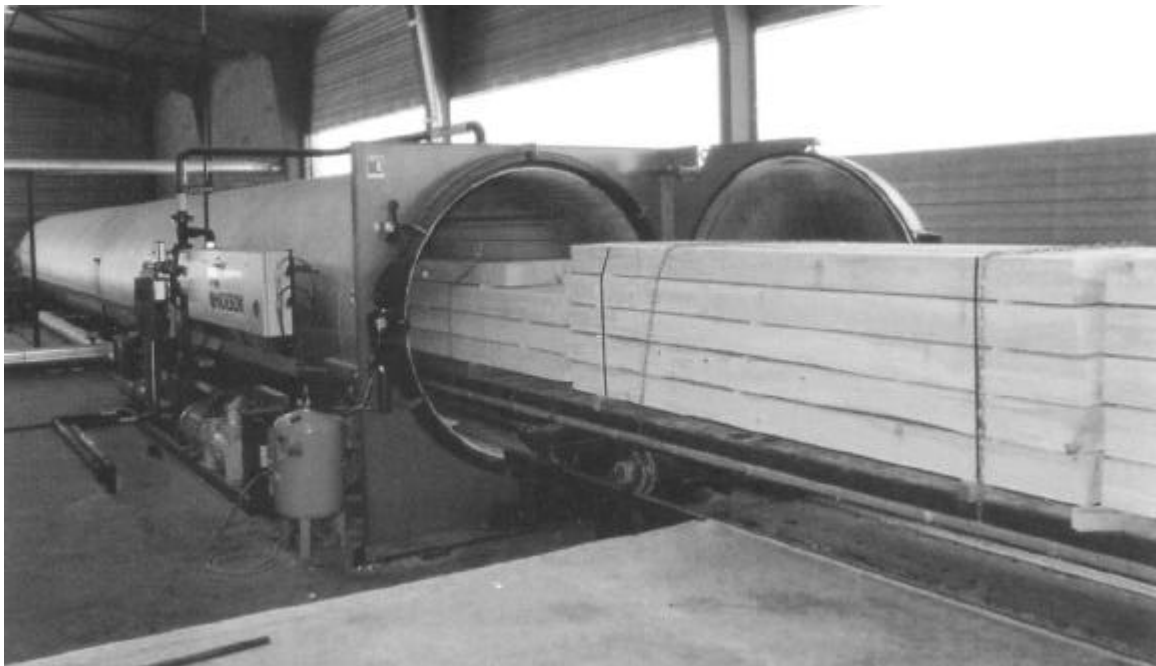


Figure I.2 : Introduction de bois dans un autoclave [ADEME, 1998].

Les CCA appliqués dans les bois pénètrent sur quelques millimètres à partir de la surface de contact. Le bois absorbe jusqu'à 250 litres de solution de CCA par mètre cube de bois, ce qui donne une concentration finale de chaque élément de 1 à 5 g/kg de bois [Aceto & Fedele, 1994] [Dawson et al., 1991].

A la fin de l'autoclavage, les bois sont retirés puis entreposés sur la zone de stockage durant plusieurs semaines pour laisser la fixation des CCA se faire. L'organisation technique qui vient d'être décrite peut différer d'un site à l'autre et tend à évoluer. Par exemple, au début des années 2000, l'amélioration des procédés permet de considérablement réduire voir même de supprimer les temps de fixation et donc de stockage.

Les causes de pollution sont alors liées à des mauvaises pratiques dont l'impact n'a pas toujours été bien considéré, tel que le stockage et la manipulation des produits concentrés ou le transport et stockage sur sol nu des bois fraîchement traités, sans retentions et collecte des ressuyages et lixiviats chargés en CCA provenant de ces bois.

I.1.2 - Les sources primaires de pollution aux CCA

La source de pollution aux CCA étant considérée comme le point de départ des processus de transfert dans les sols, il est important de la caractériser :

- Quelles sont les espèces chimiques initiales arrivant sur le sol ?
- Quelles sont les quantités initiales de CCA ?

I.1.2.1 - Les différentes formulations chimiques destinées à l'imprégnation

Une formulation chimique est un mélange de composés chimiques dont les proportions relatives sont bien définies. Un composé chimique est défini comme un assemblage d'éléments chimiques. On parlera aussi d'espèces chimiques, comme par exemple les sulfates (espèces contenant le groupement SO_4^{2-}), les arsénites (espèces contenant le groupement AsO_3^{3-}) ou les chromates (espèces contenant le groupement CrO_4^{2-}). Cela introduit la notion de spéciation qui sera présentée dans le chapitre II.

L'industrie du traitement du bois par imprégnation s'est développée au milieu du 19ème siècle. A cette période, les formulations à base de produits organiques comme la créosote ainsi qu'à base de sulfate de cuivre sont dominantes. Les formulations à base de Cr, Cu et As (CCA), Cr, Cu, B (CCB) ou F, Cr, As (FCA) apparaissent vers 1930 et s'affirment au début des années 50. A la fin du 20^{ème} siècle, le traitement aux CCA est devenu dominant. Les composés de formulation CCA se présentent sous forme de sels ou d'oxydes (tab. I.1).

Tableau I.1 : Sels et oxydes minéraux pour le traitement du bois [ADEME, 1998]				
		Formule chimique	Teneur max. dans le produit concentré (% en masse)	Teneur max. dans la solution prête à l'emploi à 3-4% (% en masse)
Cr	Oxyde	CrO_3	37	1,11
	Sel	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2 \text{H}_2\text{O}$	45	1,80
Cu	Oxyde	CuO	14	0,42
	Sel	$\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$	35	1,40
As	Oxyde	As_2O_5	33	0,99
		$\text{As}_2\text{O}_5, 2 \text{H}_2\text{O}$	23	0,92

En France, le CrO_3 est utilisé depuis 1980, le CuSO_4 depuis 1900, le CuO depuis 1980 et l' As_2O_5 depuis 1930. L'évolution en début de 21^{ème} siècle semble tendre vers des formulations dont l'Arsenic est remplacé par le Bore (CCB).

Que ce soit sous formes de sels ou d'oxydes, les degrés d'oxydation des espèces des produits de formulation sont + 6 pour le Cr (Cr(VI)), + 5 pour l'As (As(V)) et + 2 pour le Cu (Cu(II)). D'autres espèces peuvent être associées au CCA comme H^+ , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} . Pour l'utilisation de sels $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2 \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$, des mesures des teneurs dans les sols en Na, K et S peuvent être intéressantes à réaliser afin de vérifier une corrélation éventuelle entre les teneurs en Cr/Na-K et Cu/S (en considérant aussi les teneurs

naturelles de ces espèces). Toutefois, Na et K sont reconnus être facilement entraînés par les eaux de drainage en climat humide [Duchaufour, 1995], ce qui amoindrit leur intervention dans les réactions physico-chimiques du sol. Par contre, la connaissance des teneurs en S peut être importante pour suggérer des réactions physico-chimiques entre les CCA et cet élément (formation de sulfates, par exemple).

L'évolution des traitements a entraîné l'utilisation de formulations chimiques variées sur un même site. Les pollutions qui en découlent sont donc très souvent multiples, mélangeant les espèces minérales aux espèces organiques. L'évaluation de la nature de ces espèces, en plus des teneurs dans les sols est un des facteurs importants à caractériser pour comprendre et essayer de prédire la mobilité des CCA.

1.1.2.2 - Quantités de CCA employées sur les sites de traitement

En 1991, il y avait entre 3000 et 3500 unités de traitement sous pression (aux CCA et à la créosote) en opération autour du monde (tab. I.2), avec un volume annuel de bois traités estimé à 30 millions de m³ [PNUE, 1994].

En quantité de bois traité, les Etats-Unis se trouvent largement en tête alors que le Royaume-Uni ainsi que la Nouvelle-Zélande obtiennent le rapport le plus élevé entre les quantités traitées et la superficie de leur territoire.

Tableau I.2 : Production sous pression de bois traité chimiquement dans quelques pays industrialisés [Jermer, 1990]

Pays ou zones géographiques (année de recensement)	Volume total de bois traité (m³)	m³ de bois traité / superficie (km²)
France (1988)	219 000	0,4
Allemagne fédérale (1988)	1 000 000	4
Scandinavie et Finlande (1989)	1 369 000	1,1
Suède (1990)	384 000	0,9
Royaume-Uni (1988)	1 968 000	8,2
Etats-Unis (1988)	16 009 000	1,7
Afrique du Sud (1988)	430 000	0,4
Japon (1988)	408 000	1
Australie (1988)	942 000	0,1
Nouvelle-Zélande (1986-1987)	1 460 000	5,4
Canada (1992)	2 000 000	0,2

Les données officielles de consommation mondiale et annuelle de produits de traitement du bois ne sont pas disponibles, mais les données approximatives suivantes ont été collectées par le PNUE à partir d'une enquête parmi les producteurs majeurs de produits de traitement (dont les unités restent hétérogènes) :

- Type huiles de goudron (créosote) : 350 000 tonnes
- Type aqueux (dont CCA) : 90 000 tonnes
- Type solvant organique : 110 millions de litres

D'autres exemples de chiffres plus spécifiques concernant les volumes de bois traité aux CCA sont aussi disponibles. Ils sont rassemblés sous les points suivants :

- **Etats-Unis** : 10 600 000 m³ de bois en 1988 [Micklewright, 1988].
- **Canada** : 1 600 000 m³ de bois en 1992 sur 59 usines de traitement [Stephens et al, 1994].
- **Nouvelle-Zélande** : 1 000 000 m³ de bois traités aux CCA en 1986, avec 80 sites de traitement dans la seule région de Canterbury [Paterson et Freeman, 1998].
- **Suède** : 90 000 m³ de bois traité dont 40 % avec les CCA (36 000 m³) en 1950 et 490 000 m³ dont 80 % en CCA (392 000 m³) sur 159 sites en 1986 [Bergholm & Dryler, 1989]. En 2001, environ 100 sites de traitement aux CCA sont dénombrés [Bhattacharya, 2001].
- **En France**, dans les années 60, 2 500 t/an de sulfate de Cu et 1 500 t/an d'autres sels incluant les CCA étaient utilisés. Aujourd'hui 2 000 t/an de CCA sont utilisés [ADEME, 1998]. L'exemple d'un site d'une dizaine d'hectares ayant fonctionné pendant environ 70 ans donne une quantité de bois traité de 275 000 m³, ce qui correspond à une quantité totale de CCA amenée sur le site de 2000 tonnes.

Ces données restent assez disparates et ne permettent pas une synthèse précise de production de bois traité aux CCA à une échelle mondiale. Le principal intérêt ici est de fournir une échelle de grandeur des CCA employé dans la production de bois traités qui se compte, annuellement à plusieurs milliers de tonnes à l'échelle d'un pays et plusieurs dizaines de tonnes à l'échelle d'un site. Très approximativement, un site utilisant les CCA depuis une cinquantaines d'années a pu voir transité plusieurs milliers de tonnes de ces produits, avec un certain pourcentage de perte dans les sols.

I.1.2.3 - Les scénarios de pollution

Les scénarios de pollution, présentés dans la figure I.3 sont tirés de l'ouvrage de l'ADEME [ADEME, 1998].

Dans le cadre de notre étude, ces scénarios permettent d'identifier 2 zones de pollution qui peuvent être distinguées sur la base de la nature des espèces qui arrivent sur le sol :

- 1- Les zones polluées par les produits de formulation initiaux où les CCA atteignent le sol avant le traitement du bois. Les parties du site concernées sont les lieux de stockage des produits concentrés, les lieux de préparation et de stockage des solutions diluées, les emplacements des autoclaves ainsi que les canalisations d'alimentation.
- 2- Les zones polluées par les CCA qui ont réagi avec le bois durant et après le traitement. Des pertes conséquentes de CCA à partir du bois peuvent subvenir lors d'égouttage des bois traités en sortie d'autoclave et par lessivage avec l'eau de pluie lors du stockage.

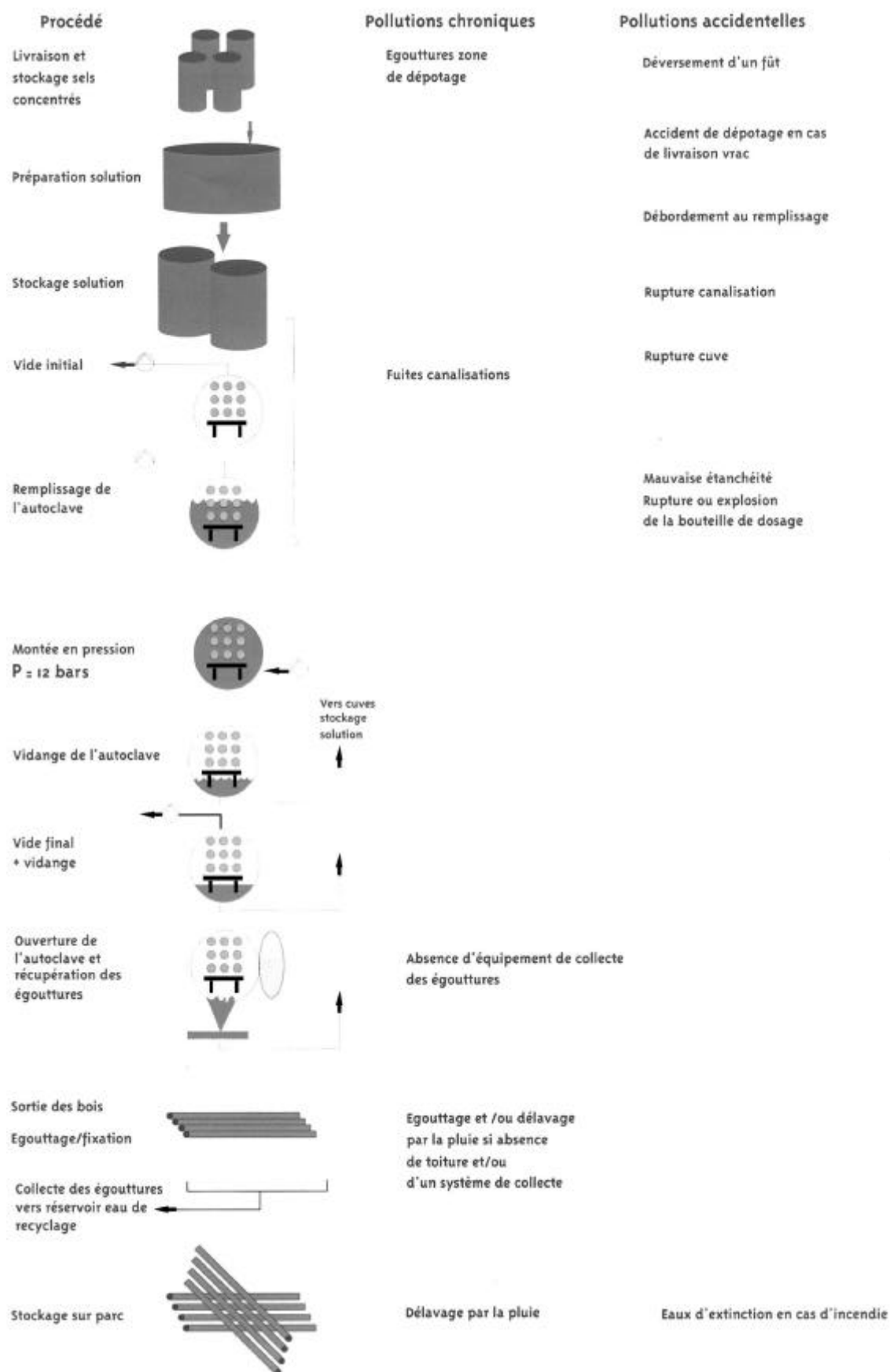


Figure I.3 : Scénarios de pollution aux CCA sur les sites de traitement [ADEME, 1998].

a - Les CCA issus des formulations de traitement

Suivant les proportions relatives en Cr, Cu et As, les formulations commerciales sont classées en 3 types : A, B ou C dont les proportions standards sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Proportions des teneurs en oxydes de Cr, Cu et As [ADEME, 1998]			
	A	B	C
	(% massique)		
CrO₃	65	35	47,5
CuO	18	20	18,5
As₂O₅	17	45	34

Le type C est le plus couramment utilisé aujourd'hui. Des exemples de formulations commercialisées sont représentés sur un diagramme ternaire, où les éléments sont considérés sous formes élémentaires Cr, Cu et As (fig. I.4).

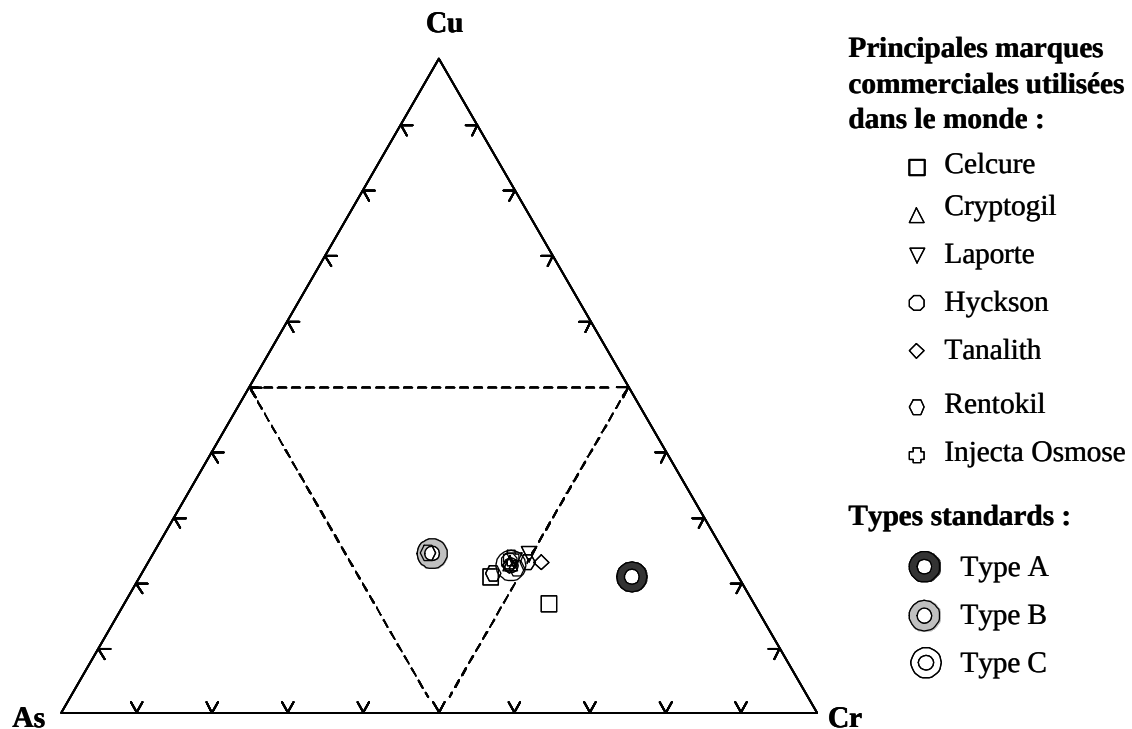


Figure I.4 : Représentation élémentaire molaire des formulations commerciales concentrées en CCA.

Pour la grande majorité des formulations utilisées actuellement, le Cr est l'élément le plus abondant avec des proportions variant de 35 à 63 %, suivi de l'As variant de 15 à 40 % et du Cu variant de 18 à 27 %. Notons que l'utilisation exclusive, dans le passé, du sulfate de Cu peut augmenter la proportion de Cu ayant atteint les sols à partir de telles formulations.

En raison de la disposition des installations de traitement, les pollutions potentielles sont ponctuelles et aiguës, et soit situées en surface (débordement ou renversement de fûts, cuves ou autoclaves), soit en profondeur (fuites sur canalisations et cuves enterrées).

b - Les CCA après traitement du bois

Après imprégnation, les CCA se fixent dans le bois par le biais de réactions chimiques. Pris séparément, les espèces de Cu(II) et d'As(V) sont mal retenues par les composés du bois et sont facilement lixiviables au contact de l'eau. Le Cr joue alors le rôle de fixateur par réduction des espèces de Cr(VI) en Cr(III) avec la formation de composés insolubles incorporant le Cu et l'As tel que $H_mCu_nCr_{(3-2n-m/3)}AsO_4$ [Dahlgren et al, 1972a]. Les espèces d'As restent sous forme d'As(V) et les espèces de Cu sous forme de Cu(II) ou peuvent être complexée avec la matière organique solide et dissoute du bois.

Diverses expériences de lixiviation des CCA à partir du bois ont été menées au laboratoire, en batch et en colonnes, dans des systèmes physico-chimiques variés [Bergholm, 1985] [Warner & Solomon, 1990] [Aceto & Fedele, 1994]. Les résultats de ces expériences montrent que les paramètres les plus influents sont le pH, la température, la nature du bois et son mode d'imprégnation.

A partir des données de ces auteurs, nous constatons que les rapports inter éléments dans les bois traités sont similaires à ceux des formulations de type B et C (fig. I.5). Par contre, les produits de lixiviation de ces bois sont proportionnellement tous appauvris en Cr, variablement enrichis en Cu et diversement modifiés en As (confirmant la relative fixation du Cr(III)).

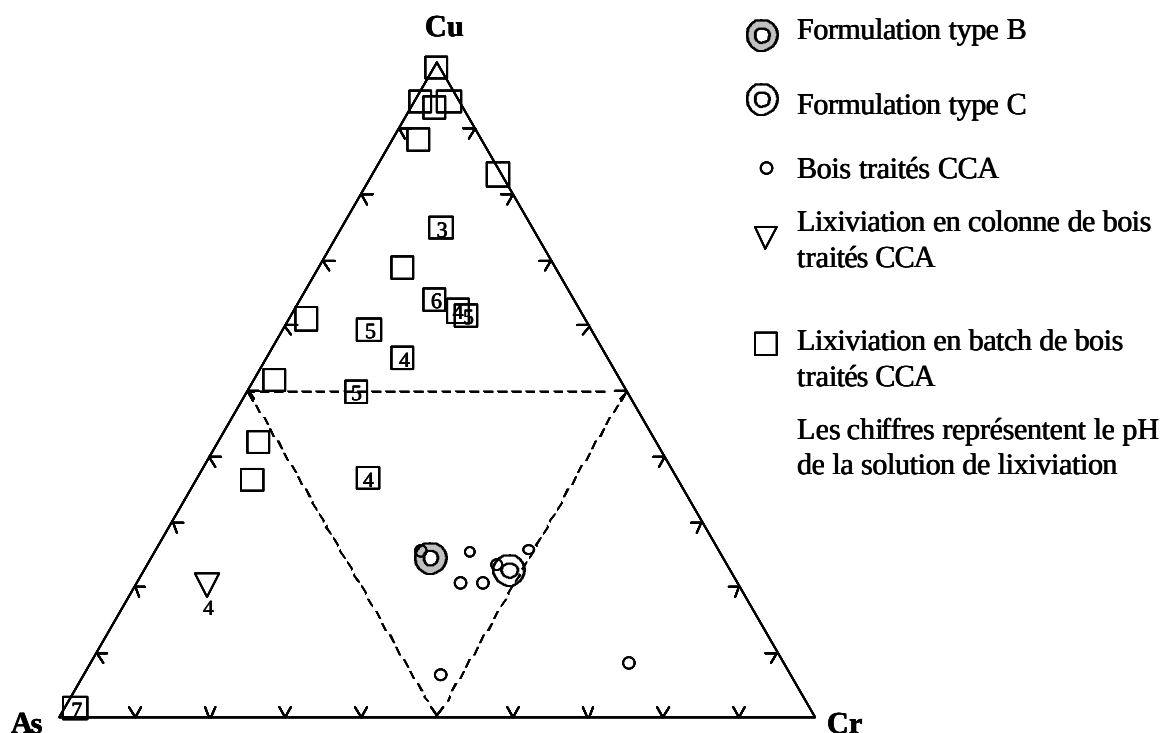


Figure I.5 : Représentation élémentaire molaire des CCA dans des bois traités et lixiviés à partir des bois traités.

Ces tendances semblent varier en partie avec le pH en rendant la lixiviation de l'As dominante pour des pH basiques. L'eau de pluie est le vecteur principal de la lixiviation et possède un pH variable, allant de 4 à 6, suivant les zones géographiques. Elle peut donc être considérée comme le facteur naturel essentiel de la variabilité des distributions de CCA lixiviés à partir du bois. Notons aussi que les formulations diluées de CCA destinées à l'imprégnation ont un pH acide compris entre 2 et 3.

Les quantités totales de CCA lixiviés sont difficiles à évaluer. De rares exemples de résultats d'expériences ont fourni des résultats où 2 % du CrO_3 , 21 % du Cu et 17 % de l' As_2O_5 ont été solubilisés en batch pendant 40 jours à partir d'un bois traité à 2 kg/m^3 de CCA [Warner & Solomon, 1990].

I.1.3 - Teneurs de CCA dans les sols

I.1.3.1 - Les teneurs naturelles des CCA dans les sols

La teneur d'un élément chimique dans un sol est définie comme la masse de cet élément rapportée à une masse unitaire de ce sol sec. Nous l'exprimons dans l'unité classiquement utilisée en science du sol qui est le mg d'élément par kg de sol sec (mg/kg).

Les teneurs en Cr, Cu et As d'un sol non pollué dépendent en premier lieu de la roche mère dont dérive ce sol, et en second lieu des processus d'altération et de transport, qui peuvent soit concentrer les éléments soit les exporter dans d'autres compartiments de l'environnement. En conséquence, les teneurs du bruit de fond naturel peuvent considérablement varier (tab. I.4).

Tableau I.4 : Teneurs naturelles indicatives des CCA dans les sols (1) Baize, 2000 ; (2) Yang-Chu, 1994			
mg/kg	Cr⁽¹⁾	Cu⁽¹⁾	As⁽²⁾
nombre de valeurs	791	787	-
minimum	< 2	< 2	0,1
médiane*	66	13	-
moyenne	75	15	6
maximum	691	107	100
anomalies naturelles	3 180	100	230

* La médiane est souvent considérée comme plus représentative que la moyenne qui peut être influencée par les valeurs extrêmes.

I.1.3.2 - Les valeurs-guides dans les sols

Rappelons ici quelques définitions [BRGM, 2001] :

- Il y a « contamination » lorsqu'une substance potentiellement dangereuse est introduite artificiellement (apport par une activité humaine) dans un milieu naturel, quelle que soit sa teneur. On parlera alors de contaminants.
- Il y a « pollution » lorsque la teneur est potentiellement dangereuse (apport constituant un danger), c'est à dire si elle atteint des valeurs limites fixées par les normes (valeurs-seuils). Ces substances seront alors qualifiées de polluants.

Notons que les valeurs seuils ne sont pas les mêmes d'un pays à l'autre (tab. I.5). La diminution du risque et l'augmentation du coût de dépollution sont proportionnelles : plus la diminution du risque est forte et plus les coûts de dépollution sont élevés. Le choix d'une norme concernant la valeur limite de la concentration des polluants à ne pas dépasser dans un sol est donc un choix souvent socio-politique sous-tendu par des pressions économiques. En clair : Quel prix une nation est-elle prête à payer pour diminuer un risque ?

Tableau I.5 : Exemples de valeurs guides de contamination des sols (en mg/kg)									
	France 2001			Québec 1991			Pays-Bas 1987		
	VDSS*	VCI-us*	VCI-uns*	A*	B*	C*	A	B	C
Cr	65	130	7000	75	250	800	100	250	800
Cu	95	190	950	50	100	500	50	100	500
As	19	37	120	10	30	50	20	30	50

* La signification des seuils VDSS (Valeurs de Définition de Source Sol), VCI (Valeur de Constat d'Impact), us (usage sensible), uns (usage non sensible), A, B et C, est fourni en annexe A.

En France, un système législatif est en train de se mettre en place et rien n'est encore définitif. La stratégie adoptée consiste à établir différents seuils en fonction de l'utilisation prévue du site. Ces seuils sont fondés sur des bases scientifiques en fonction de la toxicité de l'élément considéré. De nombreuses études de toxicité et d'écotoxicité sont en cours. A l'heure actuelle, la concentration totale de l'élément est souvent le seul paramètre pris en considération. Pourtant, les effets des éléments en traces dans les organismes vivants dépendent surtout de la forme et de l'espèce chimique sous laquelle ces éléments sont présents. Par exemple, il a été démontré que l'As(III) et le Cr(VI) sont respectivement nettement plus toxiques que l'As(V) et le Cr(III). Il est donc vraisemblable que la notion de spéciation des contaminants sera intégrée dans les normes au cours des années à venir, d'où l'intérêt d'intégrer cette notion dans ce travail de thèse.

I.1.3.3 - Exemples de répartitions des CCA sur des sites de traitement du bois

Relativement peu de données bibliographiques sont disponibles sur la teneur en CCA des sols de sites de traitement du bois.

En raison des conséquences réglementaires et financières induites par la mise en évidence d'une pollution dans une entreprise en activité, seuls les sites orphelins échappent facilement à la confidentialité.

Lors de la synthèse des résultats disponibles, nous avons porté attention aux conditions d'obtention de ces données afin de faire des comparaisons pertinentes. Les conditions importantes retenues sont :

- Le mode d'échantillonnage (surface, profondeur, composite)
- La préparation de l'échantillon (principalement le type de minéralisation)
- La méthode d'analyse (spectrométrie d'absorption atomique, spectrométrie d'émission atomique, fluorescence X, etc.)

a - Définition du sol dans le cadre des études

Le dictionnaire Larousse de 1989 définit le sol comme la « partie superficielle de la croûte terrestre, altérée au contact de l'atmosphère et pénétrée par la vie végétale et animale ».

Le sol est le produit d'altération des roches et des sédiments en interaction avec l'hydrosphère, l'atmosphère et la biosphère. C'est une interface d'épaisseur variable allant de la dizaine de centimètres à plusieurs dizaines de mètres.

Dans notre étude, le sol sera considéré comme une couche de surface de matériaux meubles formés de minéraux, de matière organique, d'une solution aqueuse et de gaz. Le sol peut être assimilé à un système particulaire dont la principale caractéristique est une forte porosité (environ 50 %) dans laquelle l'eau et l'air sont présents et peuvent circuler. Nous considérerons qu'en matière de sols pollués, les roches peu indurées et suffisamment poreuses, comme certains sédiments, peuvent être prises en considération.

Nous notons aussi ici la différence faite entre particules et constituants du sol. Les particules sont définies dans ce travail comme étant des petites parties du sol indivisibles lorsqu'elles sont mises en suspension aqueuse. Les constituants sont, quant à eux, regardés comme étant des espèces chimiques, minérales ou organiques. Par exemple la goethite (α -FeOOH) ou la calcite ($\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) sont des constituants du sol, ils sont définis par leur composition chimique et leur réseau cristallin.

Notons aussi que les sols des sites sont fortement anthropisés. Ils peuvent avoir été aplanis, remblayés, creusés, retournés, tassés, drainés, imperméabilisés ou encore désherbés.

b - Gammes de concentrations dans les sols de surface

On appelle sol de surface une couche de sol prise à partir de la surface et d'une épaisseur mesurable. Dans notre cas, l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de centimètres. Le tableau I.6 présente un éventail des teneurs de CCA à la surface de sols de différents terrains plus ou moins contaminés. Ces valeurs relevées dans la littérature ont été arrondies pour en faciliter la lecture.

Ces teneurs sont variables en fonction des sites et des sources de contamination. Les zones les plus contaminées contiennent jusqu'à plus de 100 000 mg/kg de Cr, 60 000 mg/kg de Cu et 80 000 mg/kg d'As. La plupart des publications ne donnent pas la localisation, ni le volume des prélèvements en fonction des sources de pollution, ce qui ne permet pas de prendre en compte l'hétérogénéité de la contamination des sols. Un de nos objectifs a donc été

d'évaluer cette hétérogénéité spatiale des pollutions aux CCA en mesurant et interprétant les gammes de teneurs observées sur des surfaces inférieures au m².

Tableau I.6 : Exemples de teneurs en CCA dans les premiers centimètres de sols contaminés sur des sites de traitement du bois (les valeurs sont arrondies pour faciliter la lecture)						
Auteurs (sites)		Echantillon Surf. / prof. (cm)	Analyse (1)	Cr mg/kg	Cu mg/kg	As mg/kg
Zones indéterminées						
Bergholm and (Hust.)		? / 5-10	DP-?	30 - 35	34 - 43	100 - 130
Dryler, 1989 (Asbr.)		? / 5-10	DP-?	420 - 450	590 - 650	970 – 1 200
Bamwoya et al., 1989		?	?	900 – 4 300	1 300 – 7 900	1 100 – 11 000
		?	?	20 – 100	14 000 – 62 000	3 000 – 10 000
		?	?	4 100 – 5 200	4 000 – 4 300	4 600 – 6 100
		?	?	300 - 700	400 – 800	300 – 700
Lund and (Hod., Half.)		50 / 15	DP-AA	410 – 3 400	6 000 – 12 700	3 300 – 5 800
Fobian, 1991						
Bhattachrya et al., 2001		50 / 10	DP-ICP	3 - 150	10 - 70	10 – 1 100
Procédés						
Bergholm and (Tran.)		? / 5-10	DP-?	4 900	3 100	9 500
Dryler, 1989 (Hjalt.)		? / 5-10	DP-?	492	273	902
Rasmussen and Andersen, 1999		<500 / 130	DP-ICP	16 – 115 000	22 – 67 830	43 – 87 600
Stockage bois						
Bergholm and (Back.)		? / 5-10	DP-?	29 – 570	36 – 910	33 – 1 100
Dryler, 1989 (Hjalt.)		? / 5-10	DP-?	130 - 650	120 – 1 100	170 – 840
(Tran.)		? / 5-10	DP-?	30 -320	30 - 210	60 - 820
Ribeiro and Nielsen, 1997		? / 10	DT - ?	860	350	970
Rasmussen, 1999		<500 / 130	DP-ICP	120 - 710	140 - 830	90 - 930
Abords de sites						
Yeates, 1994 (Lev.)		? – 5 / 5	FluoX	47 - 740	110 - 840	160 - 790
Bois traités en place						
Degroot et al., 1979		25 / 15	DP-AA	23 - 46	48 - 76	19 - 180
Stilwell, 1997		15 / 5	DP-ICP	16 -154	17 - 410	3 - 350

(1) P : Digestion Partielle, DT : Digestion Totale, AA : Absorption Atomique, ICP : Inductively Coupled Plasma (spectrométrie d'émission atomique), Fluo X : fluorescence X.

A partir des données disponibles, nous pouvons mettre en évidence 3 tendances dans la pollution des sites (fig. I.6) :

- 1- Un appauvrissement systématique en Cr relativement à Cu et As dans les sols par rapport aux formulations et aux bois traités
- 2- Un enrichissement possible en Cu relativement au Cr et à l'As
- 3- Un enrichissement possible en As relativement au Cr et au Cu

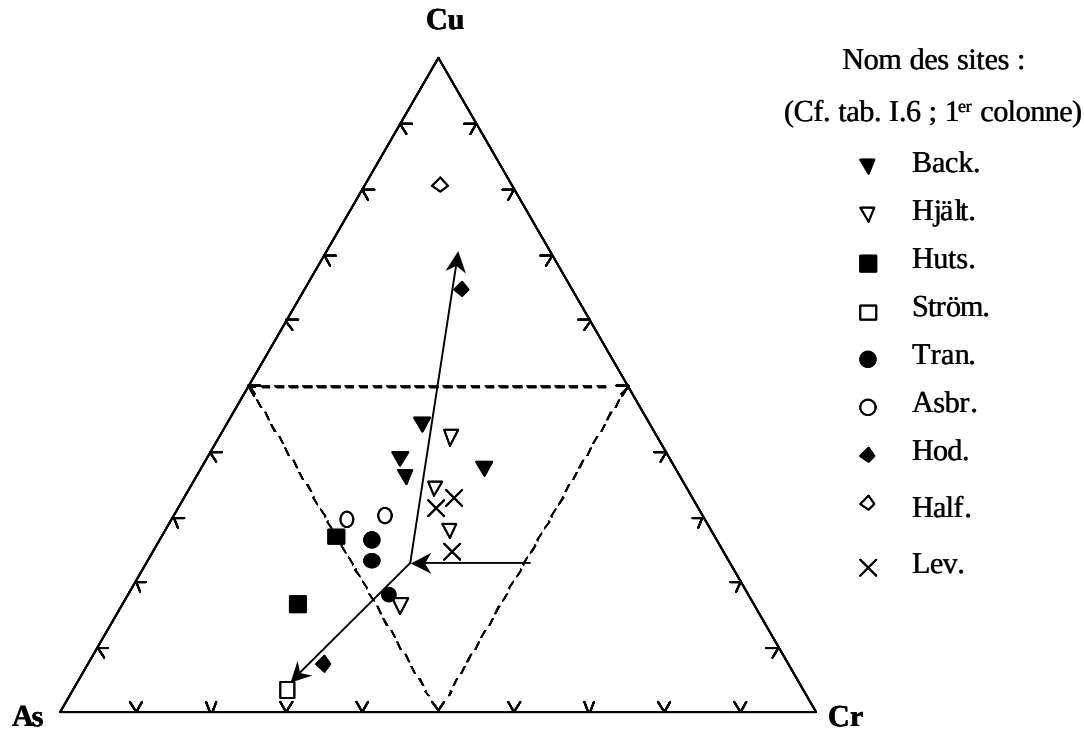


Figure I.6 : Représentation élémentaire molaire des CCA dans des sols contaminés en surface.

c - Teneurs dans des profils de sols

Selon Paterson et Freeman [Paterson & Freeman, 1998], la contamination par les CCA est limitée aux 25 premiers cm à partir de la surface. D'après les travaux de Bergholm et Dryler [Bergholm & Dryler, 1989], les teneurs en CCA peuvent décroître de plus d'un facteur 10 sur une quinzaine de centimètres et de plus d'un facteur 100 sur une cinquantaine de centimètres.(fig. I.7).

Dans la grande majorité des cas, les teneurs les plus élevées se trouvent à la proximité de la source d'émission. Sur les zones de stockages, où la source de CCA vient d'en haut, les teneurs décroissent très rapidement avec la profondeur. Il suffit en général de moins de 1 mètre de profondeur pour retrouver le fond géochimique du terrain.

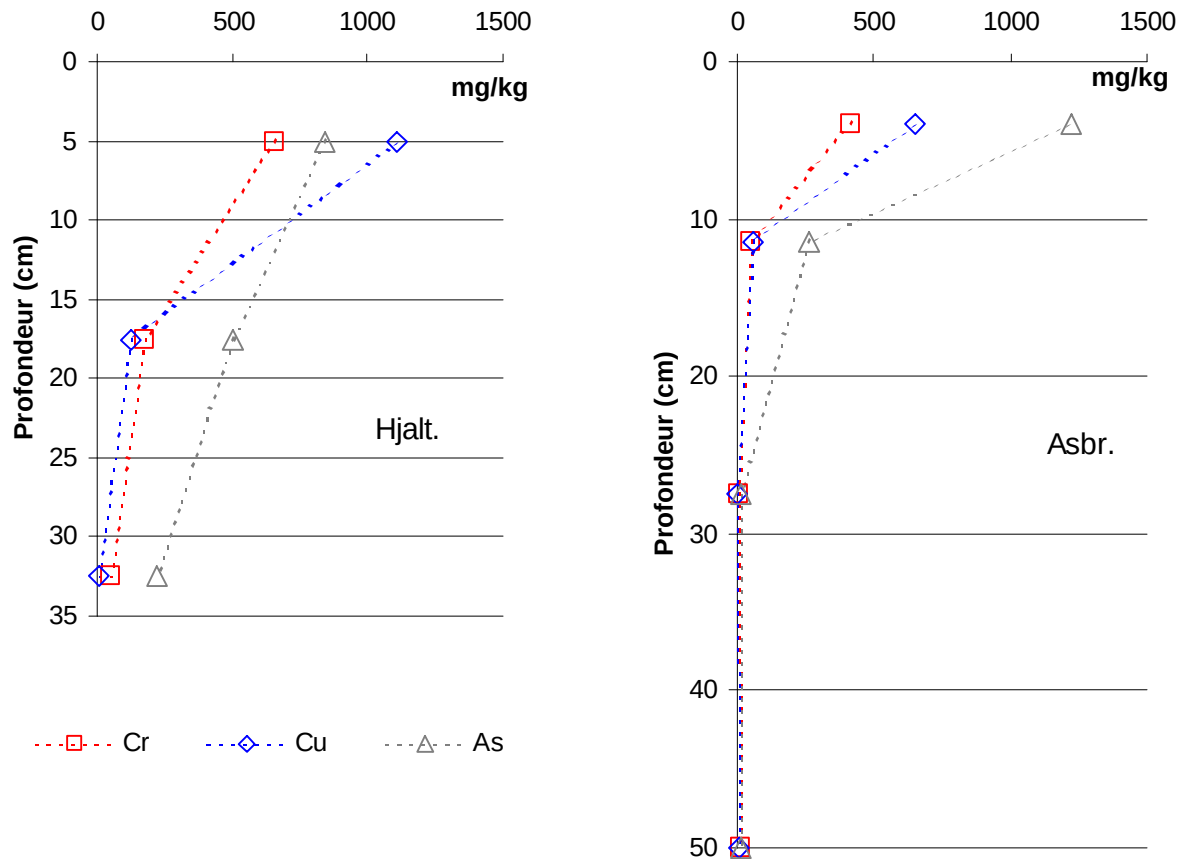


Figure I.7 : Exemples de teneurs de CCA dans des profils de sol contaminés [Bergholm & Dryler, 1989].

Si les teneurs décroissent rapidement dans le profil vertical du sol, des quantités non négligeables de polluants peuvent pourtant migrer dans l'eau souterraine mesurée sur de grande distance (plusieurs dizaines voir plusieurs centaines de mètres). Ce point est important à considérer car c'est là un des problèmes essentiels concernant le risque des métaux toxiques en trace : même un faible rapport des concentrations dans les eaux sur les teneurs dans les sols (par exemple un sol contaminé à l'As à 500 mg/kg et en lixiviant 200 µg/l donne un rapport de 0,04 %) est source d'un danger potentiel.

Sur les sites en cours de réhabilitation, de fortes teneurs en CCA ont été mesurées en profondeur et semblent liées à la disposition de l'installation de traitement, comme des cuves ou des conduites enterrées.

I.1.3.4 - Relation entre différentes distributions de CCA

L'évolution des proportions des CCA allant des produits sources aux teneurs dans les sols en passant par les teneurs mesurées à partir du bois permet de proposer des hypothèses de transfert des CCA à partir du terme source.

Les formulations commerciales de CCA et les bois qui en sont imprégnés sont, en masse comme en proportion molaire, plus riches en Cr et As qu'en Cu (fig. I.8). La proximité des points représentant les échantillons de bois traités avec les formulations commerciale

suppose que la quasi-totalité des CCA est bien fixée. Néanmoins, 2 points, b1 et b2, montrent une perte relative en Cu très forte, imputable probablement à un lessivage par l'eau de pluie. En effet, les résultats des expériences de lixiviation de la littérature montrent que la solution est nettement enrichie en Cu avec néanmoins un enrichissement en As dans le cas des pH les moins acides.

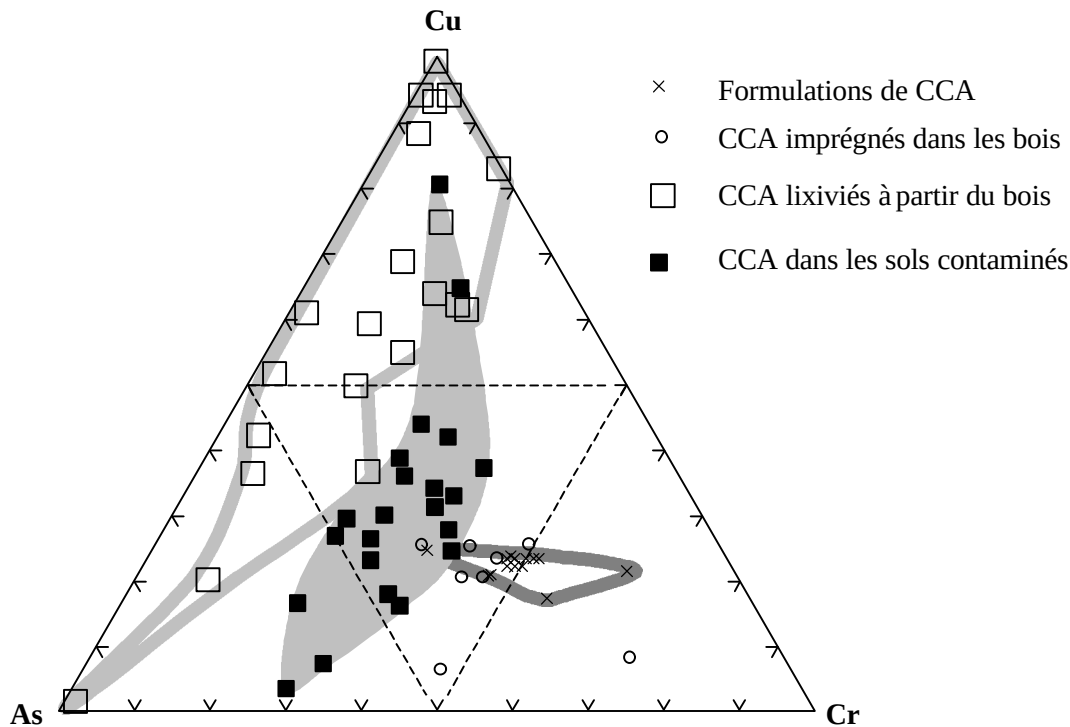


Figure I.8 : Evolution des proportions des CCA entre différentes sources de contamination.

Les proportions des CCA dans les sols paraissent dépendre soit de la nature des formulations initiales (régions du centre bas de la fig. I.8), soit de la nature des lixiviats provenant du bois (coté gauche du triangle) ; une combinaison des deux solutions est en outre possible. De plus, les caractéristiques physico-chimiques du sol peuvent jouer un rôle de ségrégation dans la répartition relative des CCA. Ce point sera développé plus en détail dans les chapitres suivants, après avoir présenter quelques nouveaux cas de terrain.

I.2 - Nouveaux cas d'études de sites pollués aux CCA

Afin d'enrichir et de compléter les données bibliographiques déjà acquises, nous avons procédé à des études de distribution des CCA dans les sols de surface de sites en activités, en cours de réhabilitation et de sites abandonnés.

I.2.1 - Présentations des sites

En plus des relations établies entre le laboratoire et des sociétés prestataires de service en dépollution de sols, nous avons réalisé la recherche de sites de traitement du bois à partir de bases de données Internet publiques comme BASOL (basol.environnement.gouv.fr). Ces bases sont issues d'inventaires des sites pollués connus et commanditées par l'administration française. Les inventaires partiels sont réalisés par les cofinanceurs potentiels (Agence de l'Eau (AE), ADEME, Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), Chambre de Commerce et de l'Industrie (CCI), Conseil Régional (CR), etc.).

Nous avons ensuite sélectionné les sites sur des critères pédologiques, le but étant de disposer d'une palette de sols de nature la plus contrastée possible.

Finalement, et c'est là le facteur le plus limitant, l'accès au site s'est fait après accord du propriétaire. Au total 5 sites de traitement du bois ont pu être prospectés.

Nous rappelons que pour des raisons de confidentialité, la localisation de la plupart des sites ainsi que l'identification des propriétaires ne seront pas communiquées.

I.2.1.1 - Méthode de prospection des zones contaminées

Afin de caractériser au mieux la source de pollution, l'échantillonnage a été surtout concentré sur les zones de stockage du bois fraîchement imprégné de CCA. Après une prospection préliminaire de surface permettant d'évaluer les teneurs en CCA les plus fortes (avec renseignements sur les pratiques d'imprégnation lorsque cela est possible), des zones ont été choisies en fonction de leur diversité pédologique. La couleur, la composition particulière ainsi que la structure observée sur le terrain ont été les premiers éléments de distinction des sols. Pour cette prospection préliminaire, les prélèvements ont été effectués au ciseau à brique sur des blocs de sol de 7 cm de côté (soit environ 50 cm²) sur une profondeur de 4 à 7 cm.

Sur les 5 sites, nous avons retenu 14 zones de prélèvement. Les sites sont identifiés par une lettre majuscule pour le site (A, B, C, D et E), et un numéro pour les différentes zones échantillonnées d'un même site (de 1 à 4 au maximum) (tab. I.7).

Les sols étant tous anthropisés, nous n'utiliserons pas de nom de classification pour ces sols et leur dénomination A, B, etc., ne doit pas être confondue avec la nomenclature classique des sols naturels.

Tableau I.7 : Identification des sites et des zones de prélèvement				
Sites	Zones			
A	A1			
B	B1	B2	B3	B4
C	C1	C2	C3	C4
D	D1	D2		
E	E1	E2	E3	

1.2.1.2 - Descriptions générales des zones et des sols

Tout les sites sont situés sur des dépôts fluviatiles récents ou anciens. Les sols naturels se sont donc développés à partir de ces matériaux de compositions physico-chimiques variables (d'argileux à caillouteux, avec des dominantes de minéraux primaires soit granitiques soit calcaires). Néanmoins, insistons sur le fait, que l'anthropisation des sols (par remaniement ou remblayage) ne permet pas de les aborder d'un point de vue pédologique standard.

Les descriptions des zones et des sols échantillonnés s'appuient sur des critères d'observations visibles à l'œil nu (couleurs du sol, nature et taille des constituants les plus grossiers, traces d'activités biologiques, etc.) (photos en annexe B). Elles ont pour but de fournir les premières informations utiles sur l'interprétation de la distribution des CCA dans les sols. Les mesures des caractéristiques physico-chimique du sol (pH, teneurs en matières organiques, texture, etc.) ont été réalisées au laboratoire et seront présentées au chapitre IV lors de la modélisation statistiques des données.

a - Site A

- Zone A1

Ce site est de loin le moins anthropisé de tous. Il n'est pas confidentiel et a fait l'objet d'une publication par Yeates et al. [Yeates et al., 1994]. Situé en Nouvelle-Zélande, il s'agit d'une pâture pérenne enherbée (à dominante ryegrass et trèfle blanc) jouxtant un ancien site de traitement du bois qui est supposé avoir fonctionné 40 ou 50 ans et avoir stoppé son activité autour de 1985. La pâture était en place avant le début des activités de traitement et fut contaminée aux CCA par ruissellement des bois fraîchement traités et placés en limite de clôture.

Ce sol dénommé A1 est un sol silteux formé sur des sédiments alluviaux. Le profil comprend environ 20 cm de sol de surface brun foncé surmontant un sol brun jaune. Il contient de rares cailloux et est enrichi en matière organique dans les 5 premiers centimètres. Ce sol est considéré uniforme sur toute la surface de la pâture considérée (environ 500 m²).

b - Site B

L'activité de ce site a démarré au milieu des années 1920. Lors de nos premières visites, en 1999, les traitements à la créosote et aux CCA avaient encore cours. Aucune autre information ne nous a été communiquée sur l'historique des activités de ce site. En particulier, nous ne savons pas quand les traitements aux CCA ont démarré (Ils ont été arrêtés à la fin des années 1990).

Les sols furent probablement utilisés pour l'agriculture avant la mise en service du site (prairie, culture ?). Lors de la phase de prospection du site, plusieurs zones de sol de natures bien distinctes ont pu être repérées, indiquant une hétérogénéité de surface de ces sols.

- Zone B1

Ce sol est celui d'une zone de stockage de bois traités située non loin de l'unité de traitement.

Il s'agit des remblais de surface rapportés, riches en sable et en graviers anguleux pluri-centimétriques (d'origine granitique et basaltique) d'environ 20 cm d'épaisseur surmontant des argiles ocre brun avec quelques graviers arrondis d'origine sédimentaire fluvatile. Lors du prélèvement, aucune trace de végétation ni d'activité biologique macroscopique n'a été observée.

- Zone B2

Ce sol se trouve en limite d'une zone de stockage de bois traités aux CCA et peut faire partie d'une zone de circulation des bois fraîchement traités. Il est brun sombre sur les 3 premiers centimètres puis s'éclaircissant en profondeur, contient peu d'éléments grossiers. De petits fragments de verre, de scories, de charbon et de copeaux de bois, inférieurs à 1 cm, sont observables. Les éléments grossiers sont similaires aux sédiments d'origine fluvatile sous jacents, ce qui indique qu'il peut s'agir d'un sol originel remanié et enrichi de déchets divers. Lors du prélèvement, aucune trace d'activité biologique n'était visible en surface. Néanmoins, quelques racicelles sont observables dans les 2 ou 3 premiers centimètres. Aucune autre activité biologique macroscopique n'a été observée.

- Zone B3

Ce sol a été prélevé en limite d'anciens bassins de trempage en béton enterrés récemment décaissés. Lors d'une première visite, ces bassins encore en place, étaient plus ou moins remplis d'eau huileuse en surface, laissant apparaître, sur les parois laissées à l'air libre, des niveaux de remplissages successifs et des auréoles brunâtres et verdâtres.

Après décaissage des bassins, nous avons observé, à différentes profondeurs dans le sol, des traces de contamination en créosote (dépôt noir) et en CCA (dépôt vert à bleu vert). La zone de prélèvement correspond à un sol de surface assez contrasté. Les premiers centimètres (2-3 cm) sont constitués d'une couche très foncée, surmontant une couche brun clair avec une limite assez nette. A environ 8 cm de profondeur, un liseré horizontal vert d'environ 1 à 2 cm d'épaisseur était observable. Ce liseré s'amincit et disparaît en une dizaine de centimètres en s'éloignant du bord de l'excavation des bassins.

Du fait de la construction des bassins, les sols ont pu être complètement remaniés. Aucune trace d'apport de remblais extérieurs au site n'a été observée. Il est donc très probable que ces sols aient gardé les éléments constitutifs du sol originel développé sur les sédiments fluviaux. La zone prélevée ne contenait aucune trace visible d'activité biologique.

- Zone B4

Le sol B4 a été prélevé dans une excavation récente de 1,5 mètres de profondeur dans la zone de traitement. Ce sol correspond à une passée conglomératique relativement indurée des sédiments fluviaux. Il est brun-rouge avec quelques éléments anguleux de micaschistes grossiers et de granites altérés. Des figures d'hydromorphismes grises ainsi que des tâches blanchâtres de granites très altérés sont visibles. Ce sol ne semble pas avoir été remanié depuis son dépôt et ne contient pas de trace visible d'activité biologique, ce qui est normal à cette profondeur sous d'anciens bâtiments.

c - Site C

L'activité de ce site a démarré à la fin des années 1900 et cessé au milieu des années 1990. La créosote, les CCA et les CCB furent utilisés. Aucune autre information ne nous a été communiquée sur l'historique des activités de ce site. Les sols furent probablement utilisés pour l'agriculture avant la mise en service du site (vignes, verger, prairie, culture ?).

Les sols se sont développés sur des sédiments fluviaux à dominante d'éléments calcaires anguleux et arrondis d'origine variée, plus quelques rares galets granitiques. Ils furent probablement utilisés pour l'agriculture avant la mise en service du site. Ces mêmes types de matériaux constitutifs des sols sont rencontrés sur tout le site de manière relativement homogène avec des variantes localisées.

A proximité du site, une coupe sur environ deux mètres de profondeur a montré de nombreuses figures naturelles de dissolution (galets impressionnés) et de précipitation (encroûtement) des carbonates, indiquant une réactivité chimique et des phénomènes de transport probablement importants dès la surface.

- Zone C1

Il s'agit d'une zone probable de stockage des bois.

Le sol est proche des sols naturels avoisinant le site et répond au descriptif général ci-dessus. Des traces de végétation sont présentes avec en particulier un réseau de racines relativement important.

- Zone C2

Ce sol a été prélevé à une vingtaine de mètres de la zone C1 et présente une forte coloration verte sur une surface très localisée (environ 1/3 de m²) (comme si un récipient de produit de traitement concentré en CCA avait été vidé à même le sol). En surface et jusqu'à environ 5 cm de profondeur, ce sol est riche en galets pluri-centimétriques de calcaire arrondis encroûtés d'une mince couche de matériel vert. A une dizaine de centimètres de profondeur, le sol semble identique au descriptif général et présente des traces vertes entre les galets,

probablement dans les zones de circulation rapide des eaux d'infiltration. Quelques rares brins d'herbes sont présents et très peu de racines sont visibles.

- Zone C3

Cette zone est située en limite d'une dalle en béton. Le sol est très riche en copeaux de bois sur les 5 premiers centimètres d'épaisseur et contient des fragments difficilement identifiables encroûtés de vert. Des fragments de mortier sont aussi observables. En dessous de 5 ou 6 cm de profondeur, le sol redevient similaire au descriptif général. Des racines sont observables mais pas d'activité biologique.

- Zone C4

Cette zone est située à proximité d'un regard de canalisation qui devait certainement récupérer les eaux de ruissellement d'une partie du site.

Le sol est plus caillouteux que le sol originel et contient quelques copeaux de bois. De la mousse était présente sur la zone.

d - Site D

Le site est en activité depuis la fin des années 1970. La première unité de traitement a été arrêtée au milieu des années 1990 et installée à environ 300 mètres plus loin. Les sols reposent sur des sédiments fluviaux constitués de galets arrondis de calcaire, de granite et de roche métamorphique et sédimentaire à grain très fin. Certains des galets de calcaire montrent des figures de dissolution-précipitation identiques à celles du site C.

Sur ce site, deux zones distinctes ont été retenues.

- Zone D1

Cette zone est située sur une aire de stockage de bois qui, lors de notre visite, n'était pas traitée.

En surface (0 - 3cm), le sol, de couleur brune, est riche en morceaux de bois allant du rondin coupé aux copeaux. Certains de ces morceaux apparaissent verdâtres. Des petits bouts de brique y sont aussi observables, ce qui peut indiquer que les premiers centimètres sont du sol rapporté. Des galets pluri-centimétriques montrent une coloration verte sur la surface exposée à l'air libre, exposée aux égouttures.

Plus en profondeur, le sol devient brun-rouge et ne semble pas avoir été perturbé.

Bien qu'aucune trace d'activité biologique n'ait été décelée, nous avons noté la présence de racines (mortes ?), de graines et de petites coquilles d'escargots (< 5 mm).

- Zone D2

Cette zone est probablement située sur une ancienne aire de stockage de bois non loin des anciennes installations de traitement.

Le sol surface (0-6 cm) est noir et contient de nombreuses scories ainsi que des morceaux de bois et des débris de verre. Il pourrait s'agir d'une couche de remblais de déchets industriels. Certains petit galets apparaissent encore recouverts d'une couche verte. En dessous de cette couche, nous retrouvons un sol naturel analogue à celui de la zone D1, mais plus sableux.

e - Site E

Les activités industrielles ont démarré au début des années 1920 et ont cessé au début des années 1990. Il y eut d'abord 25 ans d'utilisation de traitement au CuSO₄ (procédés Boucherie) remplacé par 45 ans de traitement aux CCA en autoclave. En parallèle, le traitement à la créosote est apparu dans les années 1930 pour perdurer jusqu'à la fermeture du site. Avant la mise en activité du site, le terrain était utilisé à des fins agricoles.

Le site repose sur des sédiments fluviaux majoritairement à graviers, sables et argiles. Les graviers sont issus de roches variées parmi lesquelles nous avons identifié du granite, du gneiss grenu à deux micas, du basalte et des scories volcaniques.

- Zone E1

Il s'agit d'une ancienne zone de stockage des bois.

En surface (0 – 6 cm), le sol est un limon sableux gris contenant des éléments du sédiment originel. Il contient en outre de nombreux morceaux de scories industrielles, des bouts de bois brûlés, quelques copeaux de bois et bouts de brique.

Le sol devient brun-orangé clair et sablo-argileux vers 6 à plus de 10 cm de profondeur.

Bien que ce site soit laissé à l'abandon depuis plus de 10 ans, aucune trace de végétation ni d'activité biologique n'est observable sur cette zone.

- Zone E2

Cette zone est située sur une ancienne voie ferrée dédiée à la circulation des bois fraîchement traités.

Le sol est identique à celui de la zone E1 avec une plus forte épaisseur de scorie (le sol naturel n'apparaît pas après 10 cm). La quantité de copeaux de bois diminue en profondeur.

- Zone E3

Cette zone est située à proximité des anciennes installations de traitement.

Ce sol est comparable à celui de la zone E2. Néanmoins, la surface du sol est complètement enherbée avec un réseau racinaire bien développé et aucune trace de copeaux de bois n'est visible.

Les sols peuvent être classés en fonction de la source de pollution :

- | | |
|---|------------------------|
| - Formulation de traitement : | B3, B4, C2 |
| - Egouttées des bois sur les voies de circulation : | B2, E2 |
| - Lixiviation à partir des bois stockés : | B1, C1, C3, D1, D2, E1 |
| - Ruissellements des produits lixiviés : | A1, C4 |
| - Indéterminé : | E3 |

I.2.2 - Matériels et méthodes

I.2.2.1 - Echantillonnage des sols

La majeure partie de l'échantillonnage a été réalisée en vue de mener des expériences de lixiviation sur des colonnes de sols non déstructurés. Le protocole détaillé de ce carottage très spécifique sera exposé au chapitre IV.

Au départ, nous ne pensions pas prendre en compte les variabilités des teneurs en CCA en surface, car les zones considérées étaient de petites dimensions (moins de 1000 cm²) et nous semblaient à priori homogènes. Lors de la première campagne d'échantillonnage réalisée en 2001 sur le site A, nous avons prélevé quatre répliques de colonnes de sol intact, plus une motte de 10 cm d'épaisseur sur une zone indiquée comme fortement contaminée par l'étude de Yeates et al. [Yeates et al., 1994]. Les teneurs en CCA mesurées dans la motte étaient relativement différentes de celles de ces auteurs (tab. I.8).

Tableau I.8 : Comparaison des teneurs en CCA entre deux campagnes d'échantillonnage			
CCA en mg/kg	YEATES et al., 1994	Cette étude, 2001	Ecart (%)
Cr	436	362	- 18
Cu	475	406	- 15
As	544	853	+ 22

Dans un premier temps, nous avons alors imputé ces variations de teneurs à la différence d'âge des deux prélèvements (7 ans) et aux méthodes d'analyses différentes. Ce n'est qu'au terme des expériences de lixiviation que les sols sont démoulés des colonnes et analysés pour les teneurs en CCA. Les faibles quantités de CCA lixiviés par rapport aux quantités totales (cf. Chapitre IV) permettent de considérer ces teneurs comme constantes avant et après la lixiviation. Des variabilités non négligeables dans les teneurs en CCA sont alors apparues entre les 4 répliques. C'est à ce moment que nous avons décidé de prendre en compte l'étude plus approfondie de la variabilité des teneurs en CCA sur de petites surfaces.

Par la suite, pour chaque zone, la procédure d'échantillonnage a été d'extraire à l'intérieur d'une surface d'environ 800 cm², 4 colonnes de sol non déstructuré de 10 cm de diamètre (développant une surface de 78 cm²) et 10 cm d'épaisseur (à l'exception de C3 et C4 où, à cause de la surface trop petite des zones, seulement 3 colonnes sont prélevées). Pour chaque zone, l'identification des répliques de colonnes se fait par des lettres minuscules rajoutées à l'identificateur de la zone et allant de a à d. Par exemple la colonne b prélevée sur la zone D2 est notée D2b. Des sections de 2 à 3,3 cm d'épaisseurs sont débitées sur certaines de ces colonnes. Des petits blocs intacts de quelques cm³ sont échantillonnés pour des observations au microscope. L'ensemble des procédures d'échantillonnage est présenté sur la figure I.9.

Plus précisément, ce type d'échantillonnage a permis d'étudier la variabilité des caractéristiques sur des surfaces de l'ordre du m² et la variabilité des caractéristiques le long de profils de 10 cm d'épaisseur à partir de la surface.

Un tel échantillonnage est représentatif d'une surface relativement petite par rapport à la surface des sites de traitement du bois qui sont en général de plusieurs hectares. Il ne

permet pas de caractériser la globalité du sol de chaque site mais des spots de pollution de ces sites.

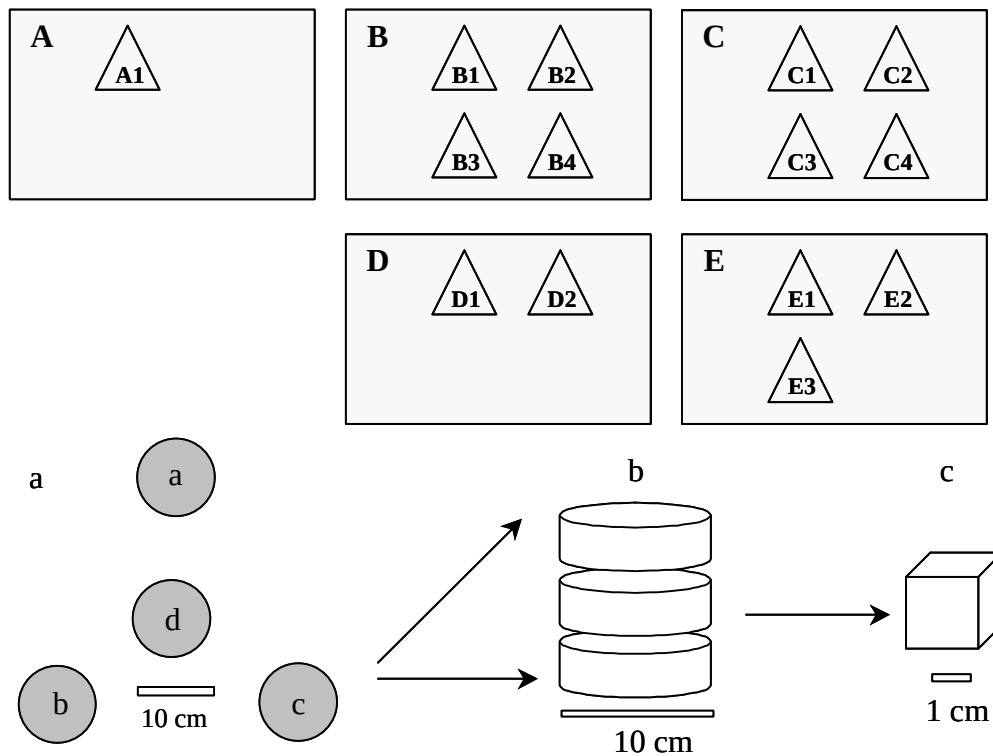


Figure I.9 : Schéma d'échantillonnage. a : Echantillonnage en surface ; b : Echantillonnage selon un profil ; c : Echantillonnage d'un agrégat intact.

Notons que pour certaines zones, nous avons prévu de réaliser les expériences de lixiviation sur les 4 répliques des colonnes. Dans ce cas, pour les caractérisations intrinsèques du sol (pH, teneurs en matière organique, etc.), une masse de sol supplémentaire est récoltée autour des colonnes et sur une même épaisseur. Dans les autres cas, un sol d'une colonne non lixiviée est sélectionné pour ce type d'analyse.

I.2.2.2 - Préparation et stockage des prises d'essai

La préparation des échantillons a été effectuée à partir des normes les plus couramment utilisées dans les laboratoires de sciences du sol à travers le monde (normes française AFNOR, européennes EN, américaines US-EPA ou internationales ISO).

La méthode retenue dans cette étude est la suivante :

- Séchage des échantillons entre 20 et 40°C dans une boîte isolée des poussières extérieures. L'humidité et l'éclairage ne sont pas contrôlés.
- Désagrégation à sec à la main ou au pilon sur un premier tamis de 5 mm. Notons ici que la désagrégation est forcément incomplète mais tend à être réalisée de façon répétable pour chaque échantillon.
- Récupération de la fraction inférieure à 2 mm par tamisage à sec pour les caractérisations.

Les échantillons ainsi préparés sont stockés dans des sachets plastiques hermétiques. Ils sont conservés à température ambiante à l'abri de la lumière.

I.2.2.3 - Détermination des teneurs élémentaires dans les sols

La méthode principale retenue ici est une minéralisation partielle de l'échantillon du sol par la méthode EPA 3050B [USEPA 3050B, 1996] suivie d'une analyse par spectrométrie d'émission en ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). Cette méthode est conçue pour mesurer les éléments potentiellement disponibles et ne s'attaque pas aux constituants relativement inertes sur des échelles de temps humaines (Quartz, Feldspath, certaines argiles, etc.).

Par ces méthodes sont mesurées les teneurs en contaminants (Cr, Cu et As), alcalins (Na et K), alcalino-terreux (Mg et Ca) et certains métaux (Al, Fe et Mn). Les trois derniers groupes d'éléments seront désignés par le terme d' « éléments majeurs » par la suite.

Comme les échantillons sont analysés sur la fraction inférieure à 2 mm et que cette dernière est supposée, dans notre cas, contenir la quasi-totalité des CCA, les résultats rapportés dans ce mémoire sont tous corrigés pour donner une valeur de concentration en CCA par rapport à la fraction totale du sol sec.

Une évaluation des incertitudes a été effectuée sur plusieurs échantillons de sols différents par analyse de plusieurs prises d'essais. Les incertitudes sont quantifiées en calculant un facteur de variabilité des teneurs (FVT = rapport entre la plus forte et la plus faible teneur mesurée) sur cinq prises d'essai du même échantillon. Ce facteur de variabilité est établi pour des teneurs variées allant de 100 mg/kg à 10 000 mg/kg. De plus, deux échantillons de référence certifiés ont été utilisés pour vérifier la répétabilité des résultats (annexe C).

I.2.3 - Résultats et discussions

I.2.3.1 - Distribution spatiale des CCA en surface

Les gammes de teneurs des CCA des sols des 14 zones reconnues sont :

- Cr : 20 - 2 400 mg/kg
- Cu : 10 - 9 800 mg/kg
- As : 15 - 3 200 mg/kg

Sur les 5 sites prospectés, les teneurs maxima de chaque élément Cr, Cu et As proviennent de 3 sites différents. Les valeurs sont les suivantes (en mg/kg) : 2 400 pour Cr (D1b), 9 800 pour Cu (E1a) et 3 200 pour As (C2d).

Les résultats détaillés des analyses des teneurs en CCA dans les 10 cm d'épaisseur des sols sont présentés par site et par zones sur la figure I.10. Les valeurs sont reportées en annexe D.

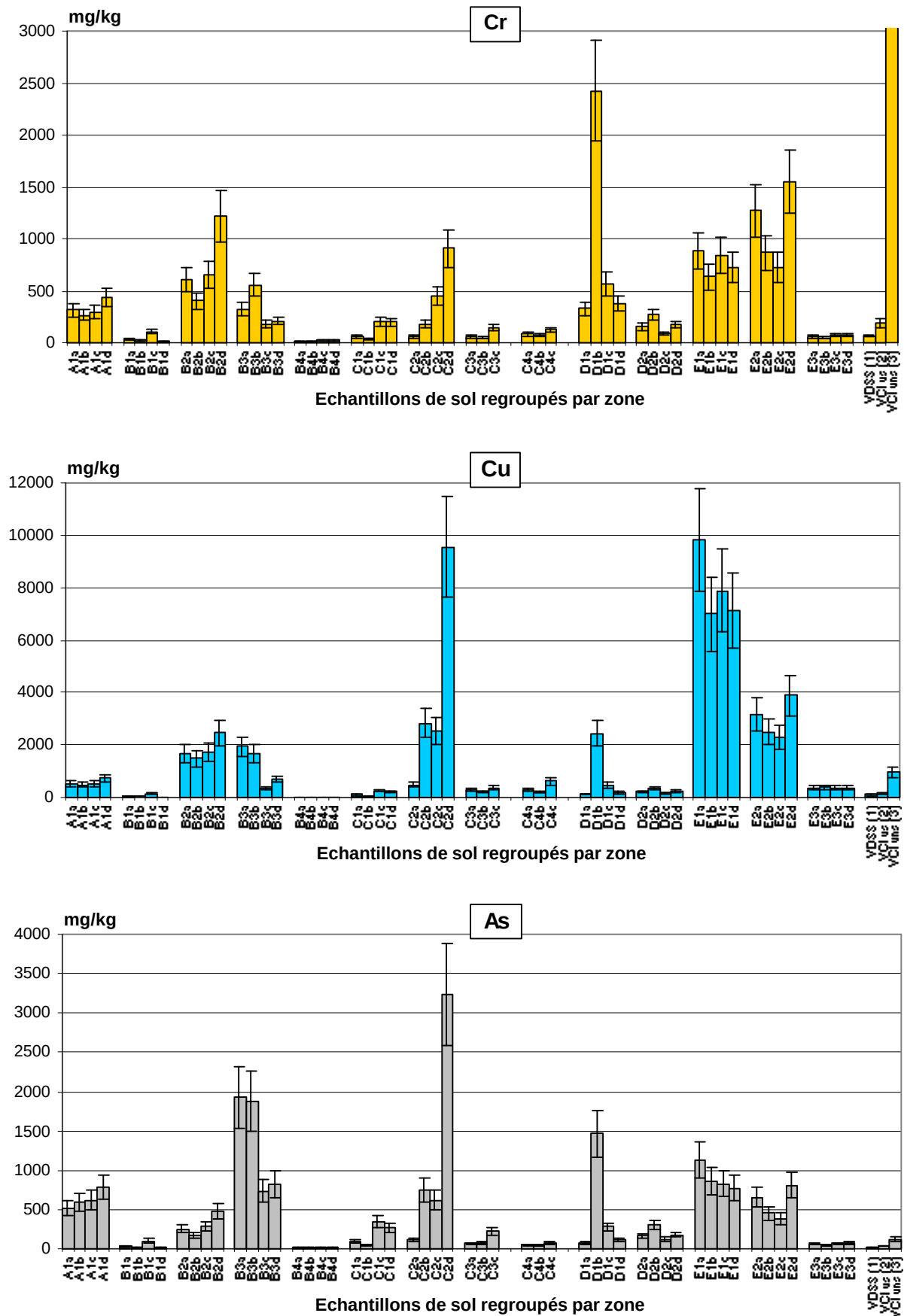


Figure I.10 : Teneurs en CCA dans les 10 cm d'épaisseur des sols répartis sur les différentes zones des sites de traitement du bois.

D'après ces résultats, nous constatons une distribution de surface contrastée des teneurs en CCA, qui peut être décrites selon deux échelles de grandeurs.

La première échelle concerne les variations de teneurs en CCA entre zones. Elles peuvent dépendre de l'organisation et de l'activité du site de traitement. En effet, deux zones particulièrement touchées B2 et E2 semblent avoir été utilisées pour la circulation des bois fraîchement traités. C'est peut être ces zones qui ont reçu le maximum de fréquence des égouttures chargées en CCA. La pollution au droit des zones de stockage est extrêmement variable entre différentes zones et dépend vraisemblablement des pratiques industrielles. Ce sont dans les zones de traitement que la pollution de surface apparaît la moins sévère, mais cela ne préjuge en rien des pollutions profondes que l'on peut y rencontrer. Au voisinage des cuves ou bassins anciens, qui témoignent des vieilles méthodes de trempage, la pollution peut par contre être importante (e.g. B3).

La seconde échelle concerne les variations des teneurs en CCA au sein d'une même zone. Sur certaines de ces zones, ces variations sont importantes et ne peuvent pas être interprétées en invoquant l'organisation du site. De manière à mieux quantifier ces variations, un facteur de variation des teneurs (FVT) en CCA dans les sols est calculé en prenant le rapport de la plus forte et de la plus faible teneur parmi les répliques des colonnes de sol d'une même zone. Le FVT intrinsèque de l'échantillon correspondant aux hétérogénéités induites par la procédure analytique (prise d'essai, perte, contamination, dérive, etc.) a été obtenu à partir de l'estimation des incertitudes sur les mesures. Il est de l'ordre de 1,2 pour Cr, As et Cu > 2 000 mg/kg, de 1,4 pour des teneurs en Cu plus faibles et inférieur à 1,3 pour les éléments majeurs. Nous pouvons dès lors affirmer qu'il existe des hétérogénéités spatiales dans la distribution des CCA, lorsque la valeur des FVT est supérieure aux FVT intrinsèques des échantillons.

Les FVT des CCA dans les 10 cm d'épaisseur des sols sont présentés par zones dans la figure I.11.

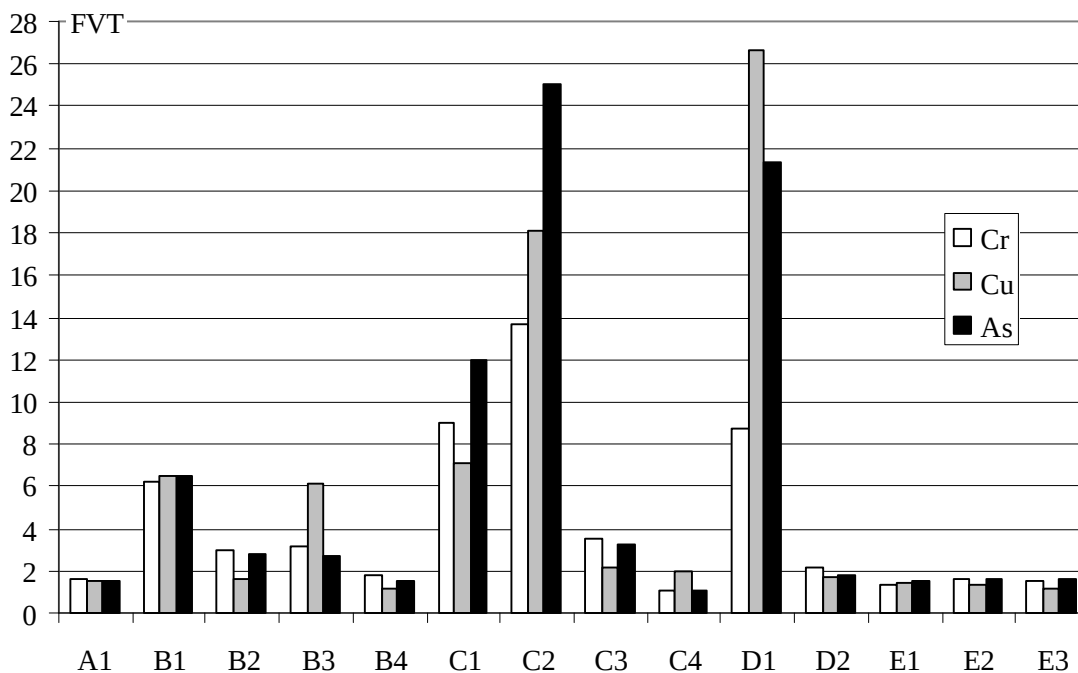


Figure I.11 : FVT des CCA dans les 10 cm d'épaisseur des sols en fonction des zones.

Sur 4 zones (B1, C1, C2 et D1), le FVT des CCA est supérieur à 5 et atteint un maximum de plus de 26 pour le Cu sur la zone D1 et 25 pour le Cr sur la zone C2. A l'opposé, le FVT de 6 zones (A1, B4, C4, E1, E2 et E3) est inférieur à 2. Ces variations locales de teneurs en CCA pourraient être liées à la micro-topographie du sol contenant des petits creux (de l'ordre de grandeur du dm^2) où les eaux chargées en CCA semblent venir s'accumuler rapidement par ruissellement pour ensuite s'infiltrer ou s'évaporer.

Par ailleurs, les proportions molaire du Cr, du Cu et de l'As peuvent être différentes sur une même zone, suggérant un découplage entre ces trois éléments dû à des processus de fixation-lixiviation différents (fig. I.12).

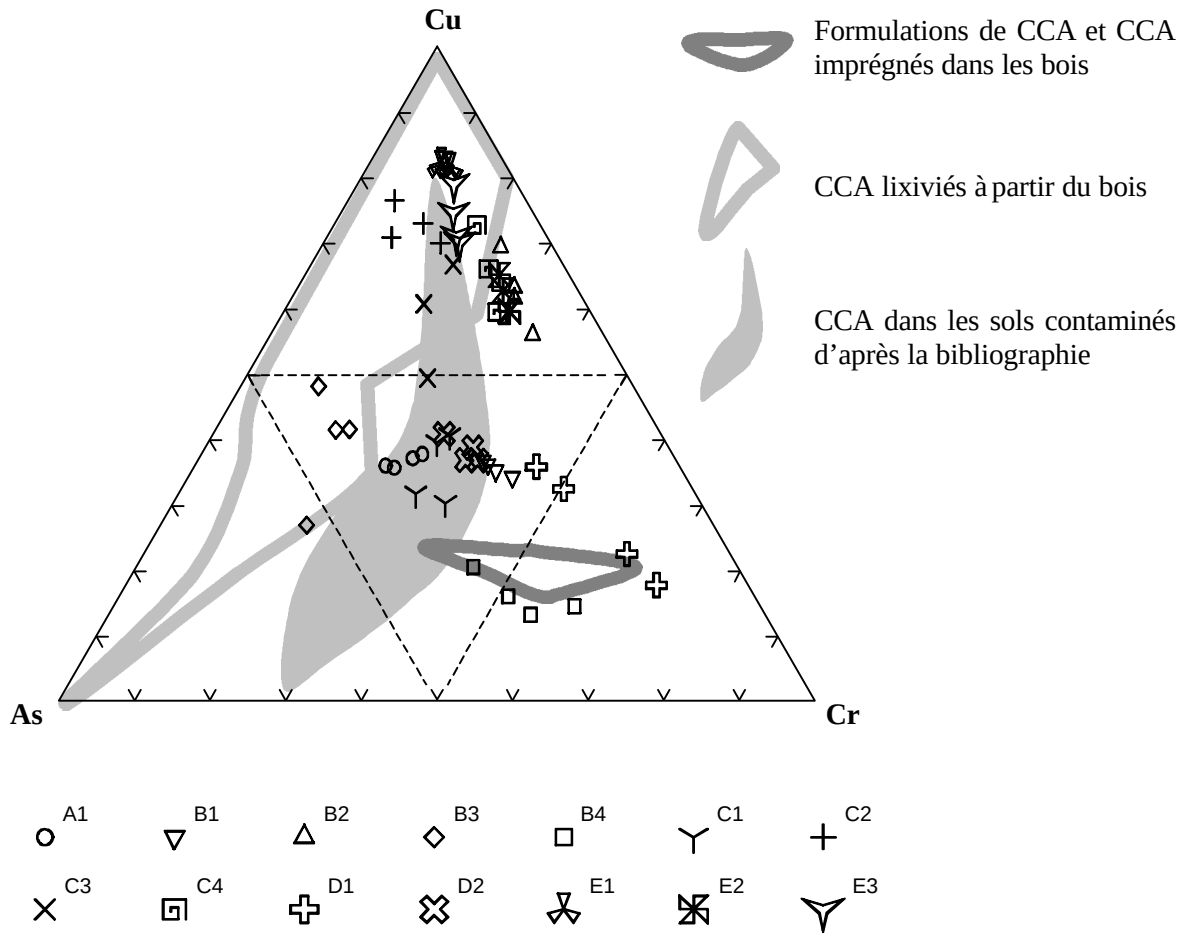


Figure I.12 : Représentation élémentaire molaire des CCA dans différents milieux.

Cette dernière figure montre bien que les proportions molaires de nos échantillons s'étalent plus que ceux de la littérature.

I.2.3.2 - Distribution spatiale des CCA dans le profil

Dans la majorité des cas, les teneurs en CCA sont nettement plus élevées à proximité de la source de la pollution puis décroissent ensuite rapidement avec la profondeur. Ce point confirme les données bibliographiques.

La figure I.13 montre un exemple typique illustré par la zone B2. Dans cet exemple, la source de contamination est appliquée à partir de la surface (elle provient probablement des égouttures ou des eaux de lessivage chargées en CCA des bois fraîchement traités). La variabilité latérale décroît nettement avec la profondeur, où le FVT devient proche du FVT intrinsèque de l'échantillon.

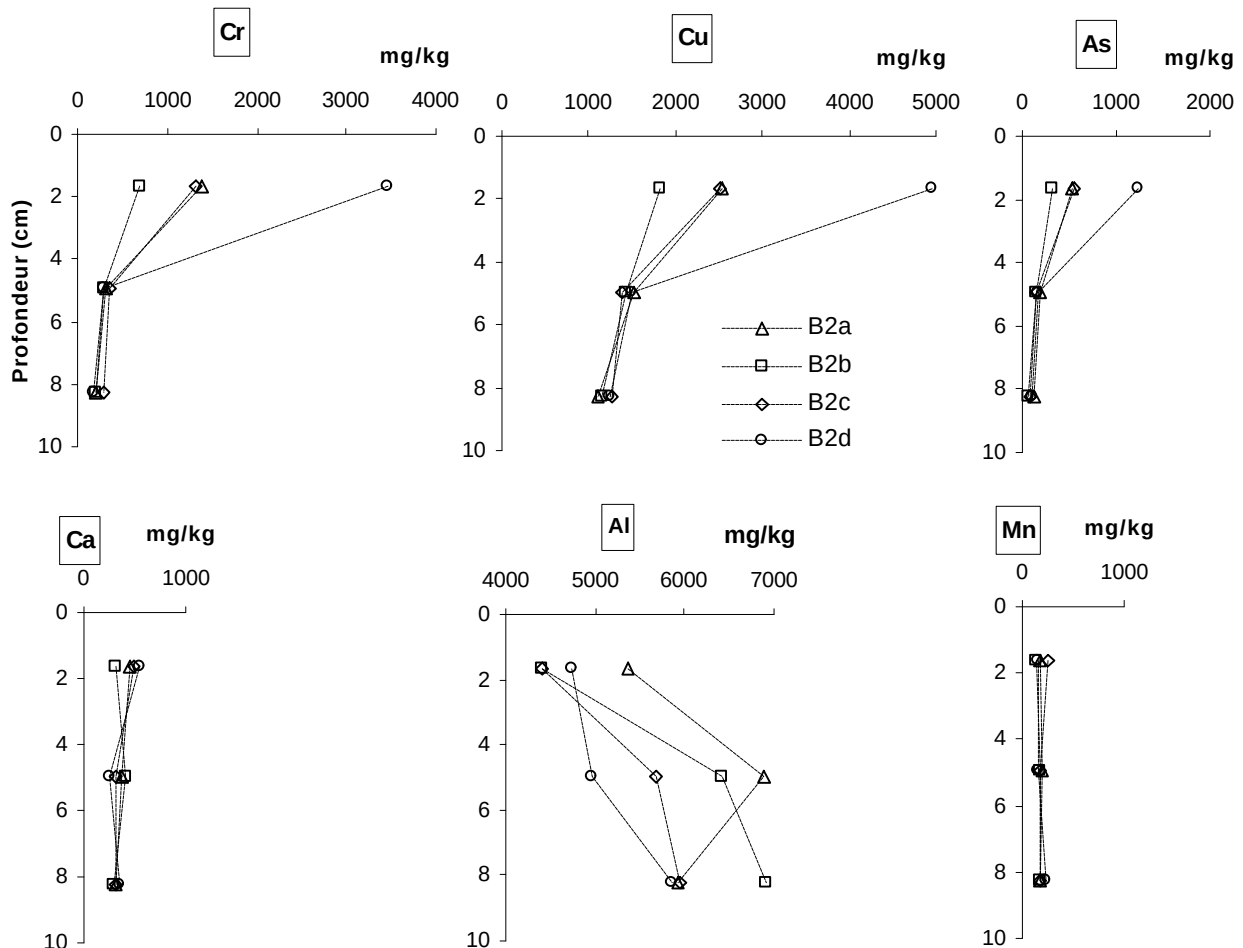


Figure I.13 : Exemple (B2) de teneurs en CCA, Ca, Mn et Al dans des profils de sols contaminés.

Les mesures réalisées sur les éléments majeurs ne donnent pas de telles figures de variation, le FVT reste inférieur à 1,75 à toutes les profondeurs.

La figure I.14 est une interprétation possible de la mise en place de la distribution spatiale (surface et profil) hétérogène des CCA dans les sols.

Par ruissellement et accumulation dans les petites dépressions, l'hétérogénéité de surface est maximum. Lors de l'infiltration, la solution contenant les CCA emprunte des chemins préférentiels (fissures, trous d'insectes, racines, etc.). Les polluants se fixeraient alors préférentiellement aux abords de ces fissures, selon une direction verticale. Puis, par diffusion dans l'eau résiduelle du sol, les polluants pourraient entrer plus profondément dans la microporosité suivant toutes les directions. Il pourrait même y avoir des cas où ils remonteraient par capillarité.

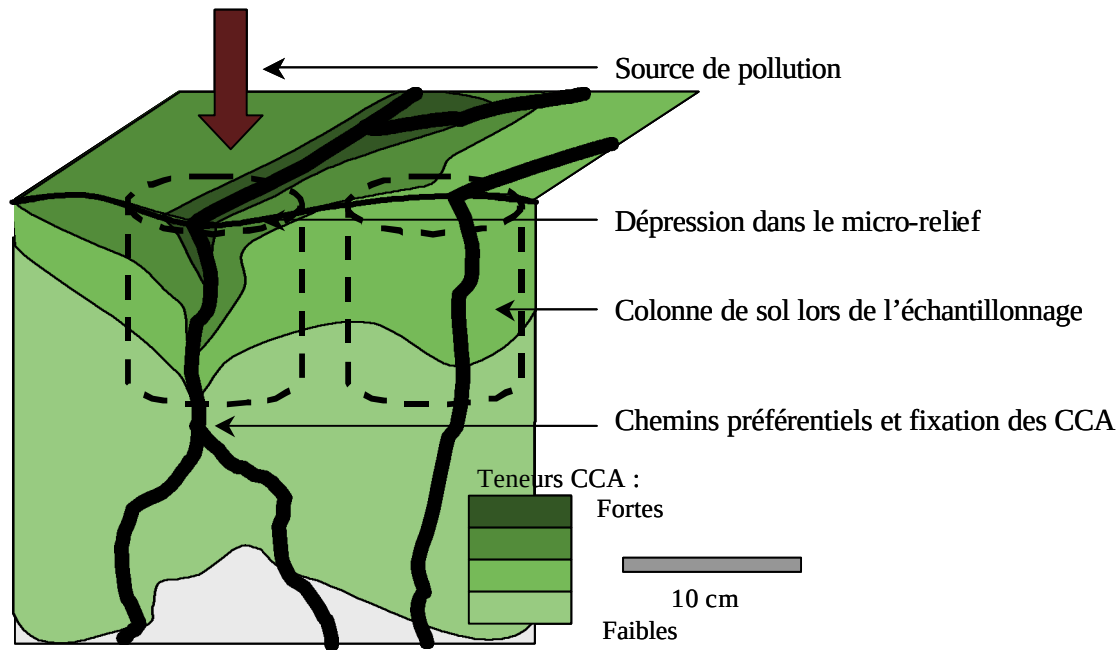


Figure I.14 : Schéma interprétatif de l'hétérogénéité des teneurs en CCA dans les sols.

Ces processus physico-chimiques (convection, diffusion, fixation, etc.) abordés brièvement par ce schéma seront discutés plus en détail dans les chapitres suivants.

I.2.3.3 - Observations de sols en microscopie électronique à balayage (sources secondaires)

Des observations microscopiques ont été réalisées sur des lames minces d'agrégats de sol. Ces lames sont réalisées après imprégnation des agrégats par une résine. Couramment utilisées pour les roches, elles sont difficiles à réaliser avec les sols à cause de leur manque de cohérence et de leur déformation au contact de la résine. Les sections obtenues sont donc plus épaisses que les lames standards (environ 100 μm au lieu de 30 μm). Elles couvrent une surface d'observation de 12 cm^2 au maximum.

La microscopie électronique à balayage (MEB) équipé d'un dispositif à dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) fournit une analyse multi-élémentaire qualitative (présence ou non de certains éléments). Les limites de détection du spectromètre ne permettent pas de détecter les CCA en dessous de 1 % en masse. Nos observations portent donc sur les échantillons les plus contaminés.

Trois types de « foyers » de CCA ont pu être distingués :

- des dépôts nettement colorés allant du vert au vert-bleu
- des particules mélangées aux constituants du sol
- des copeaux de bois.

a - Dépôts colorés

Sur les sols des zones B3, C2, C3, D1 et D2 des dépôts vert à vert-bleu recouvrent des particules du sol de différentes tailles (du galet au limon). Des photos couleurs sont présentées en annexe B.

La figure I.15 illustre les d'encroûtements verts autour de galets de calcaire provenant de la surface du sol de la zone C2.

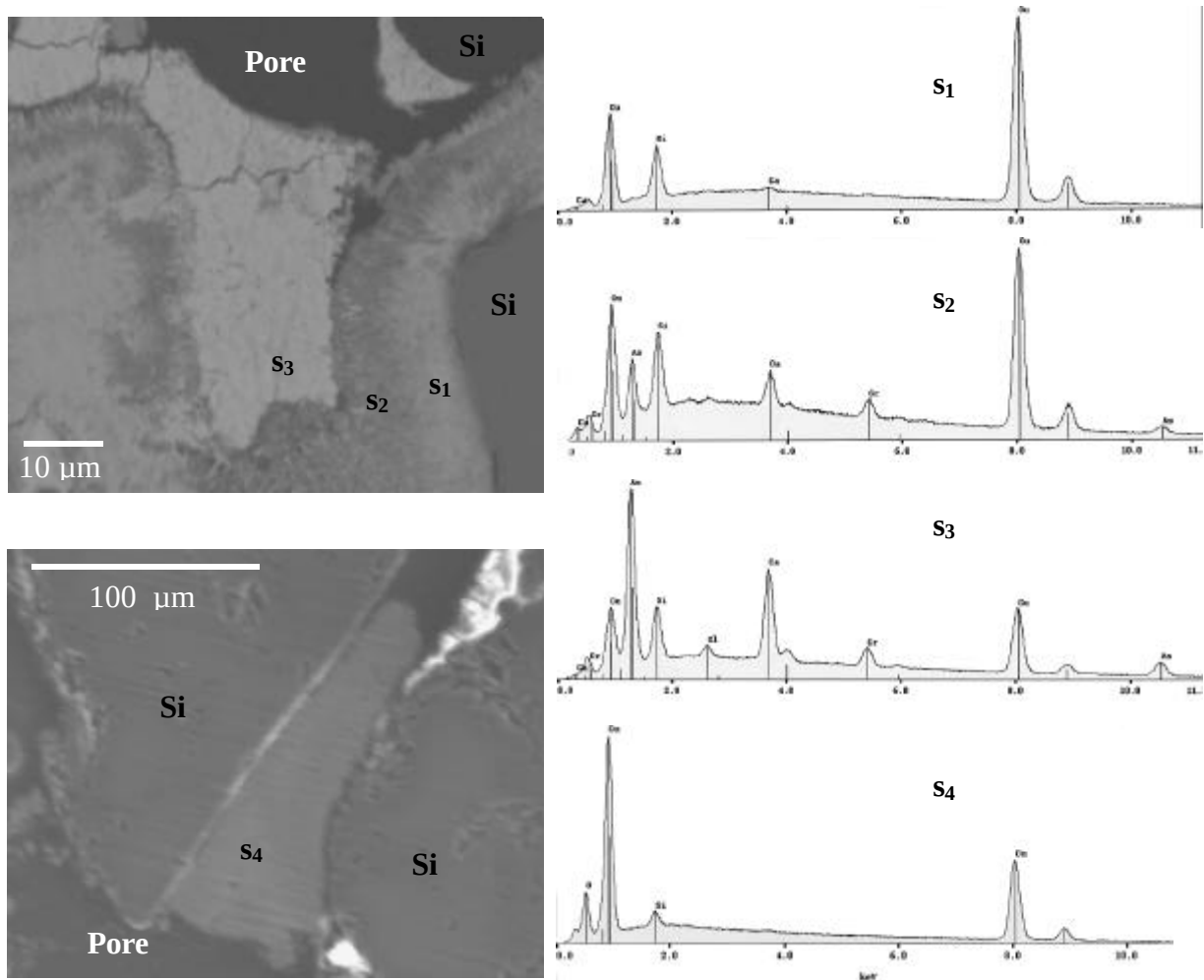


Figure I.15 : Images MEB en électrons retrodiffusés (BSE) et spectres EDS d'un encroûtement vert autour de galets de calcaire de la zone C2.

Différentes phases minéralogiques non identifiées mais distinctes contiennent des proportions variées de Cr, Cu et As avec pour certaines d'entre elles d'éventuelles associations avec Ca et Si. Les textures observées ici démontrent une histoire de cristallisation assez simple, avec un enrichissement relatif en Cr puis en As (et Ca) dans la séquence s_1 à s_3 . Toutefois, il n'est pas possible de préciser si les différents spectres chimiques collectés en s_1 , s_2 et s_3 représentent des compositions minérales individuelles (1 solide) ou des assemblages polycristallins en proportions définies. Le spectre s_4 pourrait être révélateur d'un oxyde ou hydroxyde de Cu relativement pur ou un carbonate de Cu comme la malachite précipité entre deux grains de quartz.

b - Particules insérées dans la matrice du sol

Sur des lames de sols des zones B3, C2 et E1 des particules minérales contenant du Cr, du Cu et de l'As dans des proportions variables ont pu être observées. Néanmoins, dans certains cas, il pourrait s'agir de dépôts fragmentés et disséminés par remaniement du sol.

La figure I.16 donne un exemple de particules contenant du Cr, Cu et As de la zone E1.

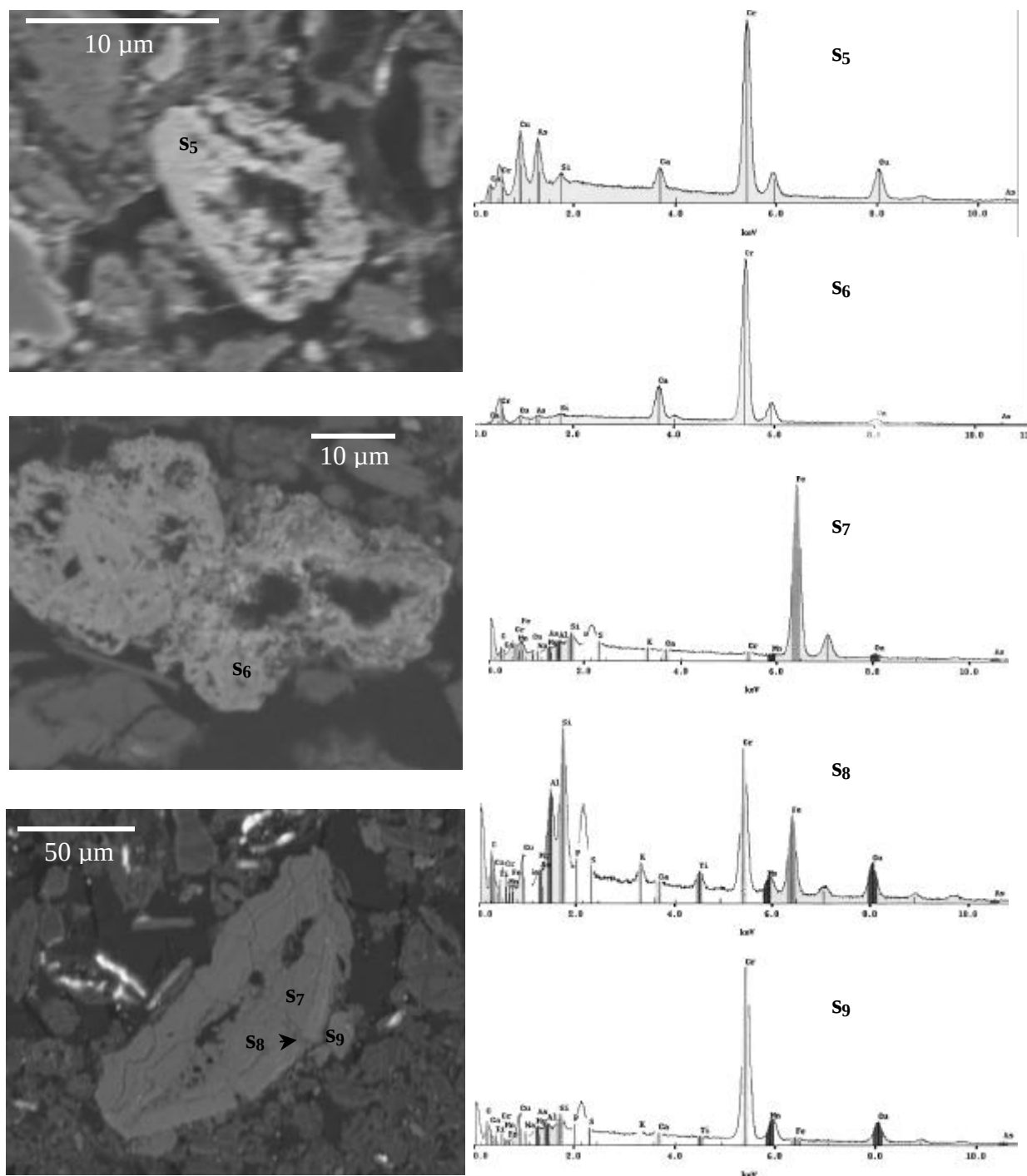


Figure I.16 : Images MEB et spectres EDS de particules de la zone E1.

La figure du haut montre une particule d'une dizaine de μm semblant contenir quasiment exclusivement les trois contaminants avec Ca. La figure du milieu, montre une particule cuivreuse de taille beaucoup plus importante que la précédente, sans As et pauvre en Cr. La figure du bas montre un minéral de Fe recouvert à certains endroits par une association de Cu Cr, Al et Si. La petite particule à droite du minéral de Fe et très riche en Cr et contient un peu de Cu. Il est possible que le dépôt sur le composé de Fe soit issu de cette particule par un processus de dissolution-précipitation à courte distance.

c - Copeaux de bois imprégné de CCA

Des copeaux de bois ont pu être observés dans les sols des zones B2, C3, D1, D2, E1 et E2.

La figure I.17 est un exemple d'images microscopiques d'un copeau de bois imprégné aux CCA des zones D1 et E1.

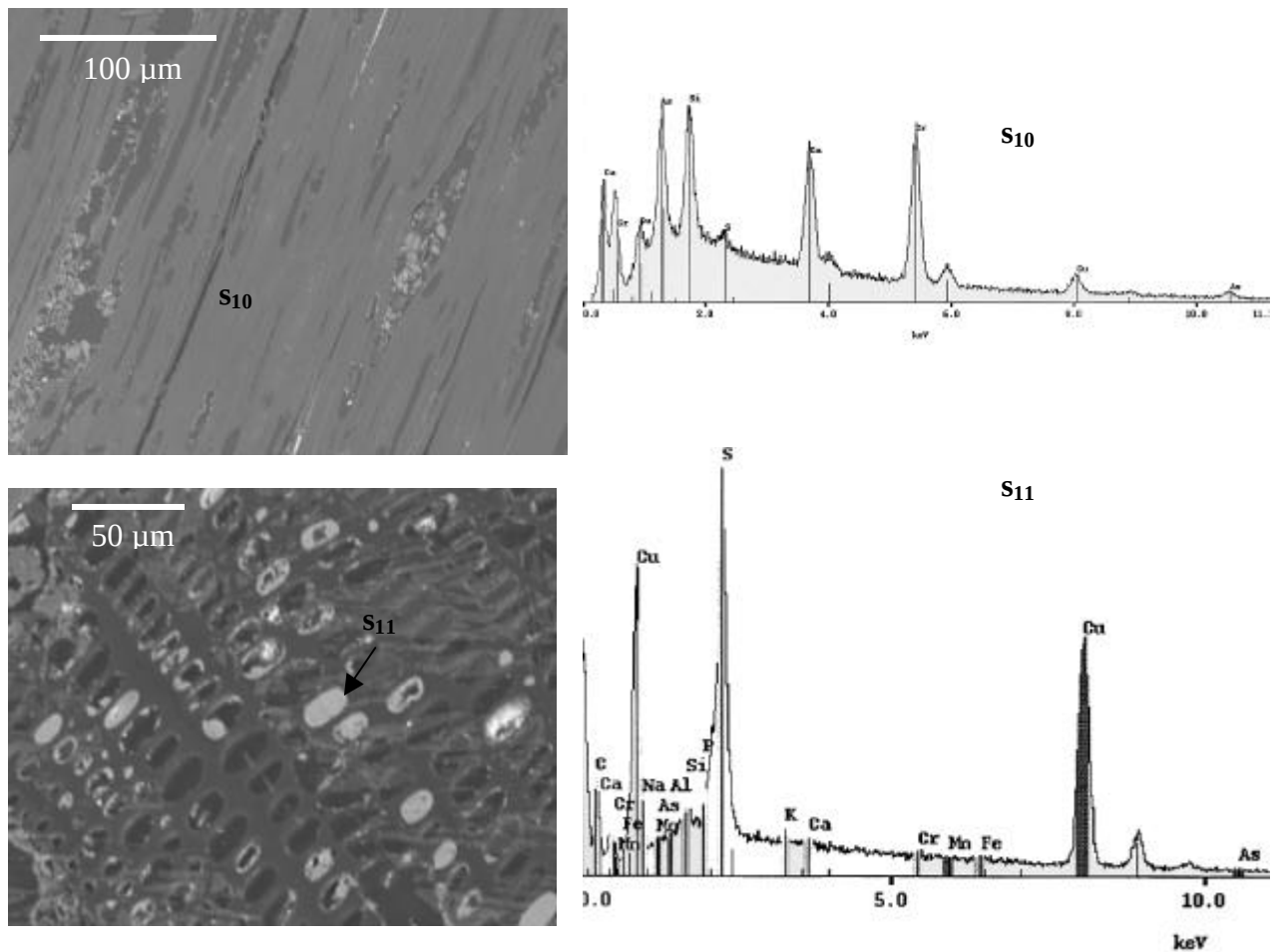


Figure I.17 : Images MEB et spectres EDS de copeaux de bois de la zone D1 (image du haut) et E1 (image du bas).

La photo du haut, avec le spectre s_{10} , révèlent la présence de CCA (avec un pic relativement important de Cr et As) au sein des fibres de bois, sans qu'aucune particule ne soit distinguable jusqu'à une résolution de 0,1 μm .

Sur la photo du bas, des précipités clairs apparaissent dans les cellules du bois. D'après le spectre s_{11} , ils sont composés exclusivement de Cu et de S. Certains ne remplissent pas entièrement le vide des cellules. A ce stade, nous ne savons pas s'il s'agit de figure de précipitation n'ayant pas rempli tout l'espace disponible ou des figures de dissolution (ou même d'arrachement lors de la préparation de la lame). Il n'est pas non plus possible de distinguer s'il s'agit de sulfate ou sulfure. Les conditions globales aérobies de ce sol de surface (premiers millimètres) tendraient à préférer les premiers. Néanmoins le fort pouvoir réducteur des composé du bois pourrait faire pencher pour les seconds.

L'utilisation du MEB et de la sonde EDS nous ont donc permis d'observer les composés de polluants les plus gros et les plus concentrés. Ces composés sont alors susceptibles de fournir une source de CCA à la solution de lixiviation du sol et ce sur de longues périodes. En effet, le sol E1 par exemple, conserve encore un grand nombre de particules chargées en CCA alors que la source d'émission a cessé d'être active depuis plus de 10 ans.

Ces résultats préliminaires mériteraient un développement spécifique avec, par exemple, des études plus poussées par l'emploi d'autres techniques telles que du MEB à effet de champ ou de micro-sonde électronique afin de mieux identifier les phases minérales et éventuellement de prédire leur comportement en termes de solubilité et donc de source potentielle secondaire en polluant. Une attention particulière devra être portée à la préparation des échantillons et des études de remobilisation pourront être entreprises dans les différents milieux de préparation (résine, abrasif, eau de polissage, etc.). De plus, des observations de minéraux précipités à partir de produits de CCA dans différents milieux pourraient apporter des points de comparaison intéressants par rapport aux minéraux polluants initialement en place dans les sols observés.

Synthèse et conclusion du chapitre I

La description des sources de pollution aux CCA dans les sols permet de mieux cerner la nature et la distribution de départ de ces éléments. Ils sont principalement introduits sous forme aqueuse de Cr(VI), Cu(II) et As(V). D'après les données bibliographiques et nos propres données, un fort gradient des teneurs en CCA sur quelques centimètres de distance à partir de la source est mis en évidence. De plus, par nos échantillons de terrain, nous avons constaté sur certains sites, une forte hétérogénéité de ces teneurs sur de petites surface ($< 1000 \text{ cm}^2$). L'explication de cette hétérogénéité par les seules sources ne semble pas satisfaisante et la nature du sol (structure, microtopologie, constituants, etc.) doit être prise en compte pour interpréter les observations. Le comportement à long terme des CCA, et plus particulièrement leur lixiviation, dépend des différentes transformations qu'ils vont subir avec le temps. Ce point fait l'objet du chapitre suivant traitant de la spéciation des CCA dans différents milieux.

CHAPITRE II

SPECIATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CCA

CHAPITRE II - SPECIATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CCA

La connaissance des propriétés physico-chimiques des polluants dans les sols permet de mieux appréhender leurs mécanismes de transformation et de transfert, et ainsi de mieux prévoir leur lixiviation. Néanmoins les réactions sol-polluant sont nombreuses et les interactions, souvent difficiles à identifier et à quantifier, viennent complexifier ce système.

Dans ce chapitre nous allons présenter une série de données bibliographiques de manière à faire ressortir les paramètres du sol les plus influents sur la lixiviation des CCA.

Dans un premier temps nous expliciterons les propriétés du sol potentiellement réactives avec les CCA, puis nous nous intéresserons aux principales espèces de ces éléments dans différents milieux. A ce niveau, nous utiliserons un logiciel de spéciation (CHESS) pour illustrer la présence de certaines espèces dans des conditions bien définies. Enfin, nous présenterons quelques expériences de fixation, spéciation et lixiviation.

II.1 - Propriétés du sol influentes sur la spéciation des CCA

D'un point de vue général et plus particulièrement d'un point de vue biogéochimique, le sol est reconnu être un système très complexe. Dans cette partie, nous proposons une synthèse bibliographique des principales propriétés du sol jouant sur le comportement (transformation, fixation et lixiviation) des CCA.

II.1.1 - Les constituants réactifs du sol

Deux grandes classes de constituants sont distinguées : les constituants organiques et les constituants minéraux (Tab.II.1).

Tableau II.1 : Principaux constituants du sol interagissant avec les CCA		
CONSTITUANTS MINERAUX	Argiles minéralogiques (phyllosilicates)	- Kaolinites - Illites - Vermiculites - Smectites - Montmorillonites - Chlorites - Interstratifiés
	Oxyhydroxydes	Fe : Hématite, Goethite Al : Gibbsite Mn : Birnessite Ti : Rutile
	Carbonates	Calcite, aragonite Dolomite
MATIERE ORGANIQUE	Des organismes vivants à l'humus	- Acides humiques - Acides fulviques - Humines

La réactivité de ces constituants au regard des CCA est variable en fonction principalement de leur nature mais également de leur taille. Comme nous l'avons déjà annoncé, il s'agira ici de mettre en relation les caractéristiques du sol jouant sur la transformation et la mobilité des CCA.

II.1.1.1 - Les constituants minéraux

Les constituants minéraux des sols sont hérités des minéraux de roches stables à T et P ordinaires comme le quartz ou métastable comme les feldspaths ou les micas. Leur composition, leur structure et leur taille ne leur donne pas de propriétés réactives importantes vis-à-vis des CCA. Ils peuvent néanmoins jouer un rôle sur la structure, la perméabilité et fournir une réserve d'éléments réactifs dans les sols [Duchaufour, 1995].

Les constituants retenus comme les plus réactifs sont les espèces argileuses (de néoformation ou héritées de roches sédimentaire), les oxydes-hydroxydes de Fe, Al et Mn, les carbonates, les sulfures / sulfates et les phosphates.

a - Les argiles

Les argiles sont des phyllosilicates alumineux. La propriété importante des argiles à considérer au regard de la réactivité avec les CCA est une charge de surface globalement négative. Cette charge est principalement due à des substitutions isomorphiques de certains cations constitutifs de la structure des minéraux argileux mais aussi, dans des proportions moindres, aux groupements hydroxyles situés aux bords des feuillets (fig. II.1).

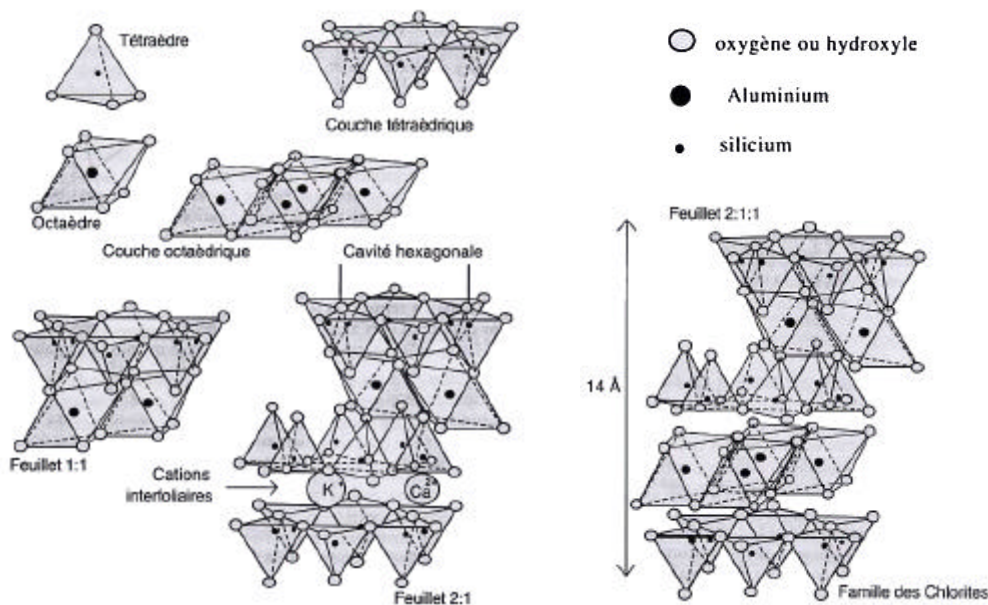


Figure II.1 : Schémas de structure de quelques argiles [Robert, 1996].

Ces groupements ont pour effet d'attirer les cations solubles par des forces électrostatiques de Coulomb. La force de l'attraction est fonction du pH qui impose une protonation plus ou moins importante sur les bords. Nous reviendrons sur ce point pour les oxydes où le phénomène est essentiel. La réactivité des argiles est mesurée par leur capacité d'échange cationique. Elle varie de 2 à 200 cmol_c/kg suivant le type d'argile, dans l'ordre suivant : Kaolinites < Chlorites < Illite < Smectites < Vermiculites.

b - Les oxydes-hydroxydes

Les oxydes-hydroxydes (nommés oxydes par la suite) sont des assemblages plus ou moins complexes entre des éléments métalliques qui sont le Fe, l'Al et le Mn, des atomes d'oxygènes O et groupes hydroxyles OH (fig. II.2).

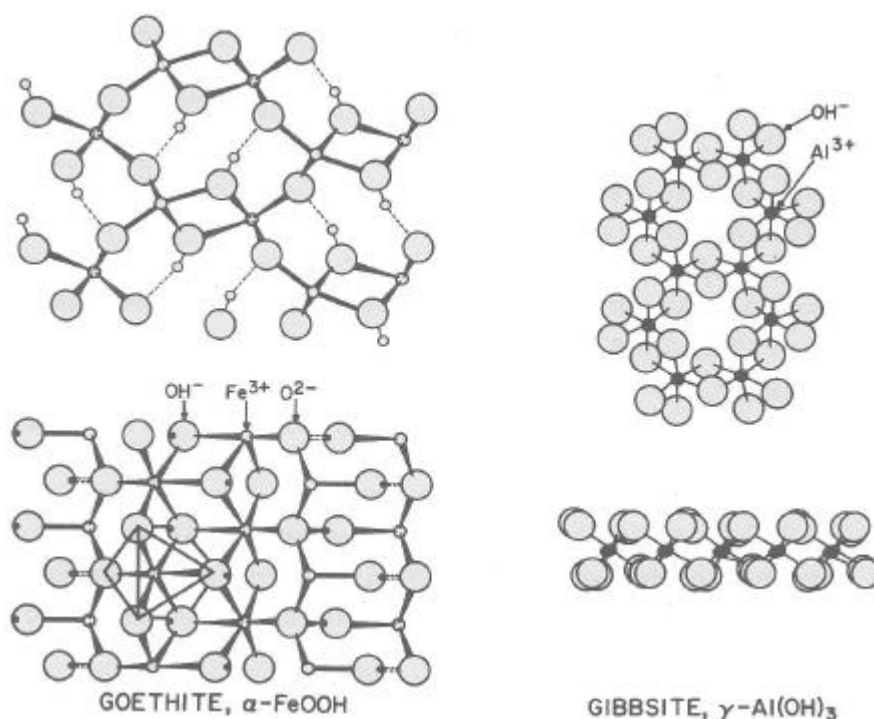


Figure II.2 : Schémas de structures de quelques oxydes [Sposito, 1989].

Leur réactivité est fortement dépendante du pH du sol. En effet, pour des pH à tendance acide, les groupements OH se protonent en $-\text{OH}_2^+$ attirant ainsi les anions. Pour des pH à tendance basique, les groupement OH se déprotonent en $-\text{O}^-$ attirant ainsi les cations. Il existe donc un pH où la surface est globalement neutre. Ce pH est appelé pH de point de charge nul (pH_{PCN}).

Par ailleurs, les processus de coprécipitation sont importants dans la fixation de certains éléments traces dans la structure même des oxydes (Formation de solutions solides Fe^{3+} et Cr^{3+} par exemple). Les règles qui gouvernent ces substitutions cationiques sont l'équivalence de la taille des rayons ioniques d'une part et de la valence d'autre part (règles de Pauling).

Enfin, des réactions d'oxydo-réduction induites par la surface des oxydes peuvent jouer un rôle important dans la transformation de certains métaux (réduction du Cr(VI) par Mn(II) à la surface des oxydes).

c - Les carbonates

Les carbonates sont caractérisés par le groupement CO_3^{2-} auquel viennent s'associer habituellement des cations bivalents comme Ca^{2+} (calcite, aragonite), Ca^{2+} et Mg^{2+} (dolomite) ou Fe^{2+} (sidérite). Ces carbonates sont le siège de processus d'adsorption-coprécipitation avec par exemple substitution d'éléments traces divalents comme Cu^{2+} [Rimstidt et al., 1998].

II.1.1.2 - La matière organique

L'expression « matière organique » (M.O.) désigne différents types de composés carbonés et azotés. La matière organique du sol a pour origine l'activité biologique des êtres vivants et de leurs produits de décomposition à laquelle viennent s'ajouter les produits anthropiques (engrais sous forme de compost ou de boues, pesticides). Elle est donc composée des organismes vivants et de tous leurs produits de décomposition contenant du carbone. En règle générale, la M.O. est considérée comme réactive vis à vis d'un grand nombre de composés contenus dans le sol (réactions de complexation, rédox, acide-base, adsorption, etc.). Elle peut être divisée en 4 ensembles principaux : les organismes vivants, la matière organique fraîche, les composés humiques et les associations organo-minérales et les composés organiques dissous dans la solution aqueuse. Dans le cas des sites de traitement du bois, un ensemble supplémentaire composés organiques dérivés des traitements organiques, comme la créosote, est à considérer.

a - Les organismes vivants

Cet ensemble est composé de la flore avec sa rhizosphère, de la microflore (bactéries, champignons, etc.) ainsi que de la faune fouisseuse (vertébrés et invertébrés).

Le mot « rhizosphère » désigne la mince couche de sol qui entoure les racines des plantes et dont la composition est profondément modifiée : elle diffère des autres régions du sol par son pH, son Eh, par l'abondance et la composition de la MO et enfin par sa forte activité microbiologique qui se traduit par une teneur élevée en CO_2 [Darrah, 1993]. En règle générale, dans cette zone, le pH et le Eh s'abaissent car les racines exsudent des acides organiques et des agents complexants pouvant réagir avec les métaux. Notons aussi que certaines plantes sont capables de concentrer des doses importantes de métaux. Sur les sites de traitement du bois, cette rhizosphère (quant elle existe) est particulièrement exposée aux polluants.

Les bactéries interviennent dans les processus d'oxydo-réduction [Paul & Clark., 1989]. Elles peuvent, par exemple jouer sur les réactions entre sulfures / sulfates ou de Fe(III) / Fe(II), ce qui a pour conséquence de jouer sur la mise en solution de métaux coprécipités

avec ces composés. Des bactéries précipitant l'As sous forme d'arseniate ferrique stable ont pu être observées sur des sites miniers fortement contaminés par l'As.

Les animaux fouisseurs modifient la structure et la perméabilité du sol. Ils peuvent aussi entraîner des particules de sols en profondeur. Néanmoins, sur les zones des sites de traitement du bois que nous avons prélevées, ces animaux n'ont jamais été observés.

b - La matière organique fraîche

Les débris de végétaux et de bois traités peuvent relarguer dans les sols, en se décomposant, les CCA qu'ils ont précédemment accumulés.

c - Les composés humiques et les associations organo-minérales

Ces composés sont formés de noyaux aromatiques (polyphénols ou acides phénols polymérisés) reliés entre eux par des chaînes aliphatiques (peptides, saccharides, alcanes) et des groupements fonctionnels à caractère acide ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) (fig. II.3).

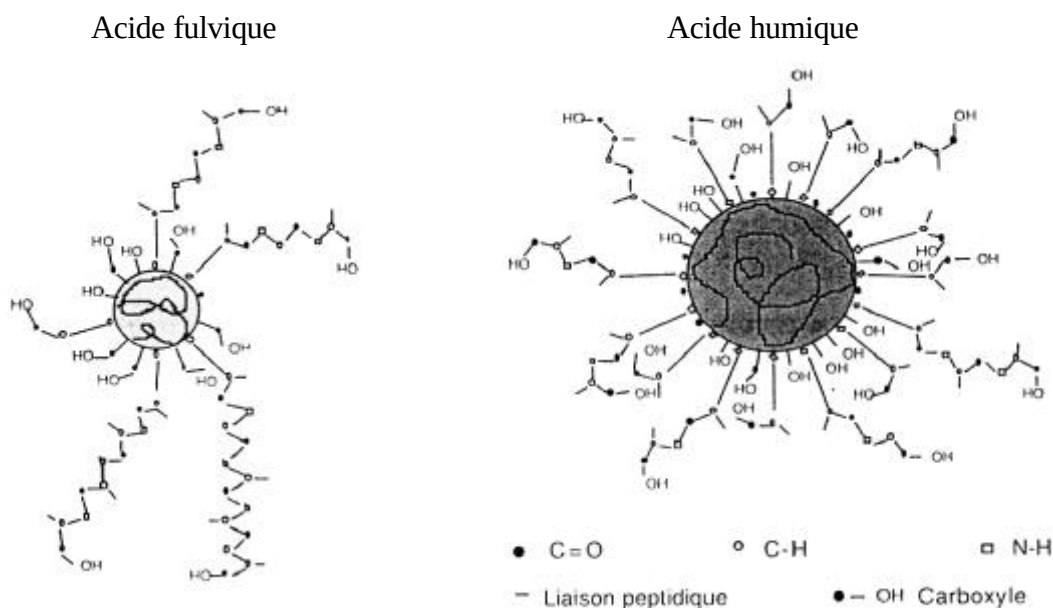


Figure II.3 : Schémas de structures de composés humiques [Andreux & Munier-Lamy, 1994].

Le vieillissement de la matière organique dans le sol conduit à une polymérisation progressive des noyaux, avec diminution de l'importance relative des chaînes aliphatiques et des groupements fonctionnels depuis les acides fulviques vers les acides humiques puis les humines.

Les CCA peuvent réagir avec ces groupements fonctionnels en fonction de leur nature et de leur abondance.

Les argiles peuvent s'associer à la matière organique du sol (l'humus) pour former, sous l'action stabilisatrice du calcium, le complexe organo-humique. Une certaine quantité de cations libres de la solution du sol peut alors s'y fixer (Ca^{2+} , K^+ , H^+ , Na^+ etc.). De plus, ce complexe joue sur la structure du sol [Duchaufour, 1995].

d - Les composés organiques dissous

Certains composés organiques dissous peuvent se complexer aux éléments métalliques en trace et accroître ainsi leur mobilité dans les sols. Les oxalates et les acides citriques en sont des exemples.

e - Les produits organiques de traitement du bois

Les principaux produits organiques de traitement du bois qui peuvent être rencontrés en même temps que les CCA dans les sols pollués sont les pentachlorophénols, pentachlorophénates de sodium et les créosotes .

Les pentachlorophénols ($\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$) et pentachlorophénates de sodium ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Na}$) sont constitués d'un noyau aromatique entouré de 5 ions chlorures Cl^- (fig.II.4).

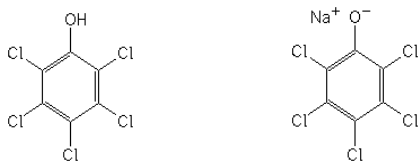


Figure II.4 : Structure moléculaire du pentachlorophénol et pentachlorophénate de sodium.

Pour information, leurs solubilités dans l'eau à 20°C sont les suivantes : $5,3 \cdot 10^{-2}$ mmol/l pour $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}$ et 1,1 mmol/l pour $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Na}$.

Les créosotes utilisées sur les sites de traitement sont des produits huileux provenant de la distillation de houille. Elles contiennent un nombre important de composés et il n'existe pas de composition type de la créosote. Elles sont subdivisées en 2 catégories : les créosotes légères et les créosotes lourdes qui contiennent majoritairement des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) et des phénols. La liste des composés principaux est fournie dans le tableau II.2.

Nous n'avons pas trouvé d'information sur les interactions possibles entre ces composés organiques et les CCA. Néanmoins, des réactions acides-bases, redox et de complexation plus ou moins directes pourraient être à prendre en compte.

Tableau II.2 : Composants des créosotes classés par ordre alphabétique [ADEME, 1998]

Composants	Formule chimique	Structure moléculaire	Solubilité dans l'eau 20°C (mmol/l)
Acénaphène	C ₁₂ H ₁₀		2,9 10 ⁻²
Acénaphthylène	C ₁₂ H ₈		2,5 10 ⁻²
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀		3,7 10 ⁻⁴
Benzo(a)anthracène	C ₁₈ H ₁₂		6,1 10 ⁻⁵
Benzo(b)fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂		5,9 10 ⁻⁶
Benzo(k)fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂		1,2 10 ⁻⁶
Benzo(ghi)peryène	C ₂₂ H ₁₂		9,4 10 ⁻⁷
Benzo(a)pyrène	C ₂₀ H ₁₂		1,5 10 ⁻⁵
Chrysène	C ₁₈ H ₁₂		1,3 10 ⁻⁵
Dibenz(ah)anthracène	C ₂₂ H ₁₄		1,8 10 ⁻⁶
fluoranthène	C ₁₆ H ₁₀		1,3 10 ⁻³
Fluorène	C ₁₃ H ₁₀		1,2 10 ⁻²
Indénol(1,2,3-c,d)pyrène	C ₂₂ H ₁₂		2,2 10 ⁻⁴
Naphtalène	C ₈ H ₁₀		2,4 10 ⁻¹
Phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀		7,2 10 ⁻³
Pyrène	C ₁₆ H ₁₀		7,2 10 ⁻⁴

II.1.2 - Les propriétés physico-chimiques du sol

Certaines propriétés physico-chimiques des constituants du sol vont jouer un rôle important dans les interactions avec les polluants.

II.1.2.1 - Le pH et le Eh

Un sol n'a pas de pH à proprement parler, il s'agit de celui donné par la solution aqueuse contenue dans le sol. La fourchette de pH des sols naturels oscille entre 4 et 8.

Le pH du sol est reconnu être un paramètre très influent et intervient dans de nombreuses réactions physico-chimiques telles que des réactions de précipitation / solubilisation ou l'adsorption / désorption et la spéciation des CCA en solution aqueuse. Ces réactions seront décrites en détail pour chacun des 3 contaminants dans la partie II-2.

De même, le potentiel redox (Eh) est donné par la solution aqueuse contenue dans le sol. Il donne une mesure de la capacité à échanger des électrons entre espèces chimiques. Il

est toutefois difficile à interpréter dans le cas d'études de sols en raison d'un nombre de couples redox parfois important et d'effets cinétiques des réactions.

Dans les calculs d'équilibre chimique, le Eh mesuré (en V) à partir d'électrodes est remplacé par le pe (potentiel électron = $-\log(e^-)$ où (e^-) est l'activité des électrons) par la relation :

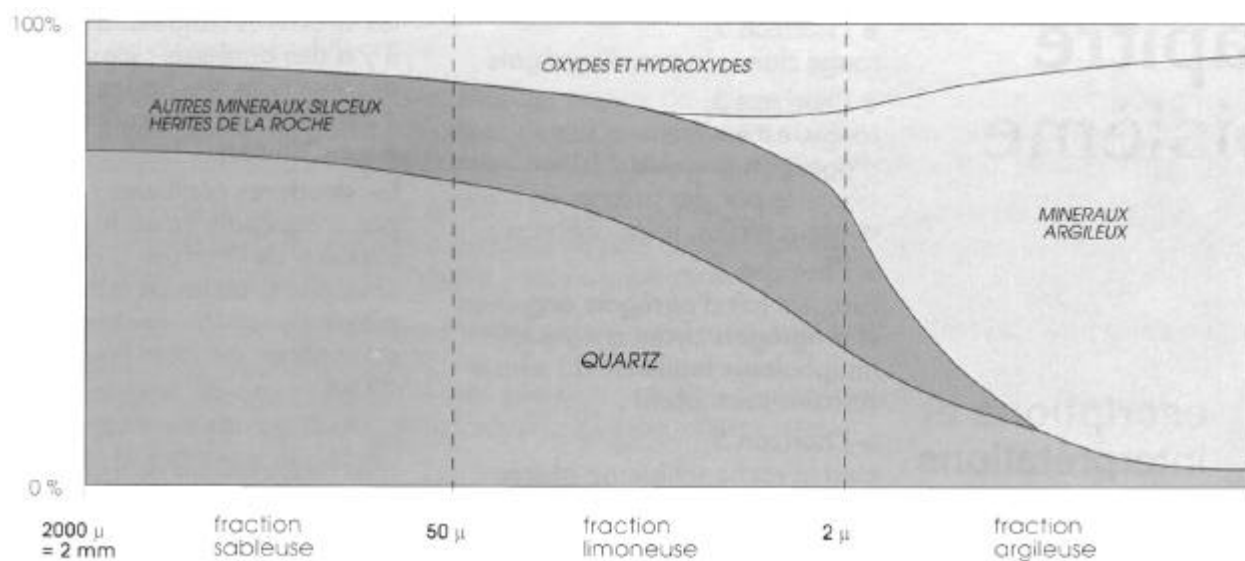
$$Eh = (RT \ln 10 / F) pe = 0,05916 pe \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

où R est la constante des gaz parfait ($8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) , T la température absolue et F la constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$).

II.1.2.2 - La texture et la surface spécifique

La texture est donnée par la distribution relative des tailles des particules allant de plusieurs centimètres (cailloux) à quelques nanomètres (argiles, oxydes).

La fraction du sol la plus fine (taille des particules inférieure au μm) est reconnue comme étant la plus réactive. En effet, cette fraction contient la plupart des minéraux réactifs décrits précédemment (fig.II.5) et développe une grande surface spécifique réactive (surface généralement exprimée en m^2/g et définie par la somme des surfaces des constituants accessibles par les phases fluides) favorisant les réactions surfaciques entre les polluants en



solution aqueuse et les particules de sol.

Figure II.5 : Nature minéralogique des classes granulométriques [Ruellan, 1993].

II.1.2.3 - La structure

Pour Brewer [Brewer, 1964], la structure du sol résulte de « la constitution physique du matériel du sol avec l'expression de la taille, de la forme et de l'arrangement des particules solides et des vides, incluant à la fois les particules primaires sources des composés de

particules et les composés de particule eux-même » où plus simplement d'après Oades [Oades, 1993], il s'agit de « l'arrangement des particules et des pores dans les sols ».

D'après Bartoli [Bartoli et al., 1998], il est intéressant de considérer le concept de structure du sol comme incluant 3 éléments géométriques dans le milieu poreux qu'est le sol : l'espace solide, l'espace poreux et l'interface solide-pore. En quelque sorte, les solides sont la source de réactivité du sol (fournisseur d'éléments et de surface), les vides permettent le transport des éléments réactifs et produits et l'interface le lieu des réactions. L'organisation même de ces trois éléments joue donc directement sur le transfert des espèces chimiques incluant les polluants comme les CCA.

Notons que les vides peuvent contenir une phase gazeuse généralement de plus en plus enrichie, avec la profondeur, en CO_2 (jusqu'à plusieurs %) au détriment de l'oxygène par rapport à la composition de l'atmosphère. Ces changements de proportion d'espèces gazeuses sont dus à l'activité microbienne. Ils peuvent fluctuer en fonction des saisons et sont moins importants durant les périodes les plus froides.

II.2 - Spéciation des CCA dans différents milieux

Dans le cas de la pollution d'un sol, il est important de considérer non seulement les éléments seuls comme le Cr, le Cu et l'As mais les espèces qui leur sont associées. En effet, les réactions biogéochimiques qui peuvent se produire dans le sol, c'est à dire à la fois dans les eaux interstitielles, dans l'atmosphère des pores et avec les particules solides sont gouvernées non pas par les concentrations élémentaires, mais par les concentrations des espèces chimiques effectivement présentes [Michard, 1989]. La concentration élémentaire dans une solution aqueuse représente la somme des formes "libres" (complexe solvaté) et des formes complexées. Ces dernières formes sont suffisamment stables pour être considérées comme des espèces chimiques.

Ainsi la spéciation permet de mieux comprendre et gérer la mobilité et la biodisponibilité des éléments. Néanmoins, en raison de la complexité et de l'hétérogénéité du sol et des eaux de surface, la détermination du comportement des CCA est une tâche difficile. Seule la compréhension des réactions spécifiques dans lesquelles les CCA prennent part peut nous faire espérer une prédiction plus précise du comportement de ces éléments dans les sols.

Nous effectuerons cette approche de spéciation des CCA en confrontant les points de vues bibliographiques (très abondants en ce qui concerne les métaux toxiques en trace dans les sols) aux résultats de simulations informatiques de spéciation géochimique obtenues en utilisant le logiciel CHESS [Van Der Lee, 1998].

Les constantes relatives aux équilibres des espèces du Cr, Cu et As en solution aqueuse et pour quelques phases minérales sont fournies en annexe E. Il est important de noter que ces constantes peuvent être soumises à révision et qu'elles peuvent différer d'un auteur à l'autre. Nous avons sélectionné celles de la base de donnée de MINTEQA2 [Brown & Allison, 1987], qui nous ont semblé les plus adéquate pour la géochimie des métaux lourds dans les sols.

II.2.1 - Description des espèces de CCA

II.2.1.1 - Spéciation des CCA dans la solution aqueuse des sols

a - Chrome aqueux

Comme la plupart des métaux de transition, le Cr peut exister sous plusieurs états d'oxydation allant du Cr(0) au Cr(VI), mais seules les formes trivalente et hexavalente sont abondantes dans les conditions Eh-pH des systèmes aquatiques naturels [Richard & Bourg, 1991]. Le Cr est le seul élément, par rapport aux autres métaux lourds, qui peut exister en tant qu'espèces cationiques et anioniques (fig. II.6). Notons toutefois que certaines études ont mis en évidence la présence furtive de Cr(V) [Sylvester et al., 1995]. Ces espèces intermédiaires de Cr(V) sont produites et se transforment en Cr(II) en quelques jours [Goodgame et al., 1984] [Boyko & Goodgame, 1986]. Ces réactions sont favorisées par des conditions acides [Cary et al., 1977] [Bloomfield & Pruden, 1980] [Grove & Ellis, 1980] [Stollenwerk & Grove, 1985].

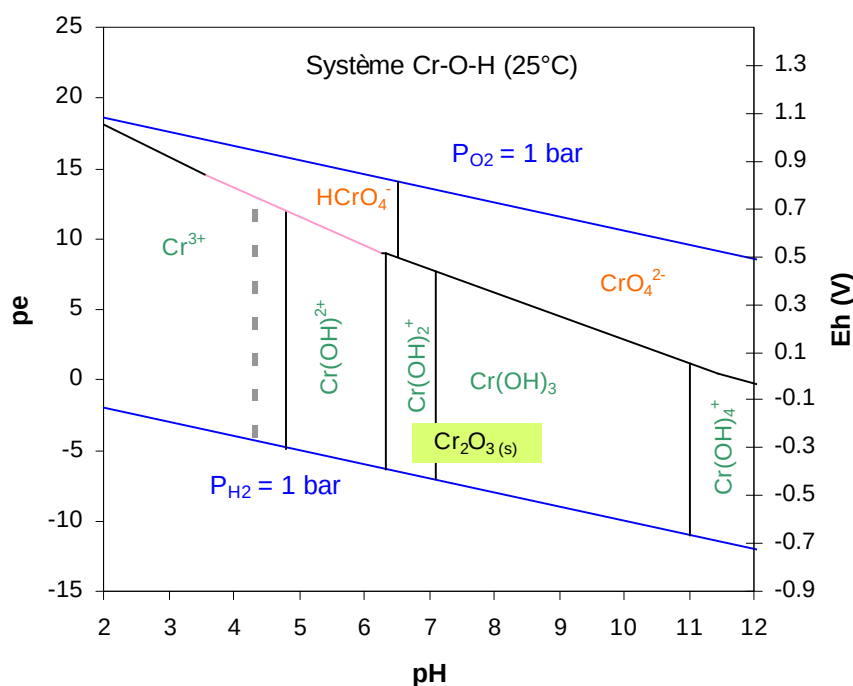


Figure II.6 : Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cr dans la solution aqueuse du sol. Le domaine de précipitation de Cr_2O_3 est délimité pour une activité : $(\text{Cr}) = 10^{-6}$.

Le Cr(VI) se décline, en allant vers des pH croissants, en HCrO_4^- et CrO_4^{2-} . En plus de ces deux formes, il apparaît $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui prédomine pour des concentrations en Cr(VI) > 25 mmol/l entre pH 1 et 6,5 (fig. II.7). Toutes ces espèces du Cr(VI) sont très solubles et donnent une couleur rouge-orangé à la solution aqueuse.

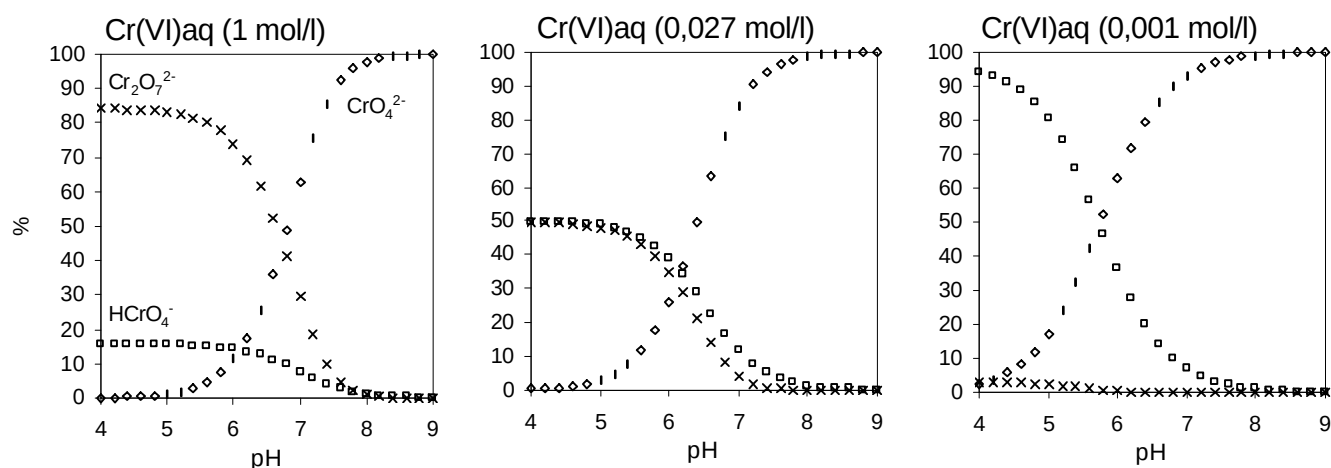


Figure II.7 : Diagramme de prédominance des espèces de Cr(VI) en fonction de l'activité en Cr(VI) et du pH dans le système Cr-O-H.

Le Cr(III) donne les produits d'hydrolyse suivants, en allant vers des pH croissants : Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les espèces polymérisées telles que $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ et $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ ne sont jamais significatives dans les systèmes naturels [Rai et al., 1986, 1987].

Comme le Cr(III) est très peu soluble pour des $\text{pH} > 4.5$ ($< 10^{-7}$ mol/l entre pH 6-11), nous avons représenté sur le diagramme de prédominance Eh-pH une des espèces solides la plus courante pouvant précipiter (Cr_2O_3).

Le comportement du Cr(VI) est similaire à celui de l'orthophosphate [Bartlett & Kimble, 1976-II]. Il peut se complexer avec des ligands inorganiques tels que les chlorures, les sulfates et les phosphates (CrO_3Cl^- , $\text{CrO}_3\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CrO}_3\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{CrO}_3\text{HPO}_4^{2-}$).

Il peut aussi se complexer avec des ligands organiques tels que des acides humiques de haut poids moléculaire [James & Bartlett, 1983].

Les propriétés chimiques du Cr(III) sont similaires à celles de l'Al(III) : Coordination des atomes d'oxygène dans une configuration octaédrale, substitution d'Al par Cr dans les silicates d'Al, formation d'espèces anioniques de Cr et d'Al lorsque le pH augmente au-dessus de la neutralité, les deux se complexent avec le Fluor. Les recherches sur l'Al(III) peuvent donc servir pour prévoir la spéciation du Cr(III) [Bartlett & Kimble, 1976-I]. Le cation trivalent tend aussi à se coordonner dans une configuration octaédrique avec des ligands contenant de l'azote [Mertz, 1969].

Le Cr(III) se comporte typiquement comme un acide « dur » de Lewis et forme facilement des complexes avec une variété de ligands : sulfate (CrSO_4^+), ammonium ($\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$), cyanure, sulfocyanure, fluor et chlore (CrOHCl_2) (dans une moindre mesure) et avec des ligands organiques [Deltombe et al., 1966] [Bartlett & Kimble, 1976] [Nakayama et al., 1981b] [Morel, 1983] [Paya Perez et al., 1988].

Associé aux anions tels que Cl^- ou NO_3^- , les espèces du Cr(III) restent solubles et donnent une couleur vert foncé à la solution aqueuse.

James et Bartlett [James & Bartlett, 1983V] ont réalisé des expériences montrant que la complexation du Cr(III) avec des acides carboxyliques (Acide citrique et diéthylènetriaminepentaacide (DTPA)) est possible (Fig. II.8).

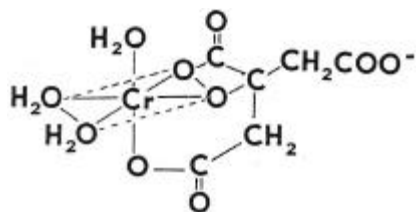


Figure II.8 : Représentation schématique d'une forme possible de complexe de citrate de Cr dans un système aqueux [James & Bartlett, 1983V].

En outre, le Cr(III) est probablement chélaté avec les acides hydroxycarboxyliques, dans lesquels le cation est lié à 1 groupe $-\text{OH}$ et 2 groupes $-\text{COOH}$ plutôt qu'à 3 groupes carboxyles $-\text{COO}^-$. Cela signifie que les formes complexées du Cr (III) peuvent être neutres ou anioniques dans le sol si le pH est égal ou plus fort que le pKa des groupes carboxyles non complexés (pKa des groupes carboxyles = 3,1 ; 4,7 ; 5,4).

Il est suggéré aussi que le Cr(III) se complexe avec des acides fulviques [Bartlett & Kimble, 1976-I]. L'ajout de chaux ou de P diminue probablement la fraction de Cr(III) complexé avec des chélates organiques, lui permettant de se convertir en hydroxydes ou phosphates [Bartlett & Kimble, 1976-I]. Lié à ces complexes organiques, le Cr(III) peut rester soluble dans l'eau jusqu'à des pH de 7-7,5 par rapport à ses formes cationiques.

Notons que les calculs d'espèces du Cr(III) et de leurs concentrations sont compliqués par des vitesses d'échange très lentes avec les ligands [Mertz, 1969].

b - Cuivre aqueux

En solution aqueuse, le Cu existe thermodynamiquement sous trois degrés d'oxydation : 0, I et II (fig.9). Dans des conditions oxydantes, le Cu(II) est présent sous forme de Cu^{2+} à des pH acides (< 7) puis reste très peu soluble pour des pH basiques en formant des précipités sous forme de CuO. Dans des conditions plus réductrices, les espèces Cu(0) et Cu(I) sont très peu solubles et précipitent sous formes de Cu et Cu_2O respectivement.

Les constantes d'association et d'hydrolyse du Cu^{2+} indiquent que la formation dans des concentrations significatives de complexes de nitrate, chlorure, sulfate ou phosphate est improbable dans la plupart des solutions du sol [Sanders & Bloomfield, 1980]. Néanmoins, des complexes avec Cl^- et SO_4^{2-} ont été reconnus dans des eaux de surface [Mann & Deutscher, 1977]. De plus, pour de fortes concentrations en Cl^- , Doner et al. ont montré que 80 % du Cu est complexé [Doner et al., 1982].

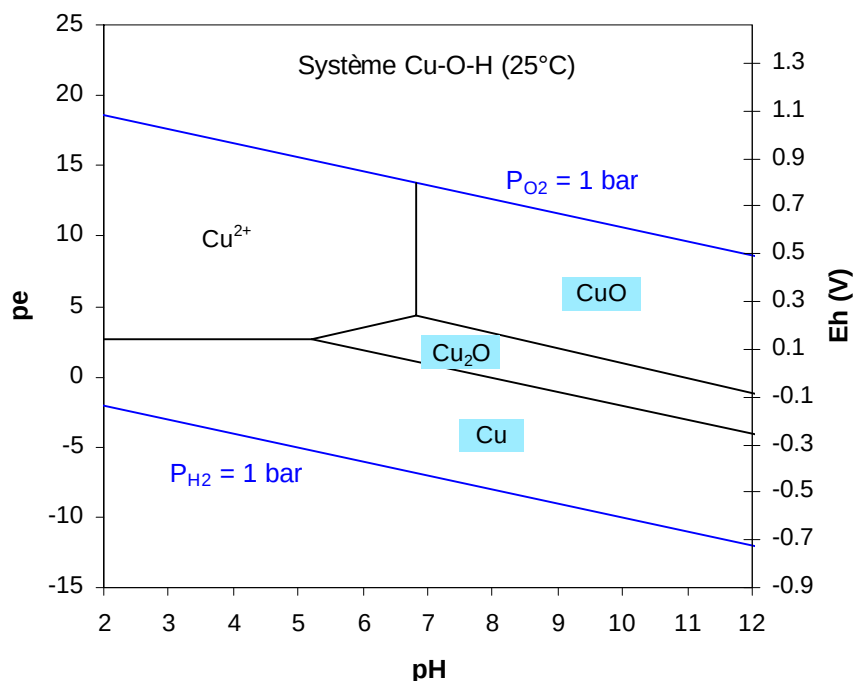


Figure II.9 : Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cu dans la solution aqueuse du sol. Les domaines de précipitation de CuO, Cu₂O et Cu sont délimités pour une activité : (Cu) = 10⁻⁶.

Des complexes de carbonate peuvent être prépondérants. Pour des pH > 7 et une solution en contact avec le CO₂ de l'atmosphère, CuCO₃ est l'espèce dominante. Pour des pH encore plus alcalins, Cu(CO₃)₂²⁻ prend le dessus [Mattigod & Sposito, 1977] (fig. II.10).

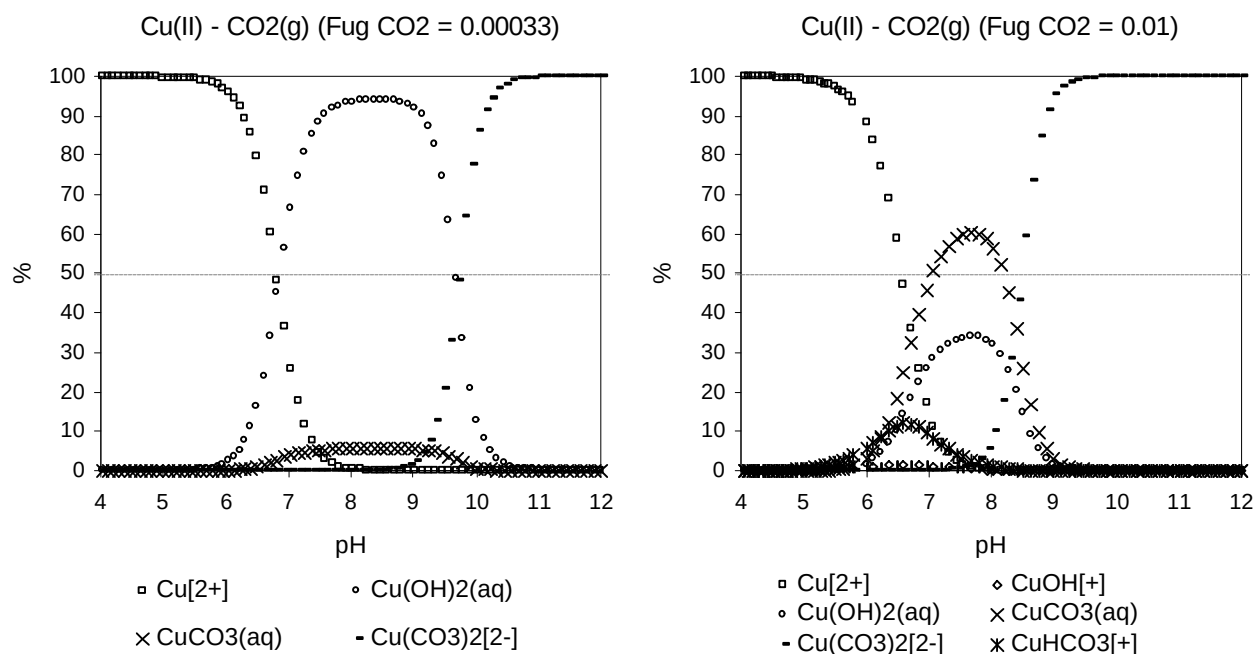


Figure II.10 : Diagrammes de simulation de spéciation CHESSE du système Cu(II)_{aq} - CO₂(g) en fonction du pH pour deux fugacités de CO₂ (les espèces dont les concentrations sont inférieures à 1 % ne sont pas représentées).

De nombreuses études ont mis en évidence que les espèces du Cu(II), à pH élevé (>7), sont largement complexées avec les composés organiques solubles [Hodgson et al., 1965, 1966] [McBride & Blasiak, 1979]. Le rapport entre le Cu complexé à la matière organique soluble et le Cu^{2+} peut être supérieur à 100 [Hodgson et al., 1966].

Selon Breault et al., plus de 95 % du Cu soluble est sous forme de complexes organiques entre pH 4,5 et 6 [Breault et al., 1996]. Toutefois, pour des pH < 5 , les complexes organiques peuvent flocculer et s'immobiliser dans le sol.

Jusqu'à 80 % du Cu est complexé avec les acides fulviques [Behel et al., 1983]. Les complexes avec les acides fulviques (AF) sont plus mobiles que les complexes avec les acides humiques (AH). Cette différence serait due aux bas poids moléculaires et à la forte acidité des AF par rapport aux AH [Stevenson & Fitch, 1981].

c - Arsenic aqueux

Dans la solution aqueuse, l'As peut être présent sous forme d'oxyanions d'arsenite trivalent (As(III)) ou d'arsenate pentavalent (As(V)) [Sadiq et al., 1983] [Sadiq, 1993] (fig. II.11).

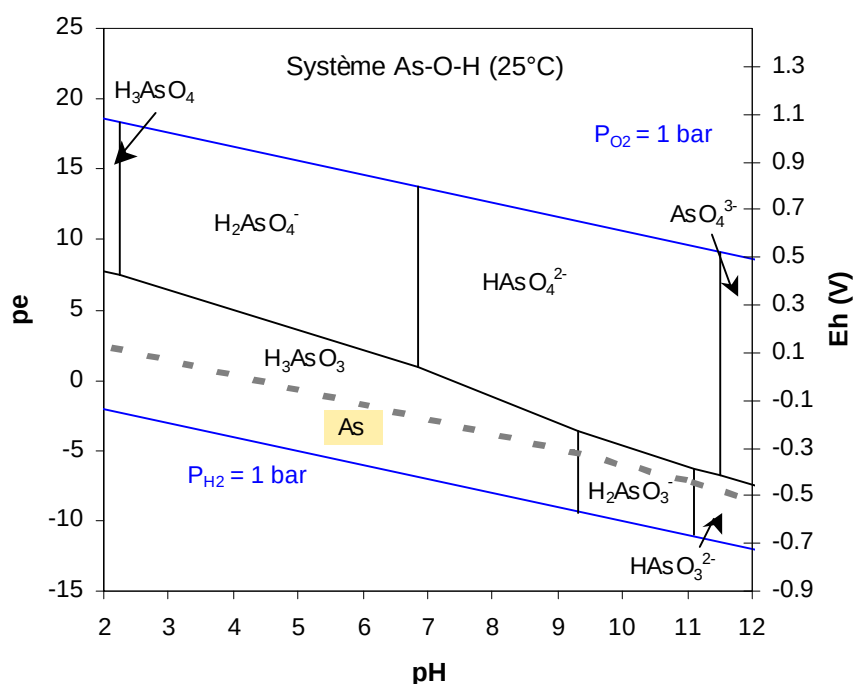


Figure II.11 : Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces d'As dans la solution aqueuse du sol. Le domaine de précipitation d'As est délimité pour une activité : $(\text{As}) = 10^{-6}$.

Sous des conditions oxydantes, H_2AsO_4^- est l'espèce dominante pour des pH relativement bas, tandis qu'à des pH supérieures à 6,9, HAsO_4^{2-} devient dominant. Les formes H_3AsO_4 et AsO_4^{3-} sont présents pour des pH extrêmes (acide et basique respectivement, non rencontrées dans les sols). Sous des conditions réductrices, pour des pH inférieures à 9,2 ; l'espèce non chargée H_3AsO_3 prédomine.

Il existe des formes organiques de l'As(V). Les plus fréquentes sont des espèces méthylées comme l'acide méthylarsonique (MMAA) : $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ ou l'acide diméthylarsénique (DMMA ou acide cacodylique) : $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$. Les réactions de biométhylation dépendent à la fois des espèces d'arsenic et des micro-organismes présents dans le milieu [Maeda, 1994]. Elles sont encore peu connues, mais il est généralement admis que les complexes organoarsénicaux ne constituent qu'une fraction mineure de l'As totale dissous dans la solution des sols fortement pollués.

II.2.1.2 - Spéciation des CCA dans les phases solides du sol

L'accumulation des espèces chimiques par la phase solide du sol est souvent qualifiée d'adsorption, processus qui prend place à l'interphase solution / solide. Alternativement, l'accumulation dans la phase solide peut être le résultat de réactions de précipitation, c'est à dire de la formation à part entière de nouveaux matériaux en phase solide.

Quand les données ne permettent pas de trancher entre les deux types de mécanisme (adsorption ou précipitation) nous emploierons le terme de fixation.

Si la nature de l'association des espèces chimiques avec la phase solide du sol est d'une importance particulière lorsqu'il s'agit d'expliquer les interactions avec les espèces chimiques en solution, il est relativement difficile de dresser un bilan des différentes études menées sur l'adsorption du fait de la diversité des conditions et des procédures expérimentales mises en oeuvre.

Nous tenterons néanmoins de synthétiser ici les informations traitant du sujet de l'adsorption des 3 éléments Cr, Cu et As.

a - Chrome

- Phase minérales de Cr(III) et de coprécipités de Fe(III)-Cr(III)

Les formes précipités du Cr(III) les plus stables sont la chromite (FeCr_2O_4) et l'oxyde chromique ou eskolaite (Cr_2O_3) [Chrostowski et al., 1991].

Les phases solides du Cr(III) les plus probables de précipiter dans les sols sont le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (précipitation/dissolution rapide, très faible solubilité) et des coprécipités de Cr(III) et Fe(III) [Sass & Rai, 1987]. Pour d'autres auteurs, les hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et oxydes Cr_2O_3 sont les deux principaux minéraux de Cr(III) dans l'environnement et ils sont très peu solubles [Sheehan et al., 1991] (fig. II.12).

L'oxyde de Cr, Cr_2O_3 est un contrôle possible de la solubilité pour des $\text{pe} + \text{pH} < 16$ [Deltombe et al. 1966] [Rai et al., 1984] tandis que la précipitation directe de la chromite FeCr_2O_4 est peu probable dans les systèmes naturels à basses températures [Hem, 1977].

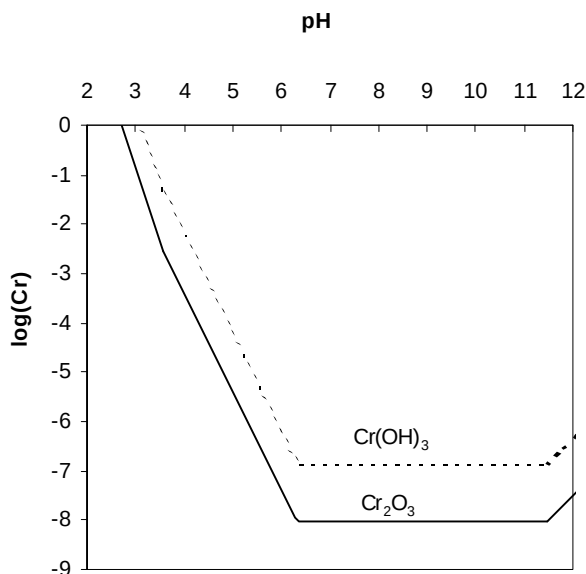


Figure II.12 : Diagramme d'existence de précipités de Cr(III) en fonction du pH.

Sass et Rai ont étudié dans le détail la solubilité de la solution solide amorphe $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ [Sass & Rai, 1987]. Ce solide se forme en quelques jours et abaisse la concentration en Cr dans la solution aqueuse de plusieurs ordres en comparaison avec le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pur. Entre pH 2 et 6, les espèces reconnues en solution aqueuse sont $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. L'activité de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ décroît lorsque x décroît.

Dans des conditions naturelles typiques, la fraction molaire (x) du Cr est faible (autour de 1 %).

Notons que le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ reste non cristallin même à de très hauts pH tandis que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cristallise en goethite aux pH élevés. En présence de Cr, la solution solide $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ ne cristallise pas en goethite, en raison de la non-réactivité des complexes de surface de Cr(III) [Amonette & Rai, 1990]. Fe(III) et Cr(III) forment alors des coprecipités dans des conditions acides [Stollenwerk & Grove, 1985] et probablement $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans des conditions neutres ou alcalines à cause de la très faible solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [Rai et al., 1988].

- Phases minérales de Cr(VI) et de coprecipitées associées

Du fait de sa forte solubilité en solution aqueuse, l'oxyde CrO_3 ne contrôle pas la solubilité du Cr(VI) sous des conditions typiques du sol [James & Bartlett, 1983] [Rai et al., 1984].

Un coprecipité du Cr(VI) avec un excès d'Al peut exister à un pH allant de 4-5 jusqu'à 8-9 [James & Bartlett, 1983].

Baron et Palmer [Baron & Palmer, 1996] ont identifié en condition acide sur un site de chromage pollué au Cr(VI), d'une part $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ sous forme de petits cristaux (2-5 μm) dispersés dans la matrice du sol (fig.II.13). Un autre composé, $\text{KFe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ forme des encroûtements de cristaux plus larges (10-50 μm) dans les fissures du sol.

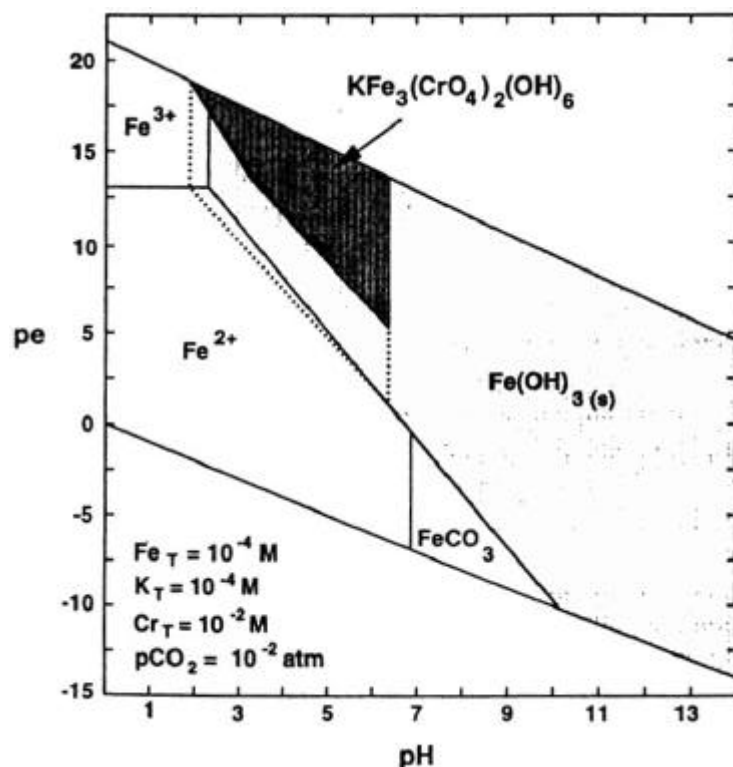


Figure II.13 : Diagramme Eh-pH de prédominance pour le système K-Fe-Cr-C-H₂O. Les lignes pointillées délimitent le domaine plus étendu de $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ lorsque le Fe(II) est considéré comme le seul réducteur du Cr(VI) [Baron & Palmer, 1996].

Dans des environnements riches en Ca, Pb ou Ba, des minéraux hydratés $\text{XCrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ peuvent maintenir des basses concentrations en CrO_4^{2-} [James & Bartlett, 1983] [Rai et al., 1984].

- Formes adsorbées du Cr(III)

Le Cr(III) est adsorbé rapidement, fortement et spécifiquement par les oxydes de Fe, Al et Mn, et les minéraux argileux [Schroeder & Lee, 1975] [Korte et al., 1976] [Bartlett & Kimble, 1976].

L'adsorption du Cr(III) augmente avec le pH [Griffin et al., 1977] [Rai et al. 1984] et la teneur en M.O (acides fulviques) des sols [Paya Perz et al., 1988] et diminue en présence d'autres cations métalliques et de ligands organiques dissous. Ceci est bien en accord avec les espèces cationiques du Cr(III).

Une étude de Wehrli et al. a montré que sur un oxyde d'Al ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cinétique d'adsorption se fait en deux phases : une rapide et une lente [Wehrli et al., 1990]. La phase lente est caractérisée par une dépendance au pH de l'adsorption de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$. La vitesse d'adsorption ($3,1 \cdot 10^{-3}$ M de ligands de surface OH) est $k = 1,75 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (A pH 4, cela correspond à une durée de demi-vie de 110 h pour $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$).

- Formes adsorbées du Cr(VI)

Le Cr(VI) peut être adsorbé par des oxydes de Mn, Al et Fe et des minéraux argileux [MacNaughton, 1975] [Griffin et al., 1977] [Stollenwerk & Grove, 1985] [Music et al., 1986] [Rai et al. 1988] [Zachara et al., 1987] [Griffin et al., 1977].

Les phosphates et chromates peuvent être adsorbés de manière similaire [James & Bartlett, 1983]. Le bichromate peut être bien fixé comme H_2PO_4^- ou rester soluble comme HCO_3^- , Cl^- ou NO_3^- . Les mécanismes de fixation du Cr(VI) sont moins bien connus que pour PO_4^{2-} .

L'augmentation de pH diminue l'adsorption du Cr(VI) car il y a moins de charges de surface positives et la vitesse de réduction en Cr(III) est plus faible [James & Bartlett, 1983]. Pour des pH basiques, le Cr(VI) est très peu retenu [Amacher et al., 1988].

b - Cuivre

- Phases minérales de Cu(II)

L'oxyde CuO et l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ peuvent d'autant mieux précipiter quand le pH augmente et les concentrations en Cu(II) dans la solution aqueuse peuvent devenir très faibles (fig. II.14).

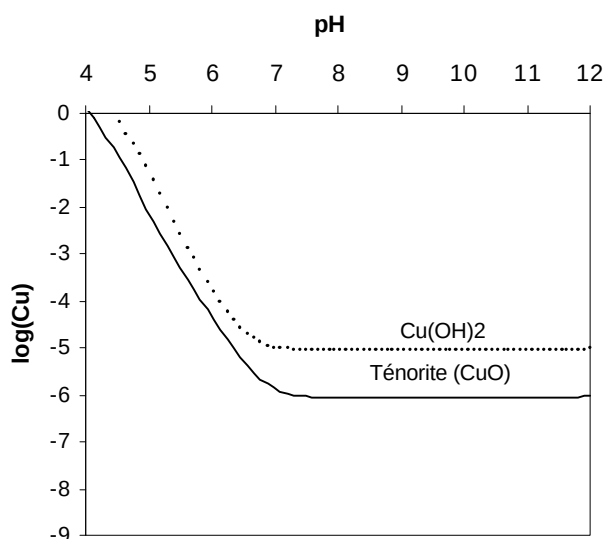


Figure II. 14 : Domaine d'existence de précipités du Cu(II) en fonction du pH.

Dans des systèmes en équilibre avec les gaz de l'atmosphère du sol, et particulièrement en fonction des pressions partielles de CO_2 , la solubilité de Cu peut être contrôlée par la Malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) [McBride, 1981] qui devient plus stable que la Ténorite lorsque la pression partielle de CO_2 dépasse 0.1 atm.

Il peut exister aussi des phénomènes de substitution entre Cu^{2+} et des cations divalents de taille et d'électronégativité similaires. La taille du cation Cu^{2+} est de 0,73 Å, ce qui est relativement proche du Mg^{2+} (0,72 Å) et du Fe^{2+} (0,78 Å). Le Cu peut donc coprécipiter avec

des carbonates tels que la dolomite ou des oxydes de Fe. Des substitutions isomorphes existent aussi dans les argiles.

- Formes adsorbées

Le Cu peut être adsorbé principalement sur la matière organique et les oxydes de Fe et Mn [McLaren & Crawford, 1973] (fig II.15). Les argiles, telles que la montmorillonite, semblent moins efficace pour l'adsorption du Cu. L'adsorption est plutôt spécifique et il existe peu d'échange cationique entre le Cu et les cations majeurs de la solution du sol.

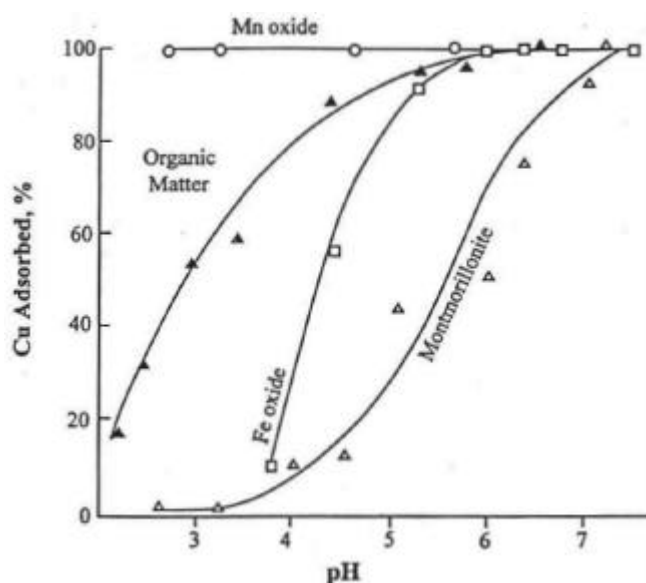


Figure II.15 : Adsorption du Cu par des constituants du sol en fonction du pH (1 g d'échantillon équilibré avec 200 ml d'une solution aqueuse à 5 mg/l de Cu et 0,05 M de CaCl₂). (Modifié à partir de McLaren & Crawford, 1973b).

c - Arsenic

- Phases minérales

Les minéraux arsenicaux peuvent être classés en plusieurs catégories parmi lesquelles :

- Les minéraux soufrés : orpiment (As_2S_3), réalgar (AsS) ...
- Les oxydes : arsenolite (As_2O_3)
- Les arsenites : mispickel (FeAsS)
- Les arsénates : pharmacolite (CaHAsO_4)

Du fait de leur forte solubilité, les composés précipités d'As(V) sont peu présents dans les sols. Dans les sols de surface, l'As serait fixé à la phase solide par adsorption et sous forme de précipités de surface.

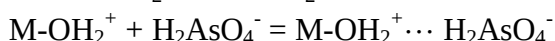
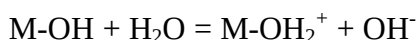
- Formes adsorbées

L'adsorption de l'As(V) sur les oxydes de Fe tels que la goethite ou les oxydes de Fe hydratés a lieu via un mécanisme d'échange de ligands (adsorption spécifique) avec les ions hydroxyles de surface.

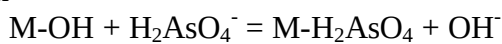
L'adsorption sur les hydroxydes d'Al amorphes [Anderson et al., 1975] et celle de l'As(III) sur les hydroxydes de Fe amorphes [Pierce & Moore, 1980] engendrent une variation du point de charge nulle des solides attestant de l'adsorption spécifique de l'As dans les deux états d'oxydation.

La capacité des dioxydes de Mn à adsorber l'As semble être liée à la surface spécifique et au point de charge nulle de ces oxydes. Par exemple, le pH du point de charge nulle de la birnessite (δ -MnO₂) étant relativement faible ($\text{pH}_{\text{pcn}} = 2$), l'adsorption de l'As, présent sous des formes anioniques ou neutres ne sera pas possible du fait de la répulsion ou de la non attraction entre charges négatives ou neutre [Oscarson et al., 1981].

Les mécanismes de réaction de surface de l'As (V) sur les oxydes de Fe, Al et Mn peuvent être formalisés de la manière suivante (Hingston et al., 1974) :



ou bien



Ces mécanismes semblent être satisfaisants dans une fourchette de pH de 2 à 7.

Les argiles alumino-silicatées contribuent à l'adsorption des arsénates par des réactions de surface. La montmorillonite serait un meilleur adsorbant que la kaolinite du fait de leur différence de surface spécifique et de leur capacité d'échange cationique [Frost & Griffin, 1977].

Le maximum d'adsorption d'As(V) sur la calcite est plus élevé que les maxima d'adsorption pour la montmorillonite et la kaolinite [Goldberg & Glaubig, 1988]. En outre, une corrélation significative entre l'As adsorbé et la teneur en carbonates de Ca de sédiments a été mise en évidence [Brannon & Patrick, 1987]. Néanmoins, il est possible que l'adsorption soit liée au recouvrement des carbonates par des oxydes de Fe et d'Al hydratés. Par ailleurs, puisque l'arsénate de Ca est plus soluble que les arsénates de Fe et d'Al, le rôle de Ca dans la fixation de l'As est moins prononcé que celui du Fe ou de l'Al.

L'hypothèse que la matière organique solide joue un rôle non négligeable dans la rétention des substances arsenicales a été émise lors d'une étude de profils verticaux de concentration en As de sols pollués aux CCA [Lund & Fobian, 1991].

II.2.1.3 - Spéciation dans les formulations de traitement CCA

Des compositions « simplifiées » de formulations ont été données au chapitre I où les CCA sont exprimés sous formes d'oxydes ou de sels solides. Sur les sites de traitement du bois, le conditionnement et le stockage de ces produits se fait dans des bidons sous forme de pâte ou de solutions aqueuses concentrées. Les espèces des CCA sont choisies pour être fortement solubles en solution aqueuse acide dans les conditions normales (20°C, aérobie).

Les trois espèces solides contenant le Cr(VI), $\text{CrO}_{3(s)}$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(s)}$, se dissocient en espèces d'anions chromates CrO_4^{2-} . Les ions chromates CrO_4^{2-} se protonent en fonction du pH imposé par la solution aqueuse en HCrO_4^- et H_2CrO_4 . Néanmoins, la dernière espèce n'est pas rencontrée de manière significative dans les conditions de pH considérées par cette étude.

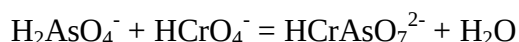
Pour des concentrations relativement élevées en chromate, il y a formation de dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Certains auteurs [Dahlgren & Hartford, 1972] ont mesuré la présence d'ions Cr^{3+} en quantité minoritaire (quelques pourcents) dans des solutions diluées de formulations commerciales.

Les deux espèces solides contenant le Cu(II), $\text{CuO}_{(s)}$ et $\text{CuSO}_{4(s)}$, se dissocient en cations Cu^{2+} . Ce cation n'est fortement soluble qu'en solution acide.

L'espèce solide plus ou moins hydratée contenant l'As(V), As_2O_5 ou $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se dissocie en espèce d'anions arsenates AsO_4^{3-} . Comme pour les chromates, les ions arsenates AsO_4^{3-} se protonent en fonction du pH imposé par la solution aqueuse en HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- et H_3AsO_4 .

De la même manière que des anions tels que HCrPO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{CrPO}_4^-$ peuvent exister en solution, des composés analogues tels que HCrAsO_7^{2-} , $\text{H}_2\text{CrAsO}_7^-$ peuvent être pris en compte selon la réaction [Dahlgren & Hartford, 1972] :



L'acide ainsi produit est plus facilement dissociable. Néanmoins nous n'avons pas trouvé la constante d'équilibre de la réaction ci-dessus.

Une formulation commerciale (« Celcure type C6099 » de la marque Rentokil) couramment utilisée depuis une dizaine d'année est choisie de manière à réaliser des simulations de spéciation et de les confronter à des mesures. Lors de l'utilisation pour l'imprégnation du bois, cette solution est diluée à 3 – 4 % en masse.

Nous avons donc mesuré le pH, le Eh et la conductivité (Cond.) d'une solution diluée à 3 %, laissée à l'air libre sans agitation sous une température de 21°C (tab. II.3).

Tableau II.3 : Caractérisation de la solution CCA diluée à 3% à partir de la formulation concentrée Celcure type C6099

Oxydes initiaux	Concentrations (mmol/l)	Mesures électrochimiques
CrO ₃	Cr : 144	PH = 1,5
CuO	Cu : 67	Eh ≈ 1,0 V
As ₂ O ₅	As : 102	Cond. = 11.3 mS/cm

Pour une première simulation CHESS (SimuChess1), les CCA sont rentrés sous forme de « CrO3 », « tenorite » (CuO) et « As2O5 » avec les concentrations du tableau II.3. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Spéciation des CCA de SimuChess1					
pH = 1,59		Eh = NC		I = 0,29	
Cr	mmol/l	Cu	mmol/l	As	mmol/l
Cr ₂ O ₇ ²⁻	57	Cu ²⁺	67	H ₃ AsO ₄	77
HCrO ₄ ⁻	30	Cu(OH) ⁺	5,4 10 ⁻⁵	H ₂ AsO ₄ ⁻	25
H ₂ CrO ₄	2,5 10 ⁻²			HAsO ₄ ²⁻	4,3 10 ⁻⁴
CrO ₄ ²⁻	9,5 10 ⁻⁴			AsO ₄ ³⁻	1,9 10 ⁻¹³

Au total, le logiciel prend en compte 10 espèces de CCA dont 5 prédominent. Notons le caractère anionique ou neutre pour les espèces dominantes de Cr et As et cationique pour le Cu.

Le potentiel redox n'est pas donné car toutes les espèces ont un degré d'oxydation relativement fort qui ne leur permettent pas de réagir ensemble dans le domaine de stabilité de l'eau. (Le script de sortie du logiciel CHESS indique : "There's no species which actually triggers the redox"). La charge ionique est calculée à 169 meq/l ce qui est en accord avec la conductivité mesurée qui fournit une estimation calculée selon la relation (11,3 x 1000 / 100) de 113 meq/l.

Le Cr³⁺ n'apparaît pas lors de cette première simulation. Pour faire apparaître des espèces réduites, il faut ajouter des espèces réductrices. Les seules réellement envisageables dans notre système sont celles contenues dans l'atmosphère qui peuvent se dissoudre dans la solution. En introduisant, en plus des CCA, le N₂, O₂ et CO₂ aux fugacités de 0,78, 0,21 et 0,00033 respectivement, nous obtenons, d'après la modélisation CHESS, un ensemble d'espèces beaucoup plus important. En regardant de près, la quantité de certaines de ces espèces apparaissent disproportionnée par rapport aux observations réalistes. Les espèces les plus aberrantes sont le NO₃⁻ à 0,23 mol/l et le CrO₂ solide à 0,108 mol/l soit 9 g/l. En ce qui concerne le NO₃⁻, cette espèce provient de l'oxydation du N₂ gazeux dissout dans l'eau. En considérant le système relativement simple eau-atmosphère, la simulation de l'équilibre thermodynamique donne une concentration en NO₃⁻ de 0,116 mol/l et un pH de 1,05 ; ce qui est irréaliste. En fait, si tout le N₂ de l'atmosphère était oxydé en nitrate, l'atmosphère serait fortement appauvrie en oxygène et la production de protons acidifierait l'eau des océans à un pH d'environ 1,7 sans considérer les réactions avec les minéraux tampons. Heureusement la

thermodynamique des équilibres ne s'applique pas dans ce cas. En empêchant la formation de l'espèce NO_3^- , le modèle donne alors un pH de 5,63 en adéquation avec la chimie des carbonates en équilibre avec le CO_2 de l'atmosphère.

Il est reconnu que ces aberrations peuvent être dues à la non prise en considération de la cinétique des réactions qui peut être très lente, spécialement pour les réactions redox. Pour le CrO_2 , aucun précipité n'est visible dans la solution diluée. De plus, le Cr de cette espèce est sous le degré d'oxydation +IV quasiment jamais rencontré dans les conditions de l'étude.

Nous avons testé (SimuChess2) le même système CCA-atm que précédemment en empêchant la formation du CrO_2 et NO_3^- et nous obtenons les résultats du tableau II.5.

Tableau II.5 : Concentration des espèces de CCA de SimuChess2								
pH = 1,69			Eh = 1,12			I = 0,30		
Cr	mmol/l	(%/tot)	Cu	mmol/l	(%/tot)	As	mmol/l	(%/tot)
Cr ₂ O ₇ ²⁻	56	(78)	Cu ²⁺	67	(100)	H ₃ AsO ₄	72	(78)
HCrO ₄ ⁻	28	(20)				H ₂ AsO ₄ ⁻	20	(22)
Cr ³⁺	3	(2)						

La spéciation d'une simple formulation de CCA diluée en contact avec l'atmosphère fait apparaître, d'après le modèle CHESS et quelques corrections de « bon sens », 32 espèces dont 24 espèces de CCA (12 de Cr, 5 de Cu et 7 d'As) avec 7 espèces majoritaires. Dans cette simulation, l'espèce Cr^{3+} , signalée précédemment par Dahlgren et Hardford est bien présente.

Le pH s'est un peu plus éloigné de la valeur mesurée et une des raisons peut être la force ionique relativement importante (0,3) qui rend les hypothèses du modèle moins valides (Equation de truncated-davies < 0,3). Le Eh est lui aussi un peu différent de la valeur mesurée qui reste relativement imprécise. La charge ionique calculée à 160 meq/l se rapproche un peu plus de celle estimée avec la conductivité.

II.2.2 - Réactions de transformation des espèces de CCA

II.2.2.1 - Transformation des CCA dans le bois traité

Comme nous l'avons abordé au chapitre I, les CCA réagissent avec le bois lors des phases d'imprégnation et de séchage. Nous rapporterons ici un certain nombre d'espèces de CCA formées et transformées tout au long du processus d'imprégnation et de fixation avec le bois.

Le bois est un composé chimiquement complexe. La plus grande partie des substances le composant est constituée par des hauts polymères. Ces composés chimiques sont organisés spatialement dans l'arbre. Les parties du bois qui sont imprégnées de produits de traitement sont l'aubier et le bois de cœur.

Dans ces deux parties, les composants peuvent être classés suivant leur proportion dans l'ordre suivant :

- La cellulose (40 - 45%) (fig. II.16)
- Les hémicelluloses (20 – 30 %) incluent principalement :
 - * Dans l'aubier : Des galactoglucomannans (environ 20 %), de l'arabinoglucoronoxylan (5 – 10 %), et de l'arabinogalactan,
 - * Dans le bois de cœur : Du glucoronoxylan (15 – 30 %), et du glucomannan (2 - 5 %)
 - * Dans les deux parties : De l'amidon (amylose et amylopectine) et des substances pectiques (acide D-galactosyluronic, D-galactose, L-arabinose, L-rhamnose)
- Les substances phénoliques (20 à 30 %) incluant la lignine (26 – 32 % dans l'aubier et 20–25 % dans le bois de cœur), les tanins, les substances colorées,...
- Les extractibles incluent les terpénoides et les stéroïdes, les graisses, les résines, les constituants phénoliques et les constituants minéraux : (0,5 % dans les bois croissant dans les pays à climat tempéré, pouvant atteindre 5 % dans les bois tropicaux et les constituants mineurs : alcaloïdes, aldéhydes, acides dicarboxyliques sous la forme de leurs sels de calcium.

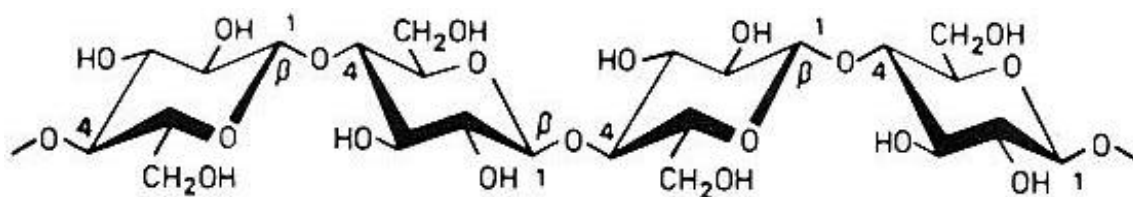


Figure II.16 : Structure de la cellulose composée d'une chaîne de β -D-glucopyranose.

Le bois de cœur présente en général une coloration beaucoup plus foncée que celle de l'aubier, en raison du dépôt de composés organiques résineux dans les parois et les cavités cellulaires. La présence de ces composés rend l'imprégnation de liquide plus difficile que dans l'aubier.

Cette imprégnation du bois par des réactifs chimiques se déroule selon deux mécanismes distincts [Stone & Forderreuther, 1956] :

- Pénétration des solutions dans les vides du bois
- Diffusion des réactifs dissous

Une série d'études détaillées propose, sur des bases théoriques et expérimentales, des mécanismes de fixation des espèces de CCA [Dahlgren et al., 1972 I, II, III] [Dahlgren, 1974-IV, 1975a-b]. Les expériences ont été réalisées avec de la sciure de différentes essences de bois imprégnées par diverses formulations de CCA. Les auteurs admettent que les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes que dans la réalité mais supposent que les résultats restent similaires. Les étapes de fixation sont présentées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Diagramme schématique de la fixation et de la spéciation des CCA dans les bois (adapté d'après Dahlgren et Hardford [Dahlgren & Hartford, 1972 III])

Phase initiale de fixation rapide	Fixation par précipitation, temps →				Phase de conversion
	Phase principale de fixation par précipitation				
	Périodes de cinétique de fixation du Cr				
	c1	c2	c3	c4	
Echange ionique avec H ⁺ et adsorption de l'acide chromique	1 ^{er} type de réaction du Cr(VI) avec le bois	2 ^{ème} type de réaction du Cr(VI) avec le bois ou produits d'oxydation intermédiaires			Les réactions sont décrites sous le tableau
	Relargage des H ⁺ et de l'acide chromique à partir du bois			Cr ₄ (OH) ₁₀ CrO ₄ [Cr(OH) ₂] ₂ CrO ₄	
		<i>Lixiviation du Cu ?</i>			Espèces finales fixées : Cu fixé au bois par échange ionique CrAsO ₄ Cu(OH)CuAsO ₄ Cr(OH) ₃
	Fixation de Cr(CrO ₄) ₃ ³⁻ sur le bois				
Fixation par échange ionique du Cu jusqu'à saturation		<i>Cu-chromate alcalins ?</i>			
	H _m Cu _n Cr _(3-2n-m/3) AsO ₄ → CrAsO ₄				
	H _m Cu _(3-m/3) AsO ₄ → Cu ₃ (AsO ₄) ₂		Cu ₂ OHAsO ₄		
Augmentation rapide du pH	Augmentation progressive du pH jusqu'à un maximum par consommation des H ⁺ par la réduction des chromates				Fluctuations du pH
- c = Cinétique de la fixation du Cr avec c1 > c2 > c3 < c4 - En italique : Peut se produire en fonction de l'essence du bois, de la formulation CCA (présence ou non de Na ou K), des concentrations et de la température - La composition des précipités temporaires d'acides d'arsenates évolue vers des arsenates tertiaires durant le déroulement des réactions - La période c1 ne se produit pas toujours ou est tellement rapide qu'elle n'est pas détectée - A la fin de la période c2, la fixation des chromates sur le bois a cessée et au début de la période c3 les chromates chromiques basiques précipitent - A la limite des périodes, les pH sont fonction des formulations de CCA - Durant la dernière période (espèces finales) : Réaction de libération d'H⁺ : Arsenates de Cu acides et tertiaire → Arsenate de Cu basique et Arsenate de CrCu acide → Arsenate de Cr tertiaire et arsenate de Cu basique Réactions de consommation d'H⁺ : Chromates → Cr(OH)₃ Tout le Cr est précipité à la fin de la période principale de fixation puis dissolution très lente des précipités.					

Les réactions chimiques et la fixation des CCA dans le bois se déroulent en trois principales phases successives :

- Lors de la phase initiale, considérée comme instantanée, seules des réactions d'échanges ioniques et d'adsorption ont lieu. Le Cr est fixé sur le bois (cellulose) sous forme d'un complexe de $[Cr(CrO_4)_3]^{3-}$ avec une faible solubilité. Des réactions avec les sites ampholytiques dans la structure du bois sont aussi à prendre en compte. Le cuivre (Cu^{2+}) est fixé par échange cationique jusqu'à la saturation des sites de fixation du bois.
- La seconde phase dite principale (d'une durée de plusieurs heures à plusieurs jours) est gouvernée par la réduction-précipitation du Cr(VI) en Cr(III) par les agents réducteurs du bois (groupes réducteurs de la cellulose et de la lignine insolubles et par des sucres réducteurs et des acides aminés solubles, ...). Cette réaction contrôle les autres réactions de fixation par précipitation présentée dans le tableau II.6. Les

produits d'oxydation du bois sont des acides formique, acétique, oxalique, la formaldehyde et l'acroleine. Ces composés et plus particulièrement l'acide oxalique peuvent réagir avec le Cr^{3+} et le Cu^{2+} pour donner des complexes solubles dans l'eau. Les auteurs notent le fait que si, durant cette phase le bois est exposé aux pluies, alors des quantités non négligeables de CCA peuvent être lixiviées (sans préciser quelles espèces).

-La dernière phase de conversion est très lente (plusieurs mois). Elle conduit à des espèces suffisamment insolubles pour ne pas se disperser trop rapidement dans l'environnement mais suffisamment solubles pour agir contre les décomposeurs du bois.

II.2.2.2 - Transformation des CCA dans les sols

a - Réduction du Cr(VI) en Cr(III)

Pour des pH allant de 5 à 8, le Eh auquel le Cr(VI) est converti en Cr(III) est proche de celui des environnements aqueux en contact avec l'air [Huffman, 1973]. Au pH 7, dans un sol bien aéré, les concentrations en CrO_4^{2-} peuvent être égales aux concentrations en $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$.

La réduction en Cr(III) est possible même si le Cr(VI) est coprécipité avec des hydroxydes métalliques [Plotnikov et al., 1967]. Les conditions Eh-pH de la plupart des sols arables favorisent la réduction du Cr(VI) en Cr(III) [Frissel et al., 1975].

Les principaux réducteurs du Cr(VI) dans les sols de surface sont la matière organique en condition aérobie et le Fe(II) ou les sulfures en condition anaérobie [James & Bartlett, 1983] [Chrostowski et al., 1991]. La vitesse à laquelle le Cr(VI) soluble se transforme en Cr(III) est plus lente dans les sols alcalins [James & Bartlett, 1983] [Prokish et al., 1997]. Le Cr(III) obtenu par réduction semble plus fortement fixé, probablement retenu par le demi-couple redox oxydé. L'orthophosphate augmente la réduction du Cr(VI) car il peut empêcher l'adsorption de ce dernier et le rend ainsi plus apte à être réduit [Bartlett R.J. & Kimble J.M. (1976 - II)].

La réduction du Cr(VI) par la matière organique (M.O.), à des pH de 4-8, est un processus lent (de l'ordre des jours pour des concentrations μM) [Johnson & Xyla, 1991].

Le Fe(II) présent dans l'hématite et la biotite réduit le Cr(VI) seulement en solution aqueuse et la vitesse de la réaction de réduction est dépendante de la vitesse de dissolution. Pour les minéraux composés de Fe(II) tels que $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeS ou FeS_2 (présents dans les systèmes aérés), la réaction de réduction peut se faire à l'interface solide/liquide. [Fendorf, 1995]. Le Cr(VI) est réduit par des réactions de l'ordre de la seconde avec le Fe(II) et de plusieurs heures à plusieurs jours en présence d'oxydes contenant du Fe(II) et de minéraux silicatés [Rai et al., 1989]. La réduction du Cr(VI) par les oxydes de Fe(II) dépend des conditions redox du milieu et il est difficile d'appliquer les résultats expérimentaux aux conditions naturelles.

Les sulfures solubles provenant de la décomposition de la M.O. ou de la réduction des sulfates peuvent réduire le Cr(VI) [Schroeder & Lee, 1975].

b - Oxydation du Cr(III) en Cr(VI)

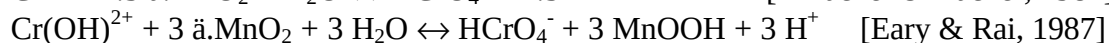
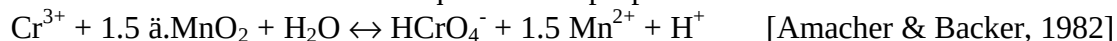
Les deux oxydants potentiels du Cr(III) reconnus dans les sols sont l'O₂ dissout dans l'eau et les oxydes de Mn. Néanmoins l'oxydation par l'O₂ n'est pas significative dans les conditions chimiques du sol [Bartlett & Kimble, 1979] [Eary & Rai, 1987].

Les oxydes de Mn, présents sous forme de dépôts sur des grains ou dans des fissures ou encore en grains fins disséminés, sont les principaux responsables de l'oxydation du Cr(III) [Richard & Bourg, 1991]. La formation des oxydes de Mn se produit par oxydation du Mn(II) et la précipitation de solution super saturée en Mn(III,IV) [Hem & Lind, 1983] [Murray et al., 1985].

L'oxydation par les oxydes de Mn a fait et fait encore l'objet de nombreuses publications. Historiquement, James et Bartlett [Bartlett R.J. & Kimble J.M., 1979] ont observé la réaction avec des échantillons de sols non acides et non séchés (l'acidité et le séchage favorisent la réduction en Mn(II) des oxydes de Mn). Ils sont dans les premiers à émettre l'hypothèse la réduction du Cr(III) par des oxydes de Mn.

Le processus réactionnel est proposé en trois étapes [Schroeder & Lee, 1975] [Bartlett & James, 1979] [Rai et al., 1986] : Adsorption du Cr sur les sites de surface de MnO₂, Oxydation du Cr(III) en Cr(VI) par le Mn(IV) de surface et désorption des produits de réaction : Cr(VI) et Mn(II).

Des stœchiométries théoriques ont été proposées :



Le MnOOH se dissout ensuite en Mn²⁺. Notons que dans ce cas il y a 3 Mn(II) solubilisés pour 1 Cr(III) oxydé.

Ce mécanisme réactionnel montre que la production de Cr(VI) à partir de Cr(III) en présence de Mn et d'autant favorisée que le pH diminue.

Des techniques plus récentes d'observation par spectroscopie d'absorption de rayons X et EXAFS et la méthode de l'approche polyédrale ont fourni des modèles relativement précis sur les mécanismes de réaction [Manceau & Charlet, 1992]. Des observations directes ont été réalisées et confirment l'oxydation en 3 temps : 1-Diffusion aqueuse du Cr(III) vers les Mn(IV) disponibles dans les feuillettes des octaèdres de MnO₆, 2-Réaction d'oxydoréduction Cr(III)/Mn(IV) et 3-Relargage du Cr(VI) dans la solution.

Aux bas pH, il y a dissolution des oxy-hydroxydes de Mn (en plus de l'adsorption du Cr(VI) en milieu acide) et aux hauts pH, comme proposé précédemment, précipitation de Cr(OH)₃.

Aux fortes concentrations de Cr(III), il y a adsorption sur les oxydes de Mn sans réactions d'oxydoréduction. Il y a aussi un effet d'inhibition au bout d'un certain temps. En

effet il y a formation d'un précipité de surface $\text{Cr(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui est un puits pour le Cr(III) et forme une barrière physique entre Cr(III) et la surface du Mn

Dans une autre publication [James & Bartlett, 1983VI], il est constaté que la chélation facilite l'oxydation du Cr(III) et que l'oxydation favorise la chélation.

Les ligands organiques favorisent la mise en solution du Cr en facilitant l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) sous certaines conditions et en complexant le Cr(III) après la réduction du Cr(VI) sous d'autres conditions. Par exemple, l'acide citrique forme des complexes solubles une fois le Cr(VI) réduit en Cr(III).

La présence d'Al(III), de Fe(III) et d'autres éléments peuvent retarder et même empêcher l'oxydation du Cr(III) par précipitation de Fe(OH)_3 ou Al(OH)_3 à la surface du Mn [Amacher & Backer, 1982] [Fendorf et al., 1993].

D'un point de vue cinétique des études ont été menées. La vitesse d'oxydation, dépendant des quantités et de la taille des surfaces des oxydes de Mn [Schroeder & Lee, 1975] [Eary & Rai, 1987], est rapide au départ puis ralentie après 20-60 min sans être complète, tous les sites réactionnels de Mn(IV) n'étant pas accessible au Cr(III) [Amacher & Backer, 1982] [Rai et al., 1986].

c - Réaction rédox de l'As minéral

La formation des sulfures dans les environnements réducteurs peut s'accompagner de la réduction de l'As(V) et As(III). Néanmoins, les études expérimentales de réduction en solutions aqueuses ont montré que l'As(V) persiste en quantité considérable dans les conditions réductrices [Masscheleyn et al., 1991] [Onken & Hossner, 1996]. Par exemple, des observations ont été effectuées dans des sédiments argileux riches en matière organique dans lesquels l'As(III) aurait du être la seule forme stable d'arsenic [Gupta & Chen, 1978]. Il apparaît donc que la cinétique joue un rôle très important lors de la conversion de l'As(V) en As(III) et que seulement une partie du stock d'As puisse être réduit.

Les oxydants reconnus de l'As(III) sont les oxydes de Mn(IV) et le Fe^{3+} en solution aqueuse provenant de la dissolution des oxydes de Fe(III) [Oscarson et al., 1981].

II.2.3 - Influence de la spéciation des CCA sur leur mobilité dans les sols

Le travail de cette thèse visant à étudier la mobilité des CCA dans le sol, nous synthétisons ci-dessous les conclusions des études présentées précédemment afin d'en dégager les paramètres influant sur cette mobilité.

II.2.3.1 - Mobilité du Cr

D'après les données décrites précédemment, la mobilité du Cr est fortement dépendante de ses deux états d'oxydation. En plus des conditions redox, l'effet de la chimie

de la solution aqueuse (pH, ions concurrents et agents complexants) et l'existence de phases solides (Précipités, adsorbants) peuvent être significatifs (fig II.17).

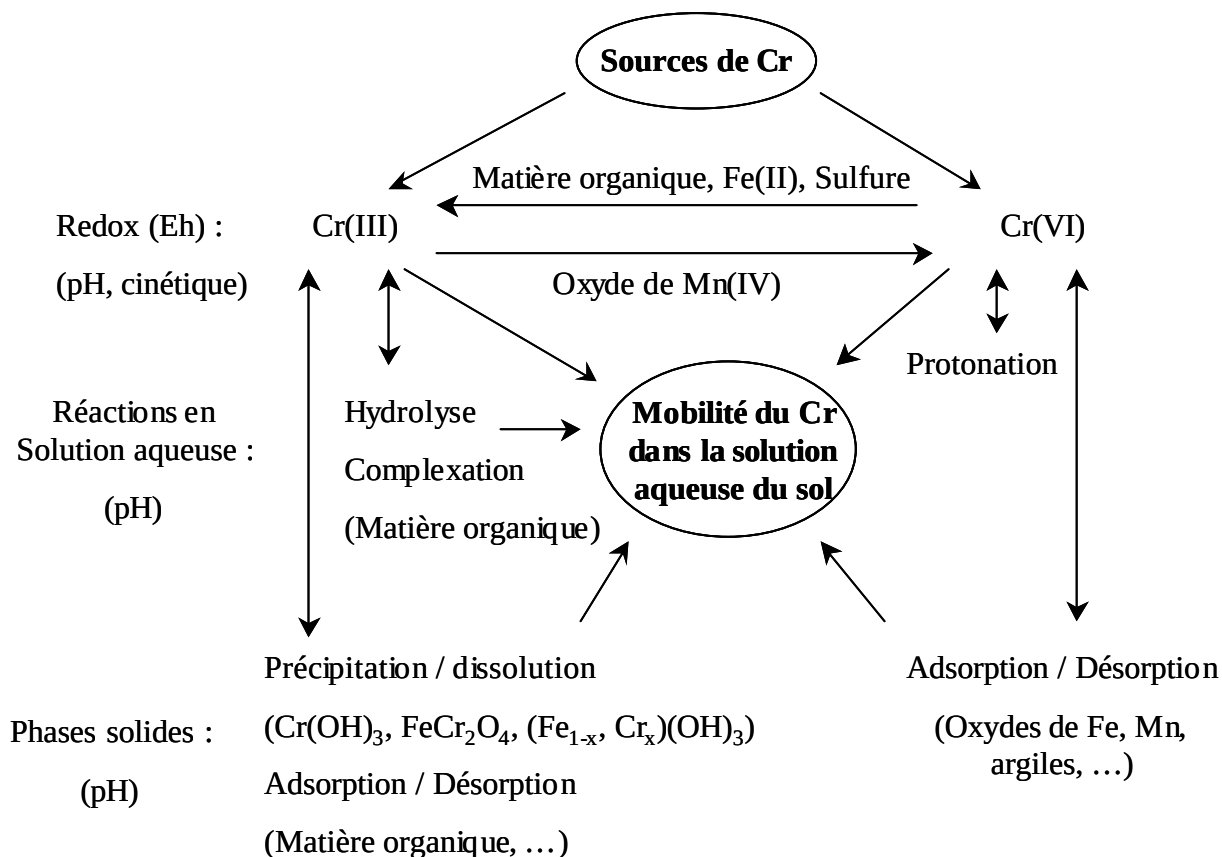


Figure II. 17 : Géochimie du Cr dans les sols.

La mobilité du Cr(III) est généralement très réduite de par des processus d'adsorption dans des gammes de pH moyennement acide à neutre et de précipitation rapide de minéraux $(\text{Cr}(\text{OH})_3, \text{FeCr}_2\text{O}_4, (\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)(\text{OH})_3, \text{etc.})$ dans des gammes de pH neutre à alcalin. Néanmoins, pour des conditions relativement acides ($\text{pH} < 5$), le Cr(III) peut dépasser $1 \mu\text{g/l}$ et migrer facilement à travers le sol. De plus, l'adsorption et la précipitation peuvent être inhibées par la complexation avec des ligands tels que la matière organique dissoute. Enfin, le Cr(III) peut être efficacement oxydé en Cr(VI) à la surface des oxydes de Mn(IV).

Deux principaux mécanismes peuvent contrôler la mobilité du Cr(VI) : La réduction de ce dernier en Cr(III) principalement par la matière organique et le Fe(II) et l'adsorption sur des oxydes de Fe et Mn et des minéraux argileux. Néanmoins, l'adsorption est peu efficace pour des pH alcalins et elle est significativement diminuée par des anions concurrents.

Les paramètres du sol retenus comme les plus influents sur la mobilité du Cr sont donc :

- Le pH et le Eh
- La matière organique
- Les oxydes de Fe et les oxydes de Mn
- Les minéraux argileux

II.2.3.2 - Mobilité du Cu

Dans des sols de surface, le Cu est sous forme de Cu(II). Sa forte adsorption avec une large variété de constituants (Matière organique, oxydes, carbonates, etc.) le rend peu soluble pour des pH supérieurs à 5. En raison de leur abondance, les oxydes de Fe constitueraient le principal rétenteur de Cu. De plus, pour des pH alcalins, le Cu précipite facilement en CuO, et sous forme de carbonates en $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Néanmoins, soulignons le rôle antinomique de la Matière organique. En effet à de faibles pH, elle aura tendance à bien fixer le Cu tandis que pour des pH alcalins, la dissolution de celle-ci permet de former des complexes très solubles de Cu (fig.II.18).

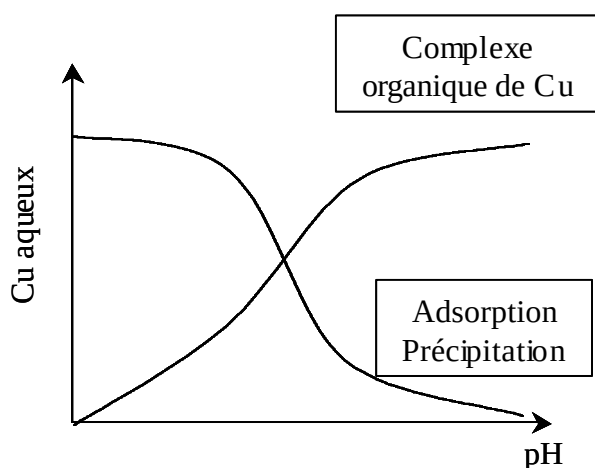


Figure II.18 : Représentation des principaux processus de solubilisation/fixation du Cu(II).

Les paramètres du sol retenus comme les plus influents sur la mobilité du Cu sont donc :

- Le pH
- La matière organique solide
- Les oxydes de Fe, Mn et (Al ?)
- Les minéraux argileux
- La matière organique en solution aqueuse

II.2.3.3 - Mobilité de l'As

Les deux degrés d'oxydation de l'As lui donnent des formes anioniques en solution aqueuse. Généralement, l'As(III) est beaucoup plus mobile que l'As(V). L'As se fixe sur une large palette de constituants à des pH acides. Les oxydes de Fe sont considérés comme réagissant de la façon la plus efficace pour cet élément. Une remarque est à faire sur les argiles : souvent la fixation sur ces minéraux atteint un maximum à des pH neutres et chute aux pH basiques et acides.

Les paramètres du sol les plus influents du sol sur la mobilité de l'As sont donc :

- Le pH et le Eh
- La matière organique
- Les oxydes de Fe, d'Al et de Mn
- Les minéraux argileux

II.3 - Spéciation expérimentale sur la physico-chimie des CCA dans les sols

Dans ce chapitre, de nouvelles données issues d'expériences, de mesures et d'observations de certains processus physico-chimiques des CCA dans les sols sont présentées. Ils permettent de confirmer, sur nos propres échantillons de sols et sur des données de la littérature traitant de pollution au CCA, les tendances de spéciation développées dans les parties précédentes.

II.3.1 - Fixation des CCA en batch

Pour cette étude, la fixation de CCA sur 2 sols et 1 constituant des sols, l'illite, est déterminée expérimentalement par réaction d'un échantillon de sol mis en suspension dans une solution aqueuse contenant une quantité connue en Cr, Cu et As et contrôlée par un certain nombre de paramètres influant sur la réaction. Après un temps de réaction approprié, les concentrations en Cr, Cu et As à l'équilibre dans la solution sont déterminées. Les quantités de Cr, Cu et As fixés sont alors calculées par différence entre les quantités initiales et finales supposées être en équilibre dans la solution. Bien que l'adsorption ne soit pas le seul mécanisme de fixation mis en jeu, nous emploierons par abus de langage le terme d'isotherme d'adsorption, et qualifierons d'isotherme le graphique reportant les quantités fixées de CCA en fonction de leurs concentrations à l'équilibre dans la solution aqueuse des batchs.

II.3.1.1 - Exemple bibliographique

Une étude de Carey [Carey, 1993] a examiné la fixation des CCA sur 4 types de sols (en fait deux horizons différents de deux sols) dans des expériences en batch. Pour cela, il a construit des isothermes d'adsorption où 2 g de sol sec, dont la fraction granulométrique est inférieure à 2 mm, sont mis en équilibre avec 20 ml de solution aqueuse. Avant l'introduction des CCA, la suspension est mise en équilibre avec du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,01 M durant 3 jours et 5 valeurs de pH sont ajustées dans une gamme allant de 3 à 7 par ajout d' HNO_3 ou de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Différentes conditions sont alors utilisées au regard de la fixation des CCA :

- Chacun des éléments Cr, Cu et As est introduit non mélangé, dans des gammes de 6 concentrations initiales (qui sont différentes suivant les sols) allant de 1 à 30 mg/l pour Cr, de 10 à 150 ou 200 mg/l pour Cu, et 1, 5 ou 10 à 30, 40 ou 50 mg/l pour l'As. Les auteurs n'expliquent pas les différences, en fonction des sols, des concentrations initiales.
- Le Cr, Cu et As sont mélangés ensemble dans deux concentrations initiales, 1,5 et 3 mg/l pour le Cr, 7,5 et 15 mg/l pour le Cu et 1 et 2 mg/l pour l'As.
- L'ajout de $\text{Na}(\text{NO}_3)$ à 0,03 M est réalisé pour étudier son influence sur la fixation de l'As introduit seul.

Après un temps de réaction fixé à 24 h, qui est considéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre, la solution aqueuse est séparée du sol par centrifugation et filtration et les CCA sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique.

Les principaux résultats et interprétations retenus sont les suivants :

- Les quantités de CCA fixés ne sont pas les mêmes suivant le sol. D'après l'auteur, ces différences sont dues aux propriétés de chaque sol : Le Cr et le Cu seraient mieux retenus pour les sols plus riches en matière organique. En effet, dans un cas le Cr serait transformé par réduction en Cr(III) (bien que la période de réaction soit relativement courte pour ce genre de réaction) et, dans l'autre, le Cu serait fortement complexé sur des sites spécifiques de la matière organique solide. Pour l'As, ce serait les plus fortes proportions d'oxydes de Fe et d'Al qui augmenteraient la fixation de cet élément. Néanmoins, pour chaque sol, l'ordre des quantités des CCA fixés sont : $\text{Cr} < \text{As} < \text{Cu}$.
- Pour Carey, le pH a une influence privilégiée sur le Cr et le Cu, la fixation du Cr diminue et celle du Cu augmente avec le pH. Cette tendance est bien expliquée par la nature ionique des espèces en solution (anionique pour Cr et cationique pour Cu) et par la variation des charges de surface en fonction du pH. La présence de précipité de Cu est aussi évoquée pour des pH supérieurs à 6. Dans le cas de l'As, l'influence du pH est beaucoup plus mitigée et l'interprétation est moins facile : Lorsqu'une tendance est observée, elle montre que plus le pH augmente, plus l'As est fixé. Dans les conditions de ces expériences, aucun précipité d'As n'est supposé se former. La fixation de cet élément (sous forme HAsO_4^{2-}) doit donc être faite par adsorption spécifique où, par analogie à la chimie du phosphate, elle est maximum pour des pH entre 7 et 11. De plus, l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme base pour réguler le pH, pourrait augmenter la fixation de l'As par une liaison schématisée du type $\text{Surface}=\text{OH}(-) - \text{Ca}(+) - \text{As}(-)$. Ce point semble être renforcé par l'ajout de $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ qui diminue la fixation de l'As en remplaçant le schéma de liaison précédent pour celui-ci : $\text{Surface}=\text{OH}(-) - \text{Na}(+) - \text{As}(-)$ où la liaison avec l'As est plus faible.
- La fixation du Cr, du Cu et de l'As, mélangés ou pris séparément, ne semble pas produire d'effets synergiques ou antagonistes. Le comportement de fixation de chaque élément et, en particulier, les affinités de chacun de ces éléments pour différents constituants apparaît ne pas être perturbé par des effets de compétition entre eux.

II.3.1.2 - Matériels et méthodes

Nous avons choisi deux sols non contaminés A1nc et B4nc et un constituant argileux du sol pour évaluer leur capacité à fixer les CCA. Les deux sols choisis sont le plus semblables possible de ceux rencontrés sur la zone A1 et B4. Le constituant minéral argileux que nous avons utilisé est une illite naturelle quasiment pure.

Les sols sont tamisés après séchage à l'air ambiant (environ 20°C) pour recueillir la fraction granulométrique inférieure à 2 mm. Ils ne subissent pas d'autre traitement avant d'être mis en suspension pour les expériences en batch.

L'illite provient des formations oligocènes du bassin du Puy en Velay (Massif Central). Elle est broyée, traitée afin d'être complètement purifiée (avec lavage à l'HCl et l' H_2O_2 dilués et rinçage à l'eau purifiée), saturée en ions Na^+ dans une solution de NaCl à 1 M puis rincée à l'eau purifiée et enfin séchée à l'air ambiant.

Les CCA sont introduits sous leur degré d'oxydation des formulations de traitement (Cr(VI), Cu(II) et As(V)) sous forme d'oxydes ou de sels (ces deux formes ont peu d'influence sur la fixation des CCA dans les sols, cf. II.3.2).

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption, les concentrations initiales en Cr, Cu et As varient de 0,1 à 250 mg/l.

Pour toutes les isothermes, le pH est fixé à $5,5 \pm 0,2$ par ajout d'HCl, HNO₃ ou NaOH dilués. Dans un autre type d'expériences, le pH est contraint dans une gamme de 2 à 9 par les mêmes bases et acides. La force ionique est fixée par NaCl à 0,005 M pour B4nc et l'illite et par Ca(NO₃)₂ à 0,001 M pour A1nc. Aucun contrôle sur l'atmosphère n'est établi et elle est considérée similaire à celle de la surface terrestre ($P_{N_2} = 0,78$, $P_{O_2} = 0,21$ et $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$).

Les sols sont mis en suspension pendant 24h dans la solution aqueuse avant l'introduction des CCA pour permettre une bonne humidification de tous les pores accessibles à l'eau et une mise à l'équilibre des électrolytes contrôlant la force ionique. Après des expériences de cinétique préliminaires, le temps de réaction a été fixé à 24 heures à une température variant de 20 à 25°C. Le mode d'agitation choisi est une agitation rotative : les batchs sont complètement retournés à une vitesse de 29 ± 2 t / min.

Le prélèvement dans la solution aqueuse se fait par filtration après centrifugation. Les concentrations des CCA sont mesurées par ICP-AES. Le mode opératoire est schématisé sur la figure II.19.

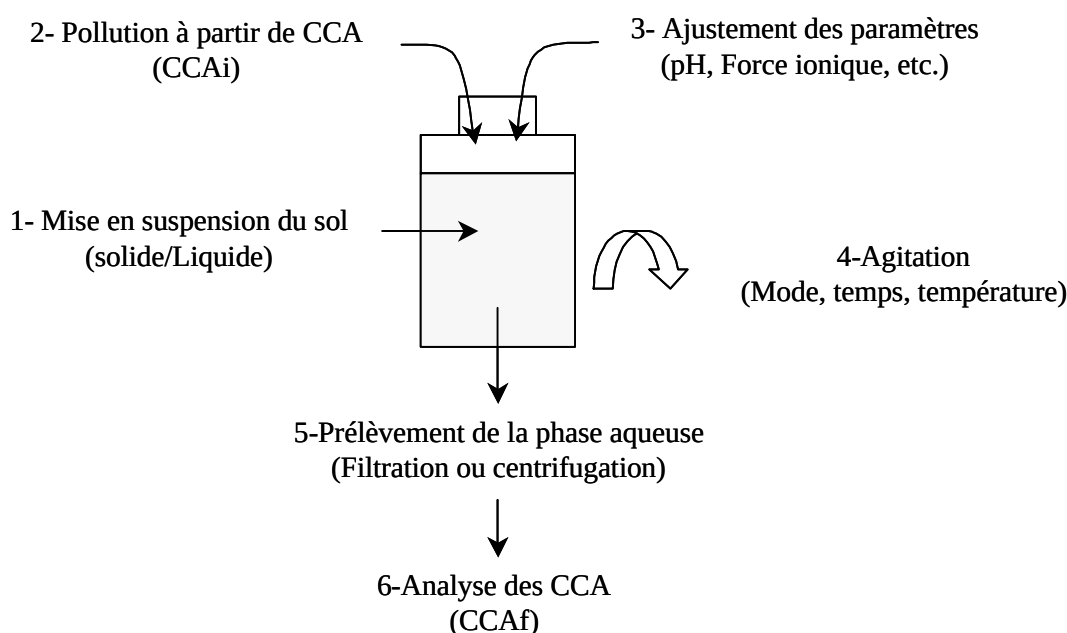


Figure II.19 : Mode opératoire des expériences en batch pour la fixation des CCA.

II.3.1.3 - Résultats et discussion

L'évaluation des quantités de CCA fixés se fait par différence entre les quantités totales en CCA initiales (CCAi) et finales (CCAf), après le temps de réaction dans la solution aqueuse et pondération par la masse sèche (séchage à 105°C) de sol mis en suspension (Msol).

Nous l'exprimons de la manière suivante :

$$x / m = (CCAi - CCAf) / Msol$$

Pour la fixation des CCA en fonction du pH, les quantités de CCA fixés sont exprimées en pourcentage (%).

Dans chaque cas, les quantités de CCA fixées suivent l'ordre : Cr < As < Cu (pour un pH de 5,5).

En fonction du pH et pour le sol B4nc, le Cu d'une part et le Cr et l'As d'autre part montrent des tendances symétriquement opposées. La fixation du Cu augmente avec le pH et semble atteindre un seuil maximum à partir d'environ pH = 6. Après cette valeur, le Cu est quasiment intégralement fixé. Après un seuil de fixation maximum d'environ 90 % pour les pH acides, les quantités d'As adsorbé diminuent fortement à partir de pH = 6. Bien que faiblement fixé, le Cr l'est un peu plus vers les pH acides.

Ce comportement peut s'expliquer par la nature des charges de surfaces, la formation de précipités et les réactions redox dépendant du pH. Dans le cas des charges de surface, pour un pH acide, les protons H⁺ ont tendance à s'accumuler sur la surface rendant celle-ci positive. Pour les pH basiques, c'est l'inverse qui se produit, les ions hydroxyles OH⁻ rendent la surface négative. D'après la spéciation du Cu (chap. II), cet élément est sous forme cationique Cu²⁺ dans la gamme des pH utilisée. Il sera donc d'autant plus attiré que la surface est chargée négativement, c'est à dire à des pH basiques. Pour l'As, les espèces chargées négativement HAsO₄²⁻ et H₂AsO₄⁻ auront tendance à s'adsorber sur des surfaces positives, donc à des pH plutôt acides.

La figure II.20 présente l'ensemble des résultats pour les deux sols A1nc et B4nc et l'illite.

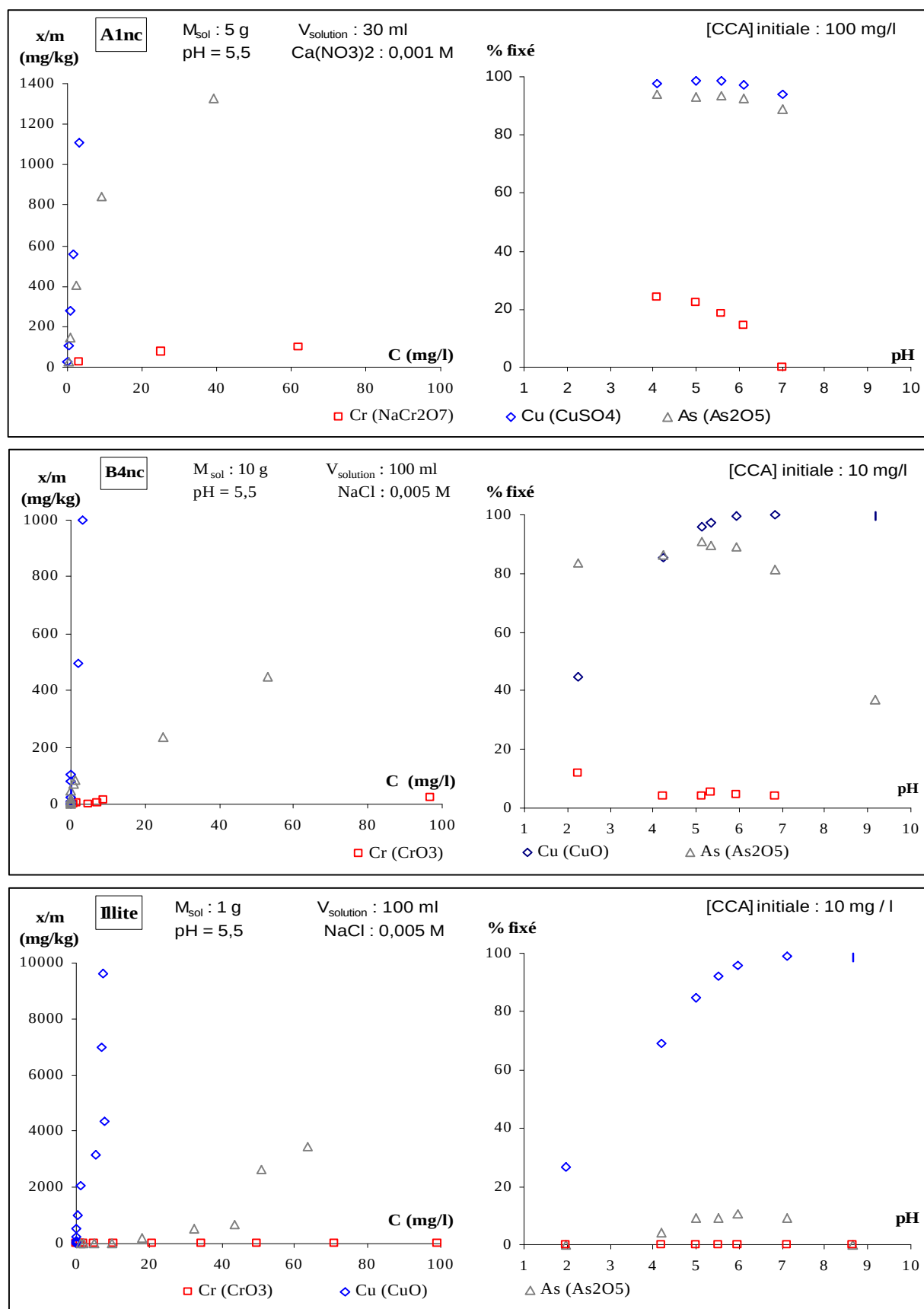


Figure II.20 : Isothermes d'adsorption (figures de gauche) et fixation des CCA en fonction du pH (figures de droite) pour les deux sols A1nc et B4nc et l'illite.

En ce qui concerne la précipitation, l'utilisation du logiciel CHESS avec la base de données Minteq permet de représenter des domaines d'existence théorique de certains précipités (fig.II.21). Les simulations sont réalisées en solution aqueuse (sans la présence de sols ni d'illite) dans les mêmes conditions que celles des expériences.

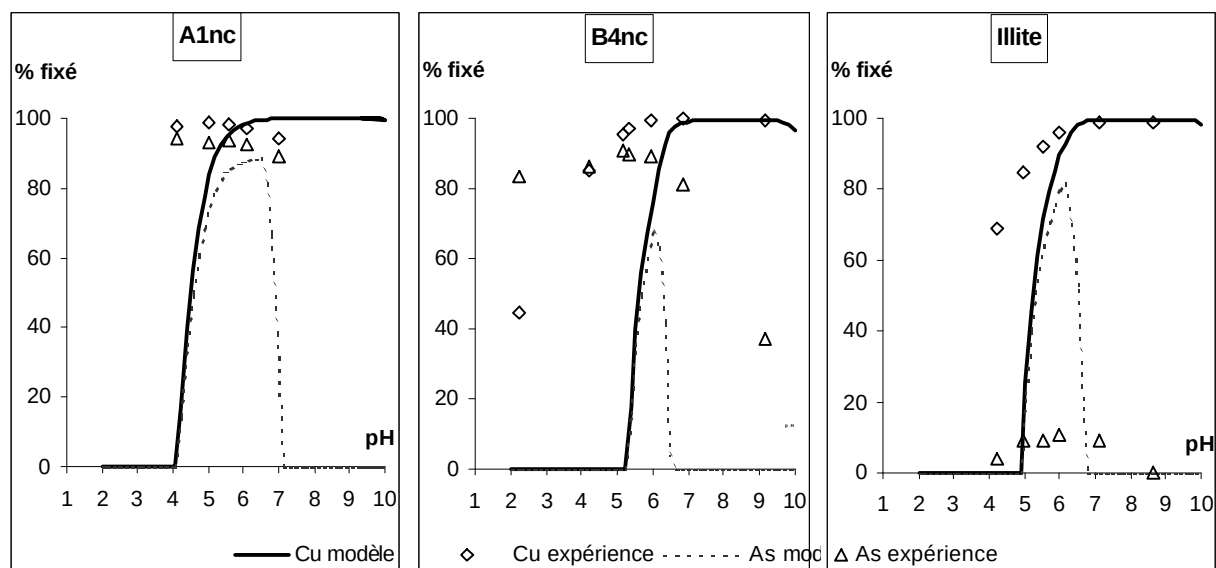


Figure II.21 : Comparaison entre les données expérimentales et des simulations avec CHESS (base de données Minteq) de la fixation du Cu et de l'As par formation de précipités ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et CuO) en fonction du pH.

Il semble clair que pour des plages de pH données, la précipitation n'explique pas à elle seule la fixation des CCA. Au contraire, dans le cas de l'illite, l'As est théoriquement sursaturé entre pH 5 et 7 vis à vis de $\text{Cu}_3(\text{As}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Des effets de cinétique de précipitation plutôt lente par rapport à la durée de l'expérience pourraient expliquer ce cas de figure.

Après séchage de l'illite, des observations au MEB ont pu mettre en évidence des nodules sphériques supérieures à $10\ \mu\text{m}$ et contenant les CCA (Fig.II.22). L'analyse EDS est présentée à titre indicatif et doit être regardée avec précaution car les surfaces pointées sont loin d'être planes (effet d'interférence possible). Ces précipités ont probablement dû se former lors de l'évaporation de l'eau résiduelle.

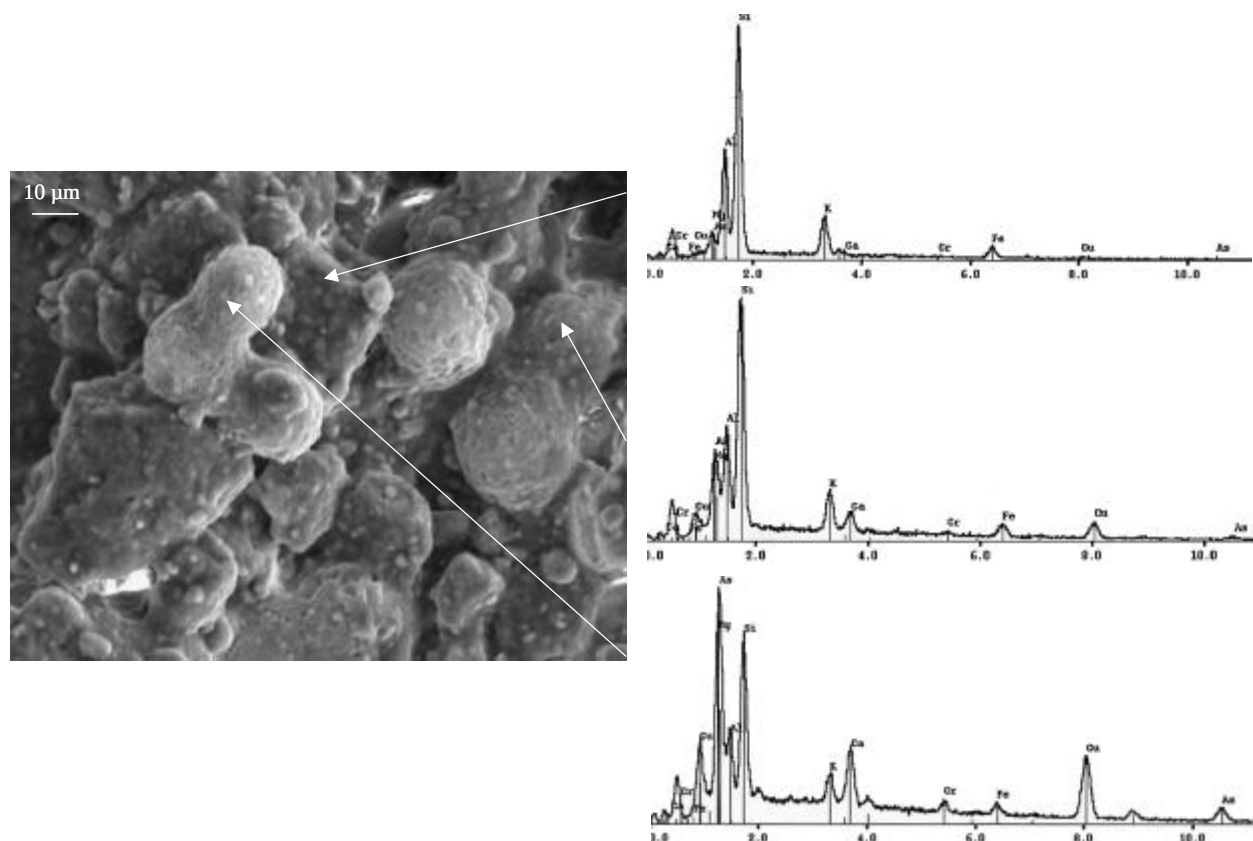


Figure II.22 : Photographie MEB de la fixation des CCA sous forme de nodules précipités au sein de particules d'illite.

II.3.2 - Fixation et lixiviation de différentes espèces de CCA

Dans ce type d'expérience, différentes espèces des CCA (différents degré d'oxydation, sels et oxydes) sont utilisées pour estimer leur fixation et leur lixiviation sur 3 sols de nature variée.

II.3.2.1 - Matériels et méthodes

a - Les sols

Trois sols non contaminés prélevés au voisinage de leurs analogues contaminés, correspondant aux sols A1, B1 et B2 décrits dans le chapitre I, ont été utilisés pour analyser l'effet de la spéciation des CCA lors de leur fixation et de leur lixiviation. Le pH est mesuré dans une suspension de sol dans un rapport sol solution de 1 / 2,5 après 24 h de temps de mise à l'équilibre. La teneur en matière organique est estimée par perte au feu à 400°C. Cette teneur est donnée à 10 % d'erreur entre les deux types de sols (contaminés et non-contaminés).

La contamination des sols a été faite de manière à avoir dans la solution aqueuse des quantités en CCA équivalentes à celles fixées dans les sols contaminés.

b - Les espèces de CCA

Trois formulations de CCA ont été préparées. Leurs différences résident dans le degré d'oxydation des CCA et leur association solide initiale sous forme d'oxydes ou de sels. Les oxydes et les sels sont choisis parmi ceux que l'on trouve dans les formulations commerciales et les degrés d'oxydation parmi ceux admis dans la littérature pour des sols de sites contaminés, c'est à dire Cr(III) et Cr(VI), Cu(II), As(III) et As(V).

La préparation des formulations débute par la mise en solution séparée des solides: CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CuO , CuSO_4 , As_2O_3 , As_2O_5 , $\text{KH}_2\text{As}_2\text{O}_5$. Les concentrations sont choisies de manière à obtenir des volumes de dilution entre 0,1 et 14 ml pour la contamination des trois sols. La solution de CuO a dû être acidifiée par ajout d' HNO_3 et celle d' As_2O_3 alcalinisée avec NaOH pour permettre la dissolution de ces deux oxydes.

Les formulations se déclinent alors de la manière suivante :

- Formulation 1 « Oxydes oxydés » (OxOx) : CrO_3 , CuO et As_2O_5
- Formulation 2 « Sels oxydés » (SeOx) : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuSO_4 et $\text{KH}_2\text{As}_2\text{O}_5$
- Formulation 3 « Sels et oxydes réduits » (SeRe): $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 et As_2O_3

c - Protocole de fixation

La contamination est faite en batch, où 20 g de la fraction inférieure à 2 mm du sol sont placés dans un tube à centrifuger de 50 ml. Après ajout de 10 ml d'eau purifiée, l'ensemble est agité quelques secondes et laissé 24 heures. Les CCA sont ensuite ajoutés par dilution appropriée des solutions mères. Les solutions contaminantes donnant des formulations acides, le pH est réajusté au pH initial des sols par ajout de NaOH et le volume final est complété à 25 ml.

Pour chaque formulation, une solution de contrôle est préparée en diluant 1 ml des solutions mères appropriées dans 25 ml d'eau purifiée afin de vérifier les concentrations en CCA et la non réactivité du système sans sol. Le pH est ajusté dans les fourchettes de pH des sols. Après 24 h, le pH est mesuré puis les tubes sont centrifugés à 4000 t/min pendant 15 min et filtré sur des filtres Whatmann n° 542. La solution aqueuse est analysée par ICP-AES pour déterminer les concentrations en CCA.

d - Protocole de lixiviation

Après vidange du surnageant, les batchs sont pesés puis séchés à l'air libre durant 285 jours (9,5 mois). Après cette période de vieillissement, une seconde pesée nous donne la teneur en eau résiduelle par différence avec la première. Ensuite, les sols ont été remis en suspension dans 20 ml d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,001 M. Après 48 h, le pH, Eh et la

conductivité sont mesurés puis les batchs sont centrifugés à 2000 t/min pendant 15 min. Le surnageant est ensuite filtré sur filtres Whatman n° 542 et analysé par ICP-AES pour déterminer les concentrations en CCA.

II.3.2.2 - Résultats et discussion

Les caractérisations sommaires des sols sont présentées dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Caractérisation simplifiée des sols non contaminés. Les teneurs en CCA et le pH des sols contaminés analogues sont donnés entre parenthèses

	Cr mg/kg	Cu mg/kg	As mg/kg	pH	M.O. %
A1	15 (500)	15 (750)	5 (650)	5,2 (5,4)	9,0 ± 1
B1	70 (200)	50 (250)	30 (200)	7,7 (8,0)	2,6 ± 0,3
B2	90 (1 600)	250 (4 000)	30 (650)	5,6 (5,8)	5,9 ± 0,6

Pour certains sols, les pH ont légèrement varié par rapport au pH initiaux de sols avant contamination.

a - Fixation des CCA

Les résultats sont présentés sur la figure II.23. Notons que ces résultats ne sont obtenus que sur une seule réplique pour chaque sol et formulation (9 batchs différents au total). Compte tenu de l'étude des incertitudes, l'erreur admise sera de 10 % (cf. annexe F).

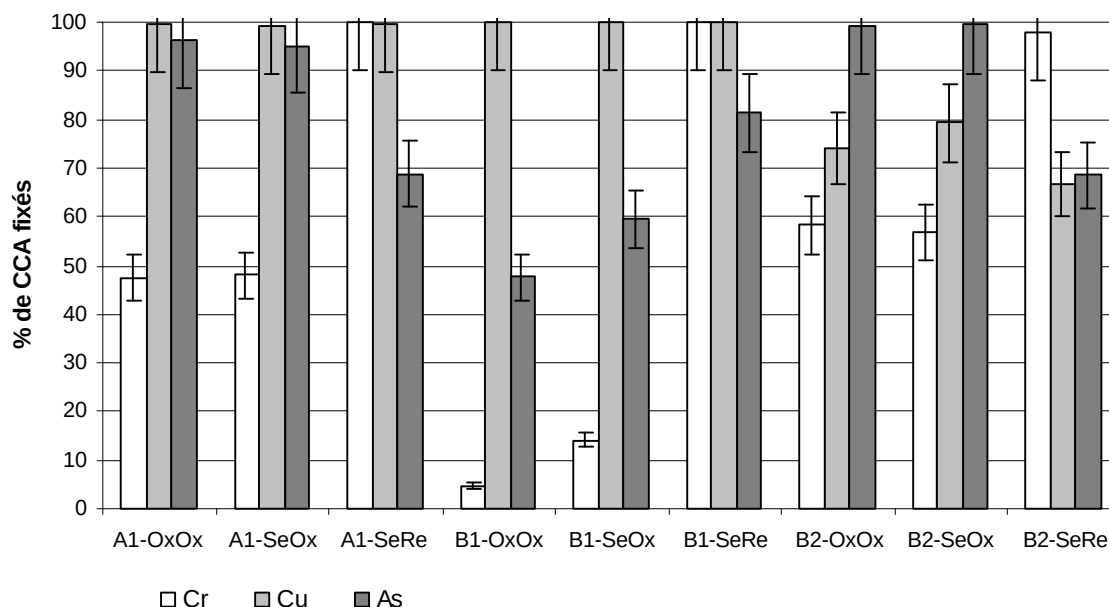


Figure II.23 : Présentation des quantités de CCA fixés en fonction des formulations CCA et des sols.

- Fixation relative aux sols

Les quantités fixées de Cr(VI), Cu(II), As(III) et As(V) sont variables suivant le sol. La variabilité de fixation entre sels et oxydes sera considérée comme non discernable compte tenu des incertitudes.

Le Cr(VI) est fixé sur les sols dans l'ordre : $B1 < A1 \leq B2$ tandis que le Cr(III) est totalement fixé dans les 3 sols.

D'après l'influence du pH et de la teneur en matière organique des trois sols sur la fixation du Cr, il est nous observons que lorsque le pH croît, la quantité de Cr fixé diminue (fig.II.24). Ce comportement est tout à fait en accord avec la nature anionique des espèces de Cr(VI) et la dépendance des charges de surface vis à vis du pH.

L'augmentation de la teneur en matière organique tend à accroître la quantité de Cr fixé. Il s'agit vraisemblablement d'un phénomène de réduction du Cr(VI) par la matière organique, conduisant à l'adsorption ou à la précipitation du Cr(III).

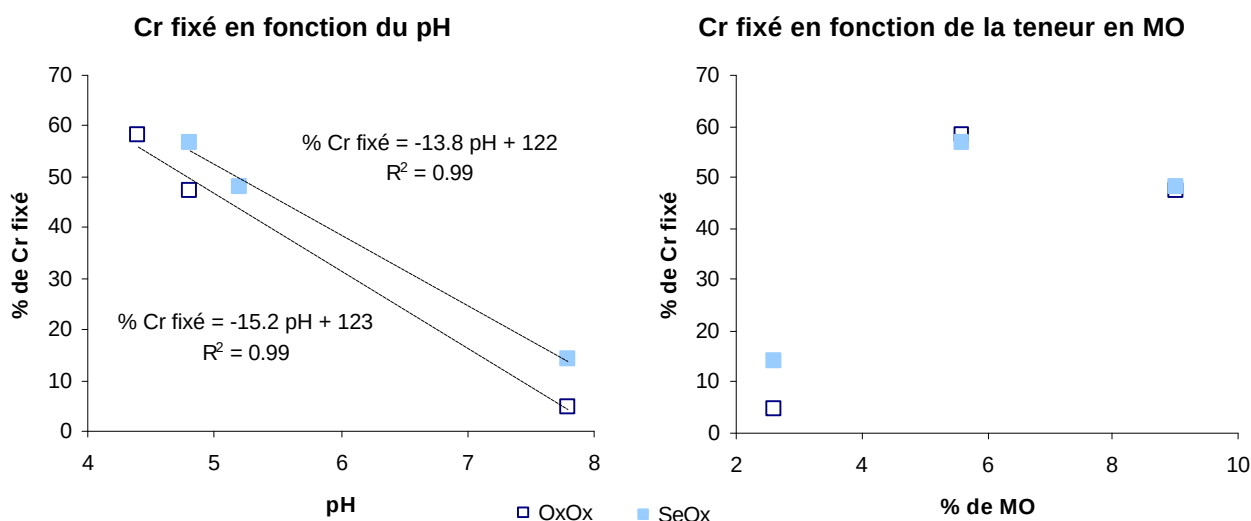


Figure II.24 : Influence du pH et de la teneur en matière organique sur la fixation du Cr.

Le Cu(II) est complètement fixé sur les sols A1 et B1 et à environ 75 % pour le sol B2. Pour ce dernier, les quantités de Cu sont nettement plus élevées que pour les deux autres sols. D'un point de vue physico-chimique, il est difficile de fournir une interprétation sans autre donnée sur les caractéristiques du sol. Il est généralement admis que si le Cu(II) reste en solution à d'aussi fortes concentrations, c'est qu'il est complexé par des composés organiques solubles.

La force de fixation de l'As(V) va dans le même ordre que pour le Cr(IV) : $B1 < A1 \leq B2$ tandis que l'As(III) suit l'ordre $A1 = B2 \leq B1$. Pour les sols A1 et B2, l'As(III) est moins retenu que l'As(V) tandis que pour le sol B1 c'est l'inverse. Ce dernier cas de figure reste inexpliqué.

- Fixation relative aux formulations

La fixation du Cr et du Cu est relativement similaire en fonction des formulations. Pour le Cr, le Cr(VI) est beaucoup moins retenu que le Cr(III) (de moins de 2 fois à 20 fois moins). Cela va dans le sens, généralement admis, que le Cr(III) est fortement fixé soit par précipitation/co-précipitation soit par adsorption dans les sols tandis que le Cr(VI) l'est parfois beaucoup moins jusqu'à ne pas l'être du tout. Notons qu'il y a peu de différence entre sels et oxydes.

Le Cu semble retenu dans les mêmes quantités quelle que soit la formulation. Dans ce cas, seuls les oxydes et sels sont comparés et le Cu reste sous forme de Cu(II). De nombreuses études ont montré que sous cette forme, le Cu est fortement fixé par adsorption sur les sols.

La représentation des variations des quantités d'As fixé par rapport aux pH et aux teneurs en matière organique des trois sols (fig. II.25) permet de montrer que pour l'As(V), plus le pH est élevé et moins l'As(V) est fixé et inversement pour la matière organique. Dans ce cas, la réponse au pH est, comme pour le Cr(VI), typique du comportement d'un oxyanion (AsO_4^{3-}).

Compte tenu des incertitudes, l'As(III) ne semble pas être dépendant ni du pH ni de la matière organique.

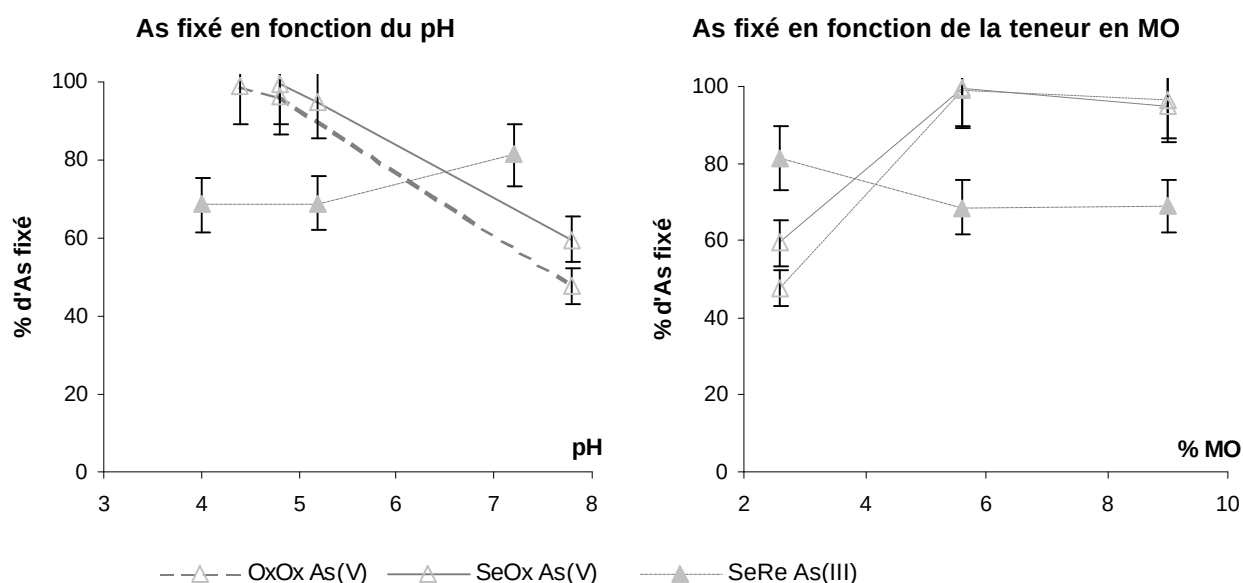


Figure II.25 : Influence du pH et de la teneur en matière organique sur la fixation de l'As

b - lixiviation

Les données de lixiviation sont présentées dans le tableau II.9. Plus particulièrement, ce tableau permet de visualiser les différences importantes dans les concentrations lixiviées.

Tableau II.8 : Caractérisation de la solution de lixiviation

		pH	Eh	Cond.	Cr	Cu	As
			mV	$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
A1	OxOx	5.4	221	700	430	1 070	3 330
	SeOx	5.6	211	980	630	2 550	4 940
	SeRe	5.5	221	1 180	660	1 450	19 800
B1	OxOx	8.1	164	640	24 400	130	10 200
	SeOx	8.1	165	680	20 400	170	14 400
	SeRe	7.9	168	820	40	30	3 630
B2	OxOx	5.1	297	3 180	560	79 600	340
	SeOx	5.4	290	2 740	360	54 100	300
	SeRe	4.5	316	4 600	1 440	358 000	31 100

Les quantités lixiviées relatives aux quantités totales fixées sont présentées sur la figure II.26.

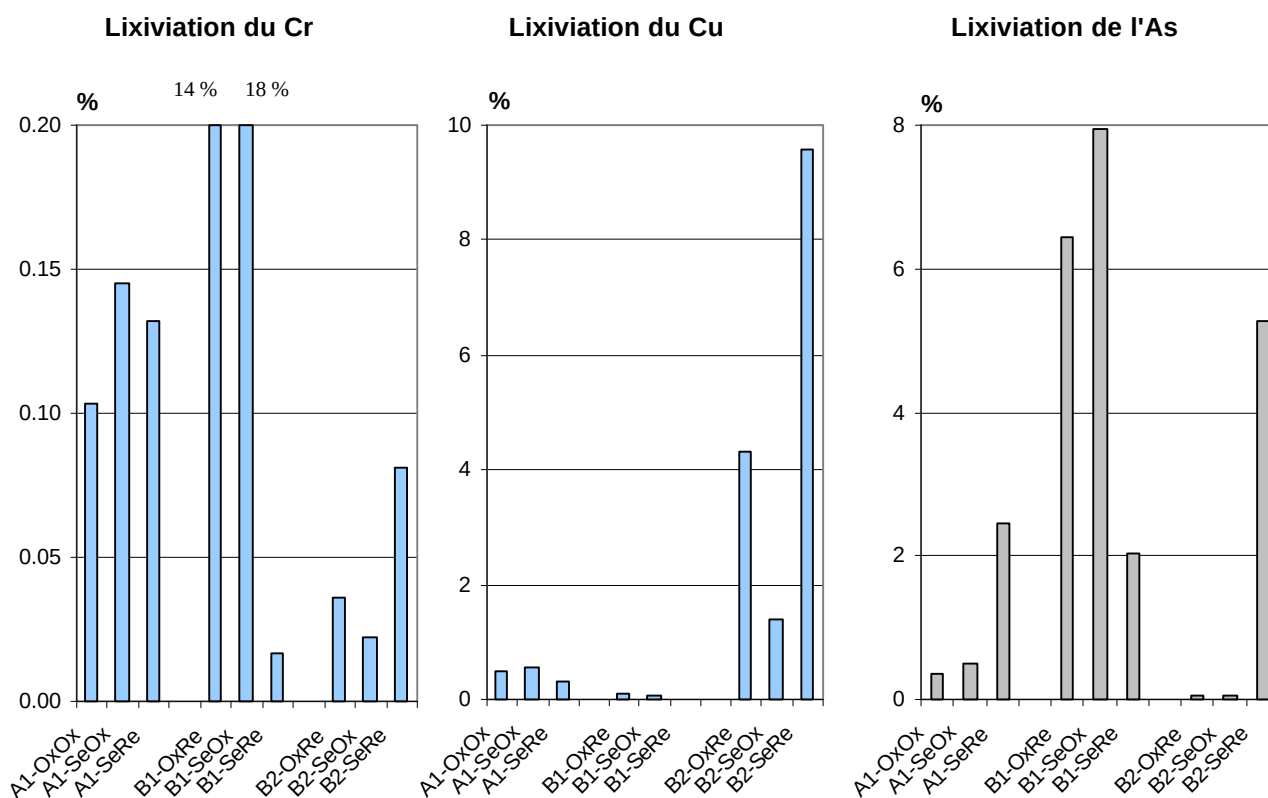


Figure II.26 : Proportion de CCA lixiviés par rapport aux teneurs fixées dans les sols.

Notons que le volume d'eau résiduel étant de 19, 14 et 20 ml pour A1, B1 et B2 respectivement, nous avons tenu compte des quantités de CCA non fixés présents dans cette eau pour les calculs de bilan de matière.

Les proportions de Cr lixivié restent inférieures à 0,15 % sauf pour le sol B1 où environ 15 % du Cr est lixivié. Cette plus grande proportion peut être due principalement à la quantité de Cr(VI) contenu dans l'eau résiduelle et n'ayant pas pu se fixer lors de la période de séchage. Cette hypothèse peut être confortée par comparaison avec A1. En effet, après la période de fixation, les concentrations de Cr dans les solutions résiduelles de A1 et B1 sont du

même ordre de grandeur (200 mg/l pour A1 et 150 mg/l pour B1). Les deux principales différences mesurées entre A1 et B1 sont le pH et la teneur en matière organique. Il est donc probable que la plus haute teneur en matière organique couplée à un plus bas pH de A1 aient favorisé la fixation du Cr par réduction du Cr(VI) en Cr(III) durant les 9,5 mois de vieillissement.

La lixiviation du Cu est la plus importante pour B2 où des complexes de Cu organiques stables dans la solution aqueuse ont pu se former.

Pour les trois sols, la lixiviation de l'As est l'inverse de sa fixation. Pour A1 et B2 au pH relativement acide, l'As(III) est le plus lixivié alors que c'est l'inverse pour B1 au pH plus basique.

II.3.3 - Extractions séquentielles des CCA

L'objectif principal des extractions séquentielles est de déterminer la répartition des polluants dans le sol et de mettre en évidence les associations possibles avec certaines famille de constituants du sol. Elles consistent à mettre en solution aqueuse une fraction d'un ou de plusieurs éléments présents dans la phase solide du sol [Lebourg et al., 1996]. Lorsqu'une seule extraction est pratiquée sur un échantillon de sol, elle est qualifiée « d'extraction simple ». En revanche, si plusieurs solutions d'extraction sont utilisées successivement sur un même aliquote de sol, on parle « d'extraction séquentielle ».

En règle générale, les phases porteuses des polluants à extraire sont dissoutes par l'extractant en même temps que les polluants. Les extractions séquentielles sont difficiles et longues à réaliser et leur mode opératoire est souvent sujet à controverse. En effet, chaque solution d'extraction est susceptible d'agir sur plusieurs fractions du sol, la réaction n'est donc pas aussi sélective que prévu [Hirner, 1992] [Whalley & Grant., 1993]. De plus, lors de la mobilisation d'une espèce chimique, il peut se produire une redistribution de cette espèce dans les diverses autres fractions du sol [Robbe et al., 1984] [Bermond & Malenfant, 1990] [Nirel & Morel, 1990] [Hirner, 1992] [Xiaoquan & Bin, 1993]. Cependant, pour d'autres auteurs, l'erreur ainsi introduite serait négligeable [Belzile et al., 1989] [Teissier, 1991]. Ces méthodes sont encore en cours de développement [Rauret, 1998].

Actuellement, il est donc préférable de considérer l'aspect fonctionnel de l'extraction plutôt que celui de la phase porteuse. C'est cet aspect que nous considérerons en priorité, de manière à observer les quantités de CCA extraites en fonction des changements de conditions du milieu.

Certains protocoles d'extraction pour les sols ont été adoptés officiellement ou sont à l'étude dans différents pays dans le but, d'une part, d'estimer ou de prédire les effets environnementaux de la concentration d'un polluant dans l'environnement, et d'autre part de proposer des valeurs guides. Les données ainsi obtenues peuvent alors être utilisées par les décideurs pour des utilisations de terrain ou des dépollutions.

Pour les métaux toxiques en trace, les extractants sont classés dans l'ordre d'agressivité croissante : Sels et complexants, acides faibles, agents réducteurs, agents oxydants, acides forts.

Les solutions de sels tamponnées, comme l'acétate, dissolvent et complexent la fraction échangeable. Ils forment des complexes solubles dans l'eau très stables avec de nombreux types de cations. Les agents complexants dissolvent les métaux échangeables, liés aux oxydes et à la matière organique. Les acides dilués dissolvent partiellement les métaux associés à la fraction échangeable, aux carbonates, aux oxydes de Fe et Mn et à la matière organique. Les conditions réductrices libèrent les métaux liés aux oxydes tandis que les conditions oxydantes libèrent les métaux liés à la matière organique et aux sulfures.

Notons que des extractions basiques (NaOH) permettent d'estimer l'influence du carbone organique dissous dans la libération des métaux lourds.

II.3.3.1 - Matériels et méthodes

Le protocole que nous avons utilisé est celui de Teissier et al. [Teissier et al., 1979] car il est fréquemment utilisé et permet de disposer de données directement comparables dans la littérature. D'après ces auteurs, cette procédure permettrait de mieux estimer le comportement des polluants dans le sol en fournissant des informations détaillées sur l'origine, le mode d'apparition, la disponibilité biologique et physico-chimique, la mobilisation et le transport des métaux lourds.

Néanmoins, il n'est rigoureusement applicable que pour des espèces cationique (Cr(III) et Cu(II)). Utilisé pour des interprétations fonctionnelles (changement de conditions du milieu) nous avons aussi considéré l'As.

Les extractions séquentielles ont été réalisées en cinq étapes successives (batch de 50 ml, sur 1 g de la fraction granulométrique inférieure à 2 mm d'un échantillon de sol séché et broyé).

Les fractions extraites sont les suivantes :

- **Fraction 1** (F1, Echangeable) : solubilisation possible lors de processus de sorption-désorption. Changement dans la composition ionique de l'eau. (8 ml MgCl_2 1M, pH 7 ; agitation 1 h)
- **Fraction 2** (F2, liée aux carbonates) : solubilisation possible lors de changements de pH. (8 ml CH_3COONa 1M, pH 5 avec CH_3COOH ; agitation 5 h)
- **Fraction 3** (F3, liée aux oxydes de Fe et Mn) : Solubilisation possible lors de changement de conditions redox (réduction). (20 ml $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.04 M dans 25 % (v/v) de CH_3COOH à 96°C pendant 6 h)
- **Fraction 4** (F4, liée à la matière organique) : solubilisation possible lors de changements de conditions redox (oxydation). (3ml HNO_3 0.02M ; 5 ml H_2O_2 30%, pH 2 avec HNO_3 à 85°C pendant 2 h puis 3 ml H_2O_2 30 %, pH 2 avec HNO_3 à 85°C pendant 3 h puis 5ml CH_3OONH_4 dans 20 % (v/v) HNO_3 , dilué dans 20 ml, agitation 30 min).
- **Fraction 5** (F5, résidu, liée à la structure des cristaux) : pas de solubilisation sensible pour des durées à l'échelle humaine. (Attaque acide dans les mêmes conditions que pour la mesure de la teneur totale en polluants).

Chaque fraction a été analysée par ICP-AES, avec des solutions étalons fabriquées à partir des différentes solutions d'extraction, afin de tenir compte des effets de matrice.

Les extractions séquentielles ont été menées sur cinq échantillons de sols provenant de sites pollués de traitement du bois.

Les échantillons de B5, B6 et B7 ont été prélevés dans des zones remaniées de la surface du sol d'aire de stockage des bois traités. Les échantillons A1 et B1 sont décrits au chapitre I.

Les mesures de teneurs totales en CCA sont réalisées par ICP-AES après mise en solution par digestion acide totale (HNO₃ et HF) des sols.

II.3.3.2 - Résultats et discussion

Les analyses des sols sont présentées dans le tableau II.10.

Tableau II.9 : Extractions séquentielles des CCA									
	Sol	F1	F2	F3	F4	F5	ΣF	T_{Tot}	$\Sigma F / T_{Tot}$
		mg/kg							
Cr	A1	0,4	10	228	196	108	541	554	0,98
	B1	0,1	3	59	9	98	168	156	1,08
	B5	0,2	3	37	31	16	85	97	0,88
	B6	0,4	63	251	110	36	459	425	1,08
	B7	0,24	4,7	69	46	37	157	187	0,84
Cu	A1	20	67	280	200	153	720	715	1,01
	B1	0,5	21	35	20	34	111	96	1,15
	B5	295	331	884	183	52	1745	1735	1,01
	B6	380	1046	2117	552	114	4209	3737	1,13
	B7	143	119	330	89	55	736	939	0,78
As	A1	1,2	6,5	145	120	618	891	716	1,24
	B1	1,2	3,3	19	8	18	50	53	0,93
	B5	0,5	1,2	23	12	32	69	68	1,01
	B6	0,4	7,3	58	33	87	186	161	1,15
	B7	0,2	0,3	11,2	8,8	36	57	61	0,93

La précision des extractions a été évaluée par un bilan de matière, en mesurant le rapport de la somme des quantités extraites dans chaque fraction (ΣF) sur les teneurs totales (T_{tot}). Les valeurs obtenues pour chaque fraction sont en accord avec la teneur totale en polluant pour un échantillon donné. En effet, les rapports s'échelonnent entre 0,84 et 1,15 ce qui est considéré comme acceptable compte tenu des erreurs liées au protocole et aux mesures.

Les proportions d'extraction sont présentées sur la figure II.27.

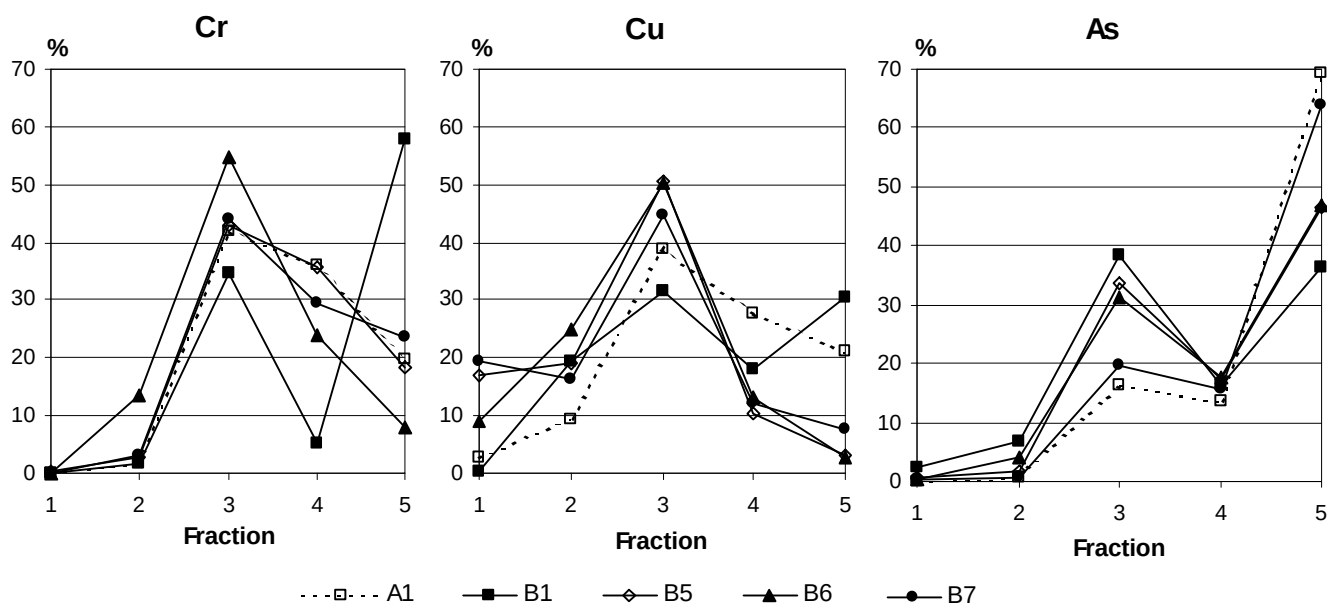


Figure II.27 : Proportions de CCA extraits pour chaque fraction.

Pour le Cr et Cu, nous observons la tendance générale suivante : les quantités extraites sont croissantes de la fraction 1 à 3 puis décroissent à la fraction 4. Mis à part B1, les quantités sont plus faibles dans la fraction 5 que dans les fractions 3 et 4. Pour l'As, la fraction 5 reste la plus concentrée.

Plus en détail, le Cr n'est pas extrait dans la fraction 1 ($< 0.2\%$) et relativement peu dans la fraction 2 ($< 3\%$) sauf pour le sol B6 qui semble plus sensible aux diminutions de pH. Le Cr reste surtout lié à la fraction 3 (entre 40 et 55 %) ce qui pourrait correspondre à des phases adsorbantes de Fe, Al ou Mn, précipitées ou coprecipitées d'oxydes-hydroxydes de Cr et Fe et dans une moindre mesure à la fraction 4 (entre 25 et 35 %) liée semble-t-il à la matière organique. La plus faible proportion dans la fraction 5 (entre 10 et 25 %) suggère que le Cr n'appartient pas au réseau cristallin des silicates du sol. La proportion importante de la fraction 5, pour l'échantillon B1, pourrait s'expliquer par la composition du sol naturellement riche en Cr (rappelons qu'il s'agit de matériaux rapportés sur le site). Comme il s'agit de proportions relatives, une autre explication, pourrait être que la quantité totale de l'élément étant relativement faible (156 mg/kg), ce qui est mesuré est le bruit de fond géochimique naturel (environ 95 mg/kg). Néanmoins B5 et B7 ont des teneurs plus faibles en Cr que B1 et la proportion de leur fraction F5 reste faible. L'hypothèse de teneurs « naturelles » plus riches en Cr sur B1 est donc confortée.

Le Cu suit le même descriptif que le Cr mais avec des quantités plus fortes dans la fraction 1 (entre 0 et 20 %) et 2 (entre 10 et 25 %). Entre 10 et 45 % du Cu serait donc fixé sur des sites d'échanges cationiques ou spécifiques (les quantités en carbonate étant quasi nulles, cette phase est supposée ne pas intervenir pour la fixation du Cu). Le reste serait fixé par les oxydes-hydroxydes et la matière organique. La discussion pour le sol B1 est la même que pour le Cr en ce qui concerne la fraction 5 à la différence que dans ce cas il s'agit de la teneur en Cu la plus faible (96 mg/kg) par rapport aux autres sols.

En résumé, ce sont donc les changements de conditions redox (réductrices et dans une moindre mesure oxydantes) qui semblent les plus importantes sur la remobilisation des CCA. Notons aussi que la remobilisation non négligeable du Cu dans les fractions 1 et 2 suppose que des apports de cations et une diminution du pH peuvent jouer un rôle important dans la mobilité de cet élément.

Synthèse et conclusion du chapitre II

Les CCA se transforment lors de leur séjour dans les sols. Les différentes espèces de ces éléments ne se fixent pas et ne se lixivient pas dans les mêmes quantités. Leur transformation est influencée par les propriétés physico-chimiques du sol. Le pH du sol apparaît comme une propriété dominante sur la lixiviation des CCA. Viennent ensuite la matière organique, les oxydes de Fe, Al et Mn et les minéraux argileux.

Pour un sol donné, les espèces des 3 polluants, Cr, Cu et As, ne sont potentiellement pas lixiviables de la même manière. Par exemple, pour un sol en condition aérobie, avec un pH élevé, le Cu sera bien fixé tandis que le Cr et l'As seront plus mobiles. Néanmoins, la réalité pourra être plus complexe à prévoir car des interactions entre les propriétés physico-chimiques du sol et les polluants rendent les interprétations et les prédictions de lixiviation difficiles par la seule approche déterministe.

C'est pourquoi, présenté au chapitre suivant, nous avons choisi d'expérimenter la lixiviation des CCA sur des sols de nature variée (pH, teneur en matière organique, granulométrie, etc.) et contaminés sur des sites de traitement du bois (cf. Chapitre I). Les données ainsi acquises, seront soumises à un traitement statistique.

CHAPITRE III

EXPERIENCES DE LIXIVIATION

CHAPITRE III - EXPERIENCES DE LIXIVIATION

Dans ce chapitre et le suivant, nous entrons au cœur du sujet proposé. Dans un premier temps, nous allons présenter les protocoles expérimentaux pour la lixiviation des CCA. A la vue de la diversité des protocoles de lixiviation proposés dans la littérature, nous avons testé différentes expériences de lixiviation et comparé les résultats.

A ce stade, nous avons choisi deux protocoles bien distincts, mais semblant donner des résultats similaires, l'un sur colonne de sol non remanié et pollué par les activités industrielles (considéré comme le plus proche de la réalité) et l'autre sur batch avec des sols aussi pollués par les activités industrielles (considéré comme plus facile à mettre en œuvre).

Quatorze sols de nature différente ont alors été lixiviés selon ces protocoles. Les résultats sont discutés dans ce chapitre de manière qualitative.

III.1 - Données bibliographiques

III.1.1 - Valeurs-guides dans les eaux souterraines

Comme pour les teneurs de contaminants dans les sols, les concentrations de CCA dans les eaux sont assujetties à des valeurs-guides qui dépendent de l'utilisation de ces eaux (tab. III.1).

Tableau III.1 : Valeurs-guides des CCA dans les eaux souterraines [BRGM, 2001]		
	Valeurs de Constat d'Impact à usage sensible (µg/l)	Valeurs de Constat d'Impact à usage non sensible (µg/l)
Cr	50	250
Cu	1 000	2 000
As	50	250

Notons que ces valeurs concernent l'usage des eaux (source d'eaux potable, eaux d'irrigation, etc.) et non du site. Les données de lixiviations, que nous allons présenter, ont été réalisées sur des sols de surfaces, ne sont donc pas directement comparables à ces normes qui sont fournies à titre indicatif.

Notons aussi que ces valeurs sont évolutives et dépendent des pays. Par exemple, la valeur imposée pour l'As a récemment été revue à la baisse (diminution de 50 à 10 µg/l). Une distinction peut aussi être faite entre les espèces de contaminants. Il existe une distinction entre les concentrations en Cr total et celles en Cr(VI) car les espèces chimiques de ce dernier sont nettement plus toxiques que celles du Cr(III). Il est reconnu aussi que le Cu²⁺ est l'espèce la plus toxique du Cu alors que les complexes organiques du Cu, souvent rencontrés, sont relativement inoffensifs.

La spéciation des CCA apparaît donc comme une préoccupation émergente. Dans les expériences de lixiviation, nous nous sommes donc intéressés à l'identification et à la quantification d'un certain nombre d'espèces des CCA.

III.1.2 - Cas de terrain

Bien que retenus dans les sols proches de la source de contamination (cf. Chapitre I), les CCA peuvent migrer sous forme d'espèces solubles ou colloïdales dans les eaux souterraines et parfois sur de grandes distances (plusieurs centaines de mètres). La migration du Cr(VI) au travers d'aquifère a souvent été observée.

Les cas exposés ci-après en fournissent quelques exemples :

- Des contaminations d'aquifère au Cr(VI) ont été observées [Deutsh, 1972] et une progression de 15 m/an a été documentée [Perlmutter et al., 1963] [Ku et al., 1978]. Les anions de chromate peuvent traverser les aquifères à la même vitesse que l'eau lorsque le pH et la force ionique sont élevés [Kent et al., 1989].
- En France, des mesures réalisées en 1991 dans une station de pompage d'eau potable située à environ 1 km d'un site de traitement du bois ont révélé jusqu'à 300 µg/l de Cr(VI). Le sous-sol est composé de sédiments graveleux calcaires avec parfois des lentilles sableuses intercalées. L'épaisseur de cette formation est d'environ une trentaine de mètres. La profondeur de la nappe libre est de 17 m en moyenne avec des battements saisonniers de 2 à 4 m. Le temps de transfert d'une particule d'eau a été estimé de 2,5 à 5 ans [MATE, 2001].
- En Nouvelle-Zélande, en 1990, du Cr et de l'As ont été détectés au dessus de la norme de potabilité dans un aquifère libre peu profond utilisé pour l'alimentation en eau potable à proximité d'un site CCA [Paterson & Freeman, 1998].
- Sur un des sites échantillonnés, nous avons mesuré plus de 500 µg/l de Cr et d'As dans un aquifère à environ 10 mètres de profondeur. L'aquifère est composé de sédiments fluviatiles possédant des galets grossiers avec des lentilles plus fines de sables [non référencé car confidentiel].
- Néanmoins, dans un aquifère alluvial entre l'Isère et le Drac (Grenoble), Le Cr(VI) reste bien fixé car il y a des conditions favorables à cette fixation. En effet, les surfaces des constituants sont chargées positivement (pH de point de charge nul = 8, pH=7,65, eau peu salée), ce qui permet la rétention des anions comme les chromates [Tevissen et al., 1994].

III.1.3 - Notions sur le mouvement des solutés dans les sols

III.1.3.1 - Définition de la lixiviation

Dans cette étude nous définissons la lixiviation comme un entraînement d'éléments solubles dans une solution aqueuse. Le lessivage, c'est à dire l'entraînement par l'eau de particules fines du sol, peut s'ajouter à la lixiviation. N'ayant pas fait l'étude spécifique de ces particules fines, encore appelées colloïdes, nous parlerons de lixiviation par défaut.

III.1.3.2 - Porosité du sol et teneurs en eaux

Le sol étant un assemblage de constituants solides plus ou moins cohérents, il existe un volume non occupé par ces solides. Ce volume est appelé volume poral ou plus

simplement porosité. Cette porosité prend des configurations différentes suivant la nature du sol et de sa situation. Elle peut être remplie de gaz et / ou de liquides (cf. chapitre I). De plus les pores diffèrent selon leur taille, leur géométrie et leur connexion. La considération de ces trois points est d'une grande importance lors de l'interprétation des résultats de lixiviation et mérite une présentation détaillée.

Dans les sols, 3 types d'eau peuvent être distingués : l'eau libre contenue dans les pores les plus gros et pouvant circuler, l'eau résiduelle ou de ressuyage restant fixée dans ou sur les agrégats malgré la force de gravité et l'eau adsorbée (eau liée) sur certains constituants du sol comme les argiles. Le mouvement des solutés se fait essentiellement dans l'eau libre pour des distances relativement grandes et dans l'eau résiduelle pour de courtes distances.

Lorsque les pores du sol sont entièrement remplis de solution aqueuse, le sol est dit en conditions saturées, sinon il s'agit de conditions insaturées ou vadoses.

III.1.3.3 - Transport des solutés

a - Le modèle de transport convectif-dispersif

Dans les cas idéaux les plus simples où la distribution de porosité est peu étendue, le transport des solutés peut être décrit par un modèle convectif-dispersif selon l'équation (pour la dimension verticale) :

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial z^2 - v \partial c / \partial z$$

où c est la concentration en soluté, t le temps, z la profondeur du sol, D est le coefficient de dispersion hydrodynamique et v la vitesse moyenne porale de l'eau (c'est à dire le flux d'eau de Darcy). Le coefficient de dispersion hydrodynamique (D) traduit l'influence de 4 principales propriétés physiques du sol :

- 1- La distribution de la taille des pores. Cette propriété du sol contrôle la vitesse moyenne porale de l'eau (v) mais représente à la fois les macropores conduisant rapidement les solutés et les micropores plus imperméables. Les solutés se déplaçant dans un réseau de pores de tailles différentes n'arrivent pas en même temps selon le chemin emprunté.
- 2- Le gradient de vitesse. Il se développe dû à un phénomène de friction entre les bords des pores et l'eau (fig. III.1). Ce gradient augmente avec la taille des pores.

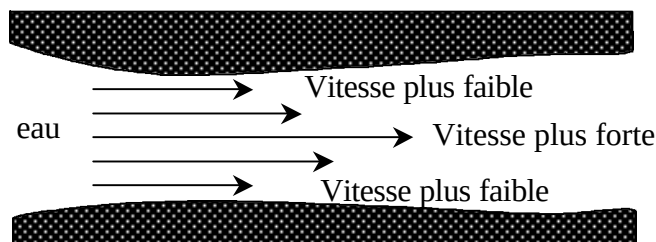


Figure III.1 : Diagramme descriptif d'un gradient de vitesse d'eau dans un pore.

3- La tortuosité. Pour des pores de même taille, le chemin parcouru par le soluté peut être différent selon la localisation dans le sol (fig. III.2).

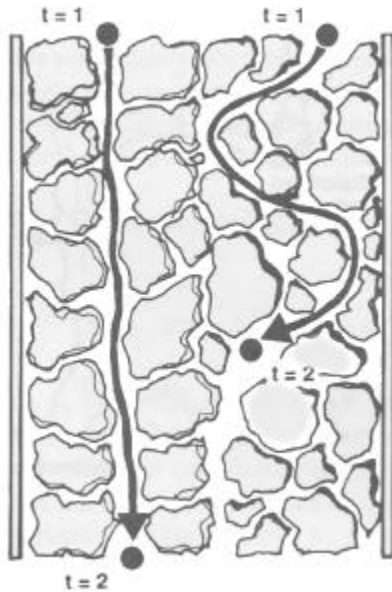


Figure III.2 : Représentation schématique de l'effet de la tortuosité sur le transport des solutés dans les sols (t = temps de parcours du soluté) [McLaren & Cameron, 1996].

4- La diffusion moléculaire : Les solutés migrent des zones où ils sont plus fortement concentrés vers des zones où ils sont plus faiblement concentrés. La diffusion serait le facteur cinétiquement limitant concernant la fixation et la lixiviation des solutés.

Pour des espèces de soluté réactives (précipitation-dissolution, adsorption-désorption, complexation, etc.), le modèle de transport se complexifie selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - Q$$

où S est la teneur en soluté fixé, ρ est la densité apparente du sol, θ la teneur volumétrique en eau et Q la vitesse de transformation associée à toutes réactions autres que la sorption.

D'une manière générale ces modèles s'appliquent bien pour des sols homogènes avec une gamme de tailles de pores assez étroite. Lors d'expériences de lixiviation, ce cas de figure s'applique pour des sols remaniés, tamisés et uniformément reconstitués.

b - Transport par chemin préférentiel

Le transport de solutés dans les sols naturels possédant des fissures, des galeries d'insectes, des racines et/ou des gros agrégats est plus difficile à décrire. Des chemins préférentiels d'écoulement de la solution aqueuse se développent dans la macroporosité. Dans ce cas, la solution aqueuse est beaucoup moins mobile à l'intérieur des agrégats où la porosité est plus faible, ce qui peut jouer le rôle de réserve à plus ou moins long terme (source ou

puits) pour les solutés. La figure III.3 représente une conceptualisation du transport dans un chemin préférentiel où deux régions, l'une «mobile» et l'autre «immobile» sont définies [Van Genuchten & Wierenga, 1976].

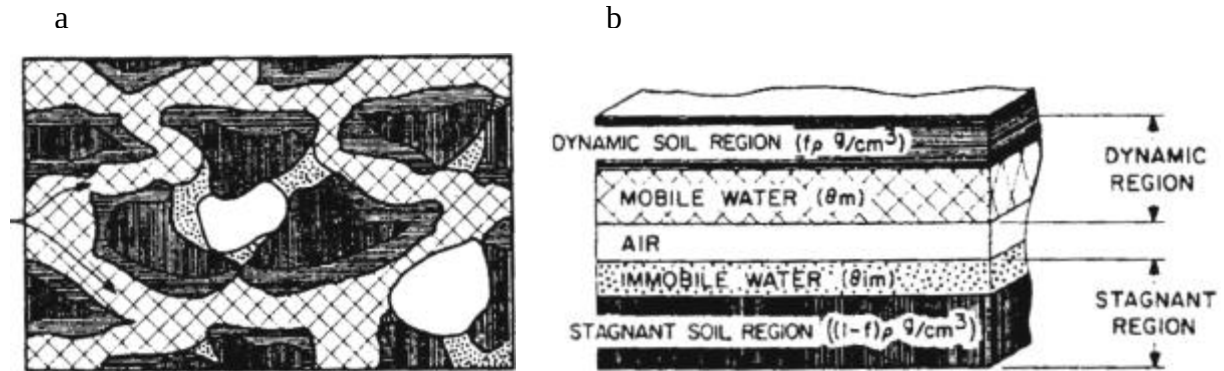
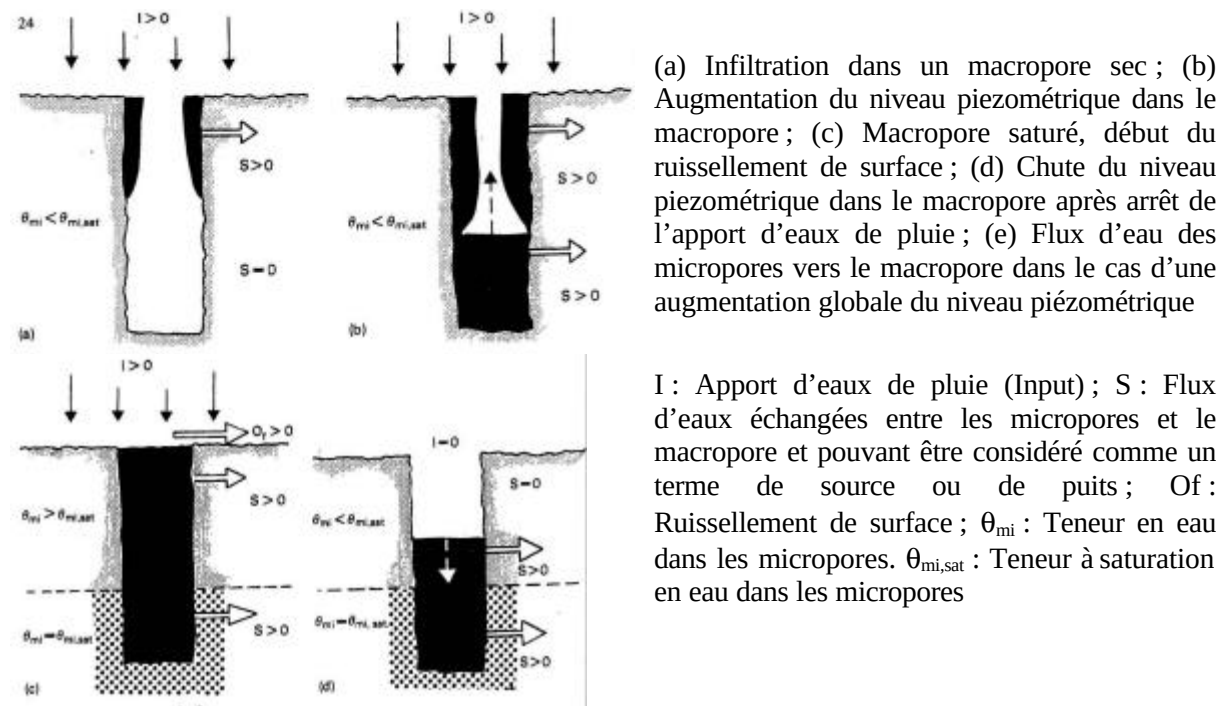


Figure III.3 : Modèle de circulation d'eau à deux régions dans les sols. a : Modèle réaliste ; b : modèle simplifié [Van Genuchten & Wierenga, 1976].

Dans cette approche, les macropores contiennent l'eau mobile par le biais de laquelle le transport convectif-dispersif des solutés se déroule, tandis que dans les micropores l'eau reste relativement immobile. Le transfert entre les deux régions se fait par diffusion.

Réalisant nos expériences sur des sols non déstructurés, nous nous servons de cette approche d'eau mobile-immobile pour interpréter qualitativement certains de nos résultats de lixiviation.

Un scénario de transport d'eaux mettant en relation les chemins préférentiels et le régime hydrique est présenté sur la figure III-4.



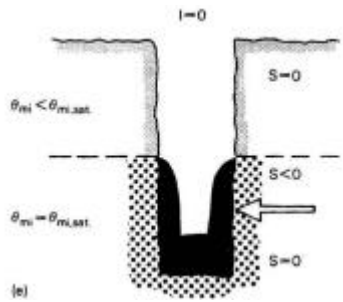


Figure III.4 : Séquences du flux d’eaux dans un macropore [Beven & Germann, 1981].

C’est en s’inspirant de ce modèle que nous avons calé notre mode opératoire dans certaines expériences de lixiviation en colonnes.

c - Conditions de saturation et de non-saturation

En règle générale, les sols de surface ne sont pas saturés en solution aqueuse (tous les pores ne sont pas remplis d’eau) sauf lors d’événements pluvieux ou d’irrigation de plus ou moins forte intensité. La condition nécessaire pour la saturation des sols de surface sur le terrain est une vitesse d’infiltration plus faible que le flux d’eau météorique [Hillel, 1971]. D’après une étude de Seyfried et Rao [Seyfried & Rao, 1987], l’écoulement par chemin préférentiel ne se fait que lorsque les conditions de saturation sont atteintes. En régime d’écoulement non saturé, la solution aqueuse emprunte un volume de pore plus important, ce qui conduit à une plus forte lixiviation des solutés.

d - Transport par les colloïdes

Les colloïdes sont des particules de très faible diamètre, compris entre 10 μm à 1 nm. Leur rapport surface/volume leur confère des propriétés d’adsorption des ions présents dans l’eau et permet la création de charges de surfaces. De par ces caractéristiques, les colloïdes restent en suspension dans le milieu aqueux et peuvent constituer une partie importante de la fraction mobile dans les paysages supergènes [Elsass & Jaunet, 1999].

III.1.4 - Tests de lixiviation

Plusieurs modes opératoires de lixiviation des sols, provenant d’études de normalisation sont proposés dans la littérature. Il est à souligner que la plupart des tests ont été mis au point pour la lixiviation de déchets. Actuellement, il n’existe pas de procédures standards et la législation française ne s’est pas encore dotée de norme spécifique à la lixiviation des sols. Néanmoins, la norme française X31 210 sur la lixiviation des déchets est adaptée dans certains cas pour les sols pollués. Van der Sloot et al. [Van der Sloot et al., 1996] et Quevauviller et al. [Quevauviller et al., 1996] ont déjà souligné ce besoin d’harmonisation et d’amélioration des méthodes de lixiviation. En effet, d’une part il y a trop

de tests adressant la même question, et d'autre part les relations entre les conditions de ces tests et celles du terrain sont trop incertaines. En conséquence, ces tests ont généré d'énormes quantités de données qui sont difficilement comparables.

Si ces différents tests de lixiviation ont été conçus pour répondre à des objectifs variés, ils permettent toutefois d'évaluer la mobilité des éléments dans une matrice poreuse telle que le sol. Ils proposent des simulations de scénarios d'évolution possible à l'échelle du terrain fondées sur la détermination de certaines propriétés de la matrice polluée qui autorise une estimation plus ou moins réaliste du transfert de pollution vers les eaux souterraines.

Ces tests peuvent être divisés en trois catégories [Van der Sloot et al., 1997] :

- Tests où le système est à l'équilibre ou semi-équilibre (tests en batchs)
- Tests où le système est dynamique (batchs en série, colonne)
- Tests spécifiques (extractions séquentielles)

En fonction des spécificités de pollutions rencontrées sur le terrain, il est possible de se focaliser sur la mesure de certains paramètres : Coefficients de partage à l'équilibre chimique, coefficients de diffusion à travers la porosité, constante cinétique, etc. Par exemple, les tests d'extraction agités en batch permettent de mesurer des propriétés chimiques du système sol/lixié tel que l'adsorption-désorption plutôt que celles des mécanismes physiques souvent contraints par la cinétique des réactions tandis que les tests d'extraction sans agitation permettent de mesurer les propriétés des mécanismes physiques tel que la diffusion plutôt que les propriétés chimiques.

Chaque test est donc spécifique à un ou plusieurs phénomènes particuliers à étudier et possède ses avantages et ses inconvénients.

III.1.5 - Influence des protocoles expérimentaux sur la lixiviation des CCA

En plus de tests de lixiviation normalisés, des protocoles expérimentaux ont été adaptés pour des études spécifiques. On peut distinguer deux types essentiels : les lixiviations en batchs et celles en colonnes. Nous n'avons pas trouvé beaucoup d'études permettant d'apprécier les différences de résultats entre ces deux types. Bergholm and Dryler [Bergholm and Dryler, 1989] ont montré que sur des sols identiques les concentrations en As sont plus élevées dans les lixiés des batchs que dans ceux des colonnes.

Les comparaisons entre des conditions de pollution au laboratoire et celles sur le terrain sont un peu mieux documentées. La pollution au laboratoire signifie que les polluants sont introduits dans un sol initialement non contaminé et la pollution sur le terrain signifie que le sol est contaminé in-situ par des activités industrielles qui sont, dans notre cas, celles du traitement du bois par les CCA. Des études ont montré un effet du temps de vieillissement sur la lixiviation de sol pollué par des CCA au laboratoire [Carey et al., 1996], [Lehmann and Harter, 1984], [Hogg et al., 1993], [Lin and Puls, 2000]. En règle générale, plus la pollution est ancienne et mieux les CCA sont fixés.

Nous avons aussi pu noter que, dans la majorité des cas, les quantités relatives des CCA lixiés à partir des pollutions au laboratoire sont dans l'ordre croissant : $\text{Cu} < \text{As} < \text{Cr}$ [Kelsall et al., 1998] [Carey et al., 1996] tandis que dans le cas des pollutions industrielles, les quantités relatives des CCA lixiés sont différentes : $\text{Cr} < \text{Cu} < \text{As}$ (fig. III.5).

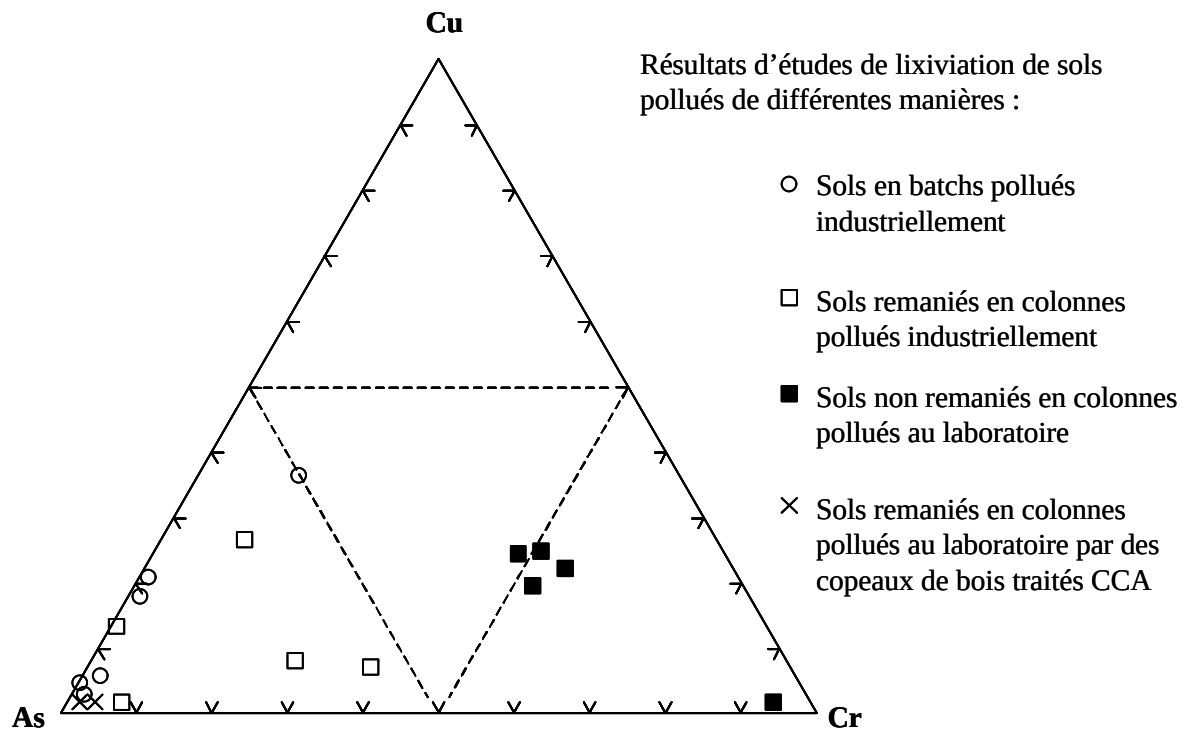


Figure III.5 : Diagramme ternaire des concentrations en CCA lixiviés provenant de résultats tirés de la littérature (citée dans le texte).

En Suède, une étude de trois types de sol (argileux, riche en humus et sableux) remaniés et pollués par des copeaux de bois traité aux CCA a permis d'observer que les différences entre des colonnes de sol installées au laboratoire et celles mises sur le terrain durant plusieurs années sont variables en fonction du contaminant considéré [Bergholm, 1985]. D'après cet auteur, les quantités de Cr lixivié sur le terrain sont un peu inférieures à celles obtenues au laboratoire (0.1 % et 0.5 % respectivement); les quantités de Cu lixivié au laboratoire et sur le terrain sont identiques (0.3 %) ; enfin les quantités d'As lixivié sur le terrain sont nettement inférieures à celles du laboratoire (0.3 % et 6.5 % respectivement). Il est aussi noté que les quantités de CCA lixiviés sur le terrain sont plus élevées au printemps, lors de la période de dégel. Pour Bergholm, le comportement au gel des sols argileux est essentiel : dans des sols agrégés, de nouveaux agrégats sont constitués par les alternances gel / dégel ce qui crée de nouveaux réseaux de porosité avec de nouvelles surfaces de contacts. Les éléments situés à proximité de ces surfaces ont tendance à être d'avantage lixiviés.

III.2 - Comparaison entre différents protocoles expérimentaux de lixiviation des CCA

Face à la multitude des protocoles expérimentaux en vigueur, souvent spécifiques à un cas de figure donné, nous avons décidé de conduire une approche expérimentale spécifique à notre objectif : Evaluer la mobilité des CCA dans une couche de dix centimètres de sols pollués.

Dans une série d'expériences, en colonnes, le protocole vise à conserver les conditions les plus proches de la réalité du terrain. Ces colonnes sont d'une conception inspirée pour une partie des travaux de Cameron [Cameron et al., 1990] et permettent des lixiviations sur des sols non déstructurés en évitant les effets de bord. Etant donnée l'hétérogénéité à toute échelle reconnue dans le sol, les expériences ont été effectuées sur plusieurs répliques.

Dans une autre série d'expériences, en batch, nous avons recherché des conditions certes moins réalistes mais plus simples à mettre en œuvre et plus facilement contrôlables. Rappelons que, comme nous l'avons présenté auparavant (cf. II.3.1), le batch est un réacteur fermé de conception très simple : il s'agit ici de flacons en polyéthylène hermétiquement fermés dans lesquels les sols sont mis en suspension dans une solution aqueuse.

III.2.1 - Modes opératoires

III.2.1.1 - Echantillonnage et préparation des colonnes

Les échantillons de sols proviennent du site A1 comme décrit au chapitre I (cf. I.2.2.3). En plus de la zone contaminée, nous avons prélevé une zone non contaminée du même sol. Pour les expériences de lixiviation, deux types d'échantillons ont été récoltés dans chacune de ces zones : l'un est un sol remanié et stocké en sachets et l'autre est un sol non déstructuré conditionné dans des colonnes PVC. La notion de sol remanié se définit par opposition à celle d'échantillon non remanié, par laquelle on entend un échantillon de sol dont la structure n'a pas été modifiée au cours du prélèvement et dont la phase solide présente ainsi une organisation théoriquement identique à celle du sol en place.

L'échantillonnage des colonnes de sol intact a été effectué selon la méthode décrite par Cameron et al. en 1990. Les échantillons sont prélevés à partir de la surface (fig. III.6).

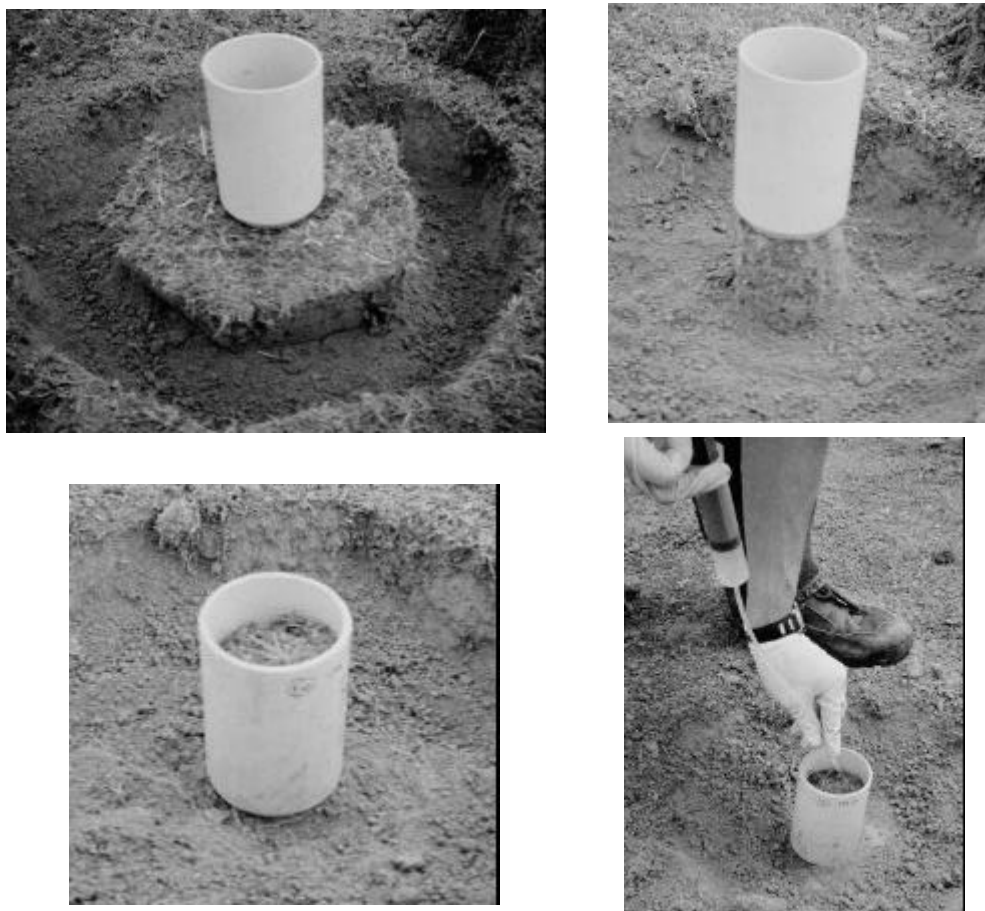


Figure III.6 : Echantillonnage d'une colonne de sol intact

Les cylindres de sol ont un diamètre de 7 cm et une longueur de $9 \pm 0,5$ cm (fig.III.7).

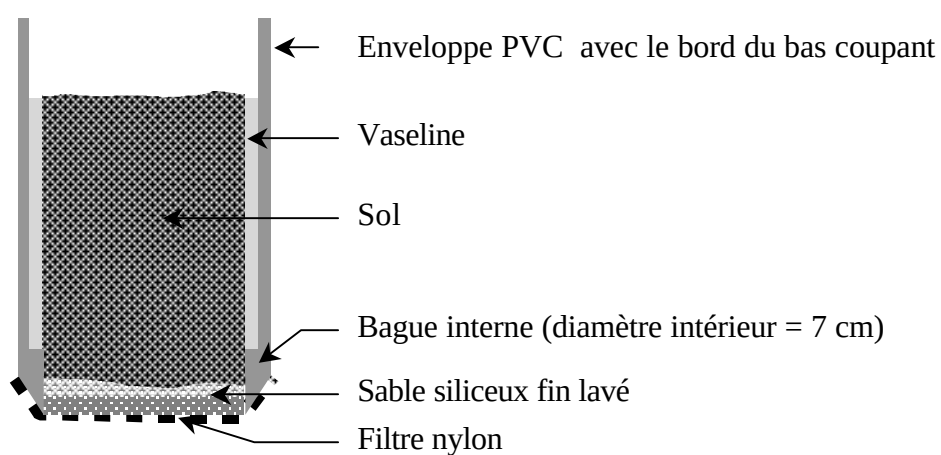


Figure III.7 : Schéma d'une colonne de sol pour les expérience de lixiviation

La conception des colonnes permet l'injection de vaseline fondue à environ 50°C entre le sol et les parois lisses des tubes PVC enveloppant les sols. En refroidissant à la température

ambiante, la vaseline se solidifie et limite ainsi les effets de bord lors des expériences de solubilisation.

Le sol remanié lors de l'échantillonnage a été prélevé autour et sur la même profondeur que les colonnes de sol intact. Ce sol a été séché à l'air ambiant et tamisé pour récupérer la fraction inférieure à 2 mm. Pour les colonnes de sol remanié, la vaseline est préalablement étalée à froid sur la paroi du tube PVC, formant ainsi une couche de 1 mm d'épaisseur. La masse de sol remanié introduite dans les colonnes est de 330 g pour une longueur de 9 cm.

Toutes les colonnes sont ensuite préparées pour la lixiviation en ajoutant une couche de sable d'un centimètre d'épaisseur environ et un filtre nylon. Sable et filtre ont été préalablement lavés à l'acide (HCl 2 M) et rincés à l'eau purifiée. Le sable, de forte perméabilité, assure la cohésion de la base de la colonne de sol tout en permettant une circulation du lixiviat. Il offre en outre une réactivité négligeable vis à vis du lixiviat. Enfin le filtre nylon supporte le poids de l'ensemble. Une colonne sans sol a été préparée afin de bien s'assurer de la non-réactivité des matériaux de ces composants (PVC, vaseline, sable, nylon) vis à vis des CCA. Un échantillon de sol non pollué a aussi été lixivié en batch et colonne.

Différentes configurations sont expérimentées :

Colonnes :

- Colonnes de sol intact pollué industriellement (Col-Intact-Indus)
- Colonnes de sol remanié pollué industriellement (Col-Remanié-Indus)
- Colonnes de sol intact pollué au laboratoire (Col-Intact-Labo)
- Colonnes de sol remanié pollué au laboratoire (Col-Remanié-Labo)

Batch :

- Batch avec sol pollué industriellement (Batch-Indus)
- Batch avec sol pollué au laboratoire (Batch-Labo)

Afin d'estimer l'hétérogénéité des résultats de lixiviation sur une même configuration expérimentale, pour les quatre types d'expériences en colonnes, quatre répliques de colonnes de sol intact (Col-Intact-Indus et Col-Intact-Labo) et trois répliques de colonnes de sol remanié ont été utilisées (Col-Remanié-Indus et Col-Remanié-Labo) soit au total 14 lixiviations en colonne ont été réalisées.

Pour les expériences en batch où les conditions sont supposées plus homogènes, seulement 2 répliques sont utilisées.

III.2.1.2 - Lixiviation en colonnes de sol

a - Conditions de pollution au laboratoire

La pollution au laboratoire a consisté à introduire, 20 jours avant les lixiviations, 25 ml d'une solution aqueuse chargée à 6,6 g/l de Cu(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et 13,2 g/l de Cr(VI)

($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'As(V) (As_2O_5) à travers la surface des colonnes de sol. Cela équivaut à des teneurs dans les colonnes de sol d'environ 1000 mg/kg de Cr et As et 500 mg/kg de Cu. Les espèces et leurs teneurs respectives ont été choisies par analogie avec les formulations industrielles de traitement en CCA (rapport Cr/Cu/As : 1/0,5/1). Les teneurs absolues des solutions introduites sont conformes aux valeurs mesurées du Cu dans les sols pollués industriellement (en faisant l'hypothèse d'une fixation rapide et totale du Cu).

b - Simulation des cycles de pluie

Afin de simuler des cycles de pluie, une solution aqueuse à 0,001 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ d'un volume équivalent à celui des pores de sol (1 volume poral) a été introduite dans chaque colonne toutes les 48 heures. L'ajout de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ permet de simuler les conditions électrolytique de l'eau de pluie (Il faut aussi noter que l'utilisation d'eau purifiée entraîne souvent un colmatage des colonnes par la défloculation, remobilisation et dépôt des argiles dans les pores du sol). Pour évaluer le volume de la porosité des colonnes de sol, une masse (m) d'une colonne de volume connu de sol non déstructuré et séché à l'air ambiant est pesée. Le volume de la porosité (V_p) est calculé et reporté relativement au volume total (V_t) (en %) suivant la relation : $V_p = 1 - [(V_t / m) / 2,65]$. La valeur 2,65 correspond à un poids volumique moyen de la partie solide du sol (en faisant l'hypothèse qu'elle est essentiellement composée de matière minérale). Pour un sol et riche en matière organique, cette valeur est surestimée.

L'utilisation de bouteilles de Mariotte, positionnées au-dessus des colonnes, permet de recouvrir la surface des colonnes d'une hauteur constante (quelques millimètres) de solution aqueuse. De cette manière, l'écoulement dans les colonnes se fait en régime saturé. Le débit n'est pas contrôlé mais mesuré en pesant les fractions collectées à des temps connus. Entre chaque cycle de lixiviation, les colonnes sont hermétiquement fermées afin d'éviter toute évaporation. En effet, pour des sols plutôt argileux, le séchage à l'air provoque une contraction de la texture, en grande partie irréversible [Tessier, 1991]. Des fractions de lixiviat sont collectées via un entonnoir fixé à la sortie de chaque colonne. Les concentrations en CCA des fractions ont été analysées par spectrométrie d'émission (ICP-AES).

III.2.1.3 - Lixiviation en batch

a - Pollution au laboratoire

Comme pour les colonnes remaniées, le sol a été séché et tamisé pour récupérer la fraction inférieure à 2 mm. Dans le cas de la pollution au laboratoire, 5 g de sol de la partie non contaminée ont été introduits dans un tube à centrifuger de 50 ml avec 30 ml d'une solution aqueuse contenant 140 mg/l de Cr(VI) ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 240 mg/l de Cu(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et 180 mg/l d'As(V) (As_2O_5). Cela équivaut à des teneurs rapportées au sol de 860 mg/kg de Cr, 1080 mg/kg d'As et 1450 mg/kg de Cu. Après 20 jours de temps de contact, la phase aqueuse a été séparée des constituants solides du sol par centrifugation (15 000 tours/min. pendant 30 min.) et filtration (filtres Whatmann n°542). Les concentrations en CCA dans la solution aqueuse ainsi extraite ont été analysées par spectrométrie d'absorption

atomique. Les teneurs en CCA retenus par les constituants solides du sol peuvent alors être calculées par différence entre les quantités ajoutées au départ à la solution aqueuse et les quantités dans la solution aqueuse mesurées à la fin du temps de contact.

b - Cycles de lixiviation

La solubilisation en batch s'est déroulée par cycles de désorption. Deux répliques de Batch-Indus et Batch-Labo ont été utilisées. Pour chaque réplique, 5 g de sol ont été placés dans un tube à centrifuger de 50 ml avec 30 ml d'une solution aqueuse à 0,001 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Après 48 heures, le surnageant a été séparé des particules de sol par centrifugation et filtration et les teneurs en CCA ont été analysées comme décrit précédemment. Le sol humide a été pesé et remis aussitôt en suspension dans 30 ml d'une solution aqueuse à 0,001 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Le cycle a été répété 8 fois.

III.2.1.4 - Incertitudes sur les concentrations des CCA en solution aqueuse

Compte tenu des faibles concentrations rencontrées dans certain cas, nous avons étudié les incertitudes sur les mesures des concentrations en CCA dans les solutions de lixiviation. Les analyses ont été faites principalement par ICP-AES sur des solutions aqueuses acidifiées à 1 % d'acide nitrique concentré. Des analyses supplémentaires ont été réalisées par d'autres techniques d'analyse (chromatographie ionique, spectrométrie d'absorption atomique à flamme ou à four graphite) afin de certifier la qualité des résultats. Dans la grande majorité des cas, les résultats restent très proches les uns des autres.

Les incertitudes liées à la mesure sont principalement dues à la précision de la technique analytique et éventuellement au stockage et vieillissement des échantillons. La répétabilité de la mesure en ICP-AES a été testée en analysant les mêmes échantillons au cours de plusieurs séances d'analyses (une séance comprend la mise en marche et la chauffe de l'appareil, la calibration par le passage de standards fraîchement préparés et la mesure des échantillons avec un contrôle régulier de la dérive), sur une durée de 24 jours [annexe F].

Comme pour la mesure des teneurs en CCA dans les sols, les incertitudes sont plus importantes aux faibles teneurs et variables en fonction de l'élément. Le cuivre est l'élément entaché de la plus forte d'incertitude par rapport au chrome et à l'arsenic. Aux vues de ces données, les coefficients de variation (CV) retenus sont :

- Cr : 20 % pour des concentrations entre 10 et 50 $\mu\text{g/l}$ et 5 % pour des concentrations supérieures.
- Cu : 50 % pour des concentrations entre 20 et 100 $\mu\text{g/l}$ et 20 % pour des concentrations supérieures.
- As : 25 % pour des concentrations entre 30 et 500 $\mu\text{g/l}$ et 5 % pour des concentrations supérieures. Pour des concentrations inférieures à 100 $\mu\text{g/l}$, nous avons systématiquement mesuré en parallèle l'As en spectrométrie d'absorption atomique avec un générateur d'hydrures ; l'incertitude est alors de l'ordre de 10 % jusqu'à 10 $\mu\text{g/l}$.

III.2.2 - Résultats et discussion de chaque technique

III.2.2.1 - Lixiviation en colonne

a - Colonnes de sol intact pollué industriellement (Col-Intact-Indus)

Les résultats présentés sur la figure III.8 sont les moyennes des concentrations pondérées par le volume de chaque fraction collectée lors d'un cycle de lixiviation. Le détail prenant en compte les résultats sur chaque fraction sera exposé plus loin.

Les concentrations des lixiviats des quatre répliques de colonnes de sol étudiées sont notablement différentes. Les écarts les plus importants ont été observés pour le Cr, au 6^{ème} cycle de lixiviation, avec des valeurs de concentration allant de 15 à 57 µg/l (soit une variation d'un facteur de 3,8). L'As présente aussi des variations assez fortes au 8^{ème} cycle, avec des valeurs de concentrations allant de 157 à 470 µg/l (soit une variation d'un facteur 3). Seule la réplique 2 fournit des concentrations plus élevées à partir du 5^{ème} ou 6^{ème} cycle. Ce point peut être expliqué, en partie, par la variation des débits de lixiviation.

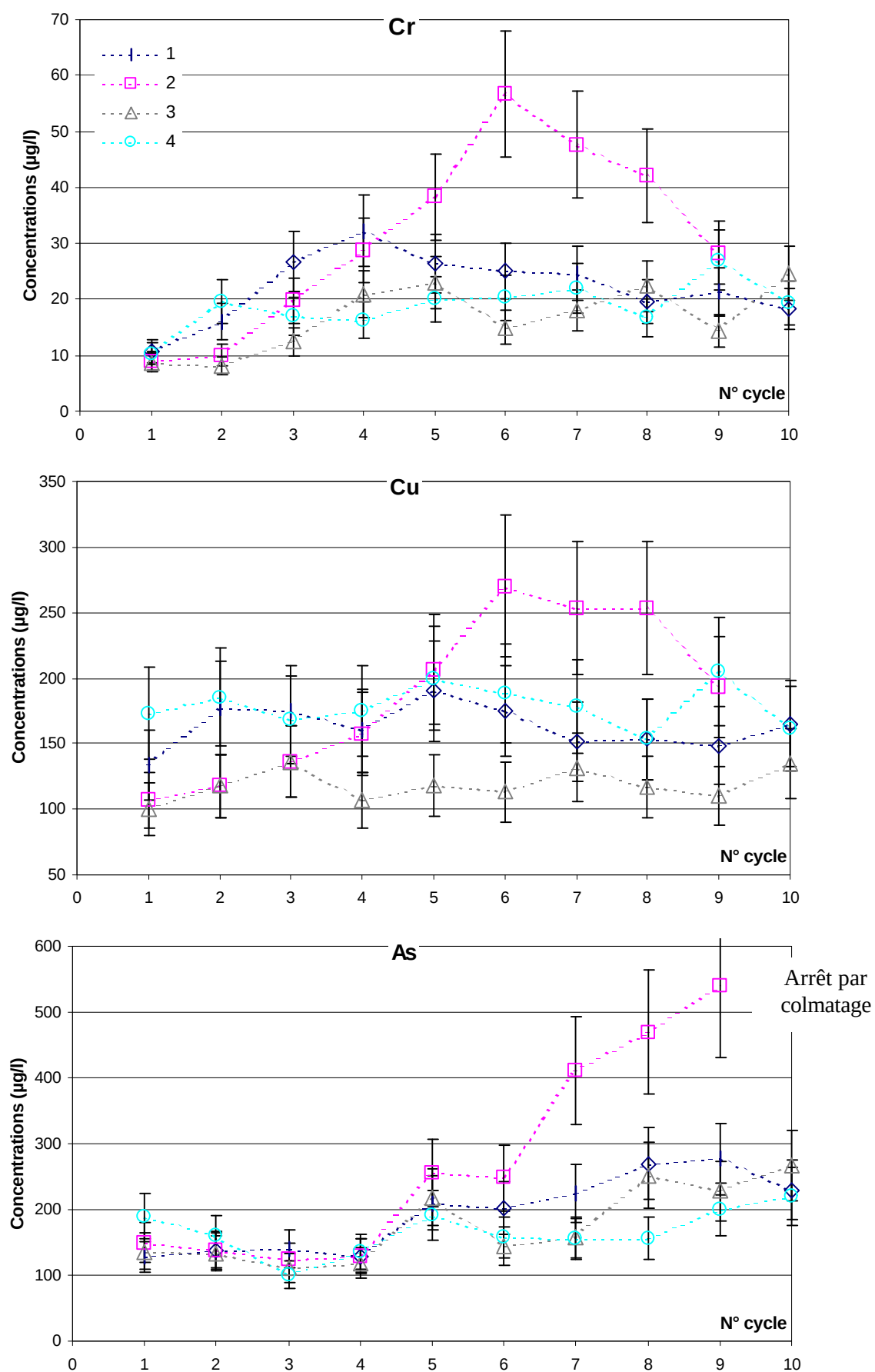


Figure III.8 : Concentrations en CCA des lixiviats obtenus sur les 4 Col-Intact-Indus-A1.

Nous constatons que, d'une manière générale, les concentrations diminuent lorsque le débit augmente (fig. III.9). Dans le cas de la réplique 2, le débit et les concentrations sont bien anti-corrélés.

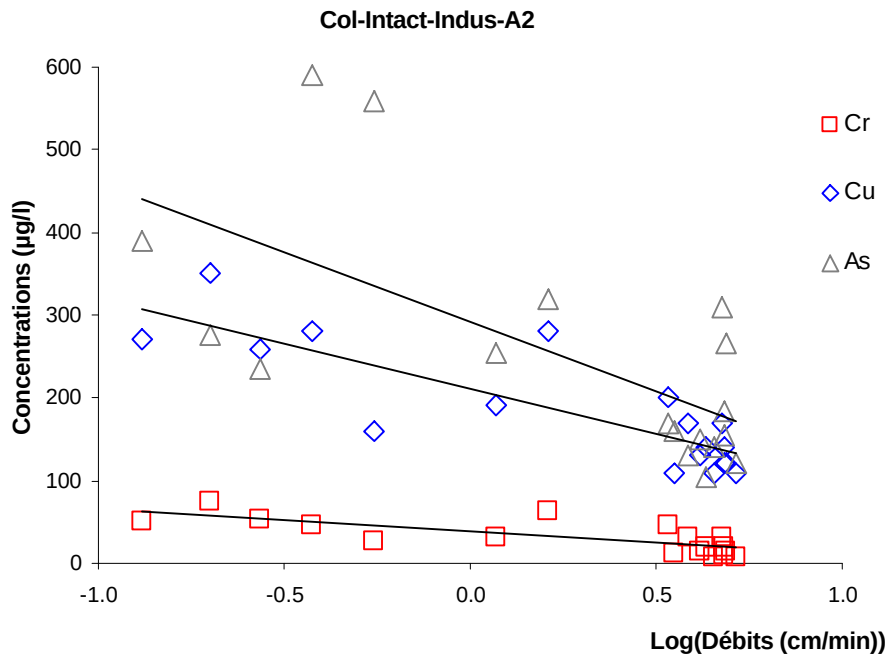


Figure III.9 : Relation entre les concentrations en CCA lixiviés et les débits tout au long des cycles pour Col-Intact-Indus-2.

En outre, il est à noter que les concentrations des lixiviats de chaque réplique ne sont pas corrélées aux teneurs initiales en CCA des répliques du sol (fig. III.10).

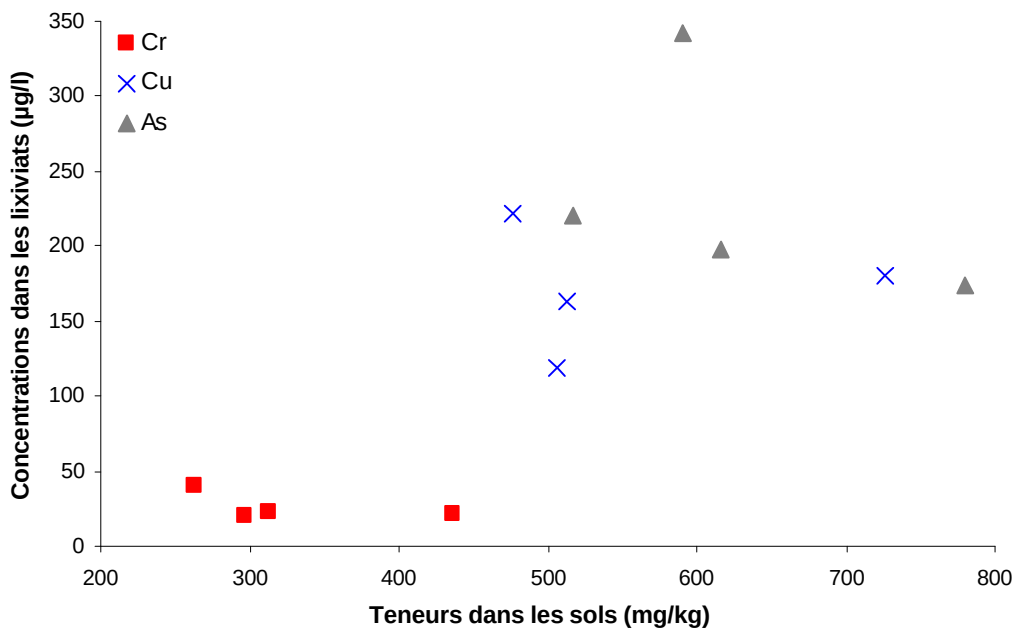


Figure III.10 : Relation entre les concentrations en CCA lixiviés et les teneurs en CCA dans les sols.

Plus en détail, nous nous sommes intéressés aux écarts des concentrations de chaque élément pour les répliques 1, 3 et 4.

Pour le Cr, deux phases de lixiviation plus ou moins marquées peuvent être dégagées. Dans la première phase (cycles 1 à 4-5), les concentrations en Cr augmentent à partir d'environ 10 µg/l. Dans la deuxième phase (cycles > 4-5), elles oscillent entre deux extremum encadrant une valeur moyenne d'environ 20 µg/l. Pour chaque réplique, les valeurs centrales ($vc = (\text{maximum} + \text{minimum}) / 2$) et des pourcentages de variation sur ces valeurs ($((\text{maximum ou minimum} - vc) / vc) \times 100$) ont été calculés entre le 5^{ème} et le 10^{ème} cycle (tab. III.2).

Tableau III.2 : Moyennes et variations des concentrations en Cr des répliques 1, 3 et 4			
Variation des concentrations en Cr entre le 5^{ème} et le 10^{ème} cycle	R1	R3	R4
Valeurs centrales (µg/l) :	22	20	22
Fourchette des concentrations :			
Variations relatives (%) :	18	26	24
Variations absolues (µg/l) :	± 4	± 6	± 5

En considérant les valeurs centrales et leur pourcentage de variation, les concentrations en Cr des répliques 1, 3 et 4 peuvent être considérées comme confondues. De plus, en tenant compte des incertitudes analytiques mentionnées dans la partie III.2.1.4 qui sont ici de 20 % pour la gamme de concentrations mesurées, un pourcentage de variation « total » (pvt) peut être calculé de la manière suivante :

Calcul de la valeur minimale et de la valeur maximale des concentrations (Vmin et Vmax) :

Vmin = 20 % de réduction sur la valeur minimale des répliques, soit :

$$14 - (14 \times 0,2) = 11,2 \text{ µg/l}$$

Vmax = 20 % d'augmentation sur la valeur maximale des répliques, soit :

$$27 + (27 \times 0,2) = 32,4 \text{ µg/l}$$

Moyenne centrée (mc) de Vmin et Vmax = $(V_{\text{max}} - V_{\text{min}} / 2) = 21,8 \text{ µg/l}$

pvt = (valeur absolue de (mc – Vmin ou Vmax) / mc) x 100 = 49 %

En récapitulant, après élimination de la réplique 2, à partir du 5^{ème} cycle de lixiviation, une concentration constante de Cr de 21,8 µg/l est obtenue avec un pourcentage de variation de 49 % soit en arrondissant :

$$\text{Cr} = 22 \pm 11 \text{ µg/l} \quad \text{à partir du 5^{ème} cycle sur les Col-Intact-Indus}$$

La même approche est utilisée pour décrire le comportement des variations des concentrations en Cu et As. Nous retrouvons bien le cas particulier de la réplique 2 à partir des 5^{ème} et 6^{ème} cycles. Les deux phases chronologiques de lixiviation reconnues pour le Cr n'ont pas été observées pour le Cu et l'As. Les concentrations en Cu restent globalement constantes au cours des cycles tandis que les concentrations en As semblent évoluer en 2 paliers, un bas puis un haut, séparés entre le 4^{ème} et le 5^{ème} cycle.

De la même manière que pour le Cr, une brève analyse des données a été faite entre le 5^{ème} et le 10^{ème} cycle en éliminant la réplique 2 (tab. III.3).

Tableau III.3 : Moyennes et variations des concentrations en Cu des répliques 1,3 et 4			
Variation des concentrations en Cu entre le 5^{ème} et le 10^{ème} cycle	R1	R3	R4
Valeurs centrales (µg/l)	169	123	179
Fourchette des concentrations :			
Variations relatives (%) :	12	10	14
Variations absolues (µg/l) :	± 19	± 13	± 26

Seules les répliques 1 et 4 peuvent être considérées comme confondues sur le critère des pvm. Il faut alors tenir compte des incertitudes analytiques qui sont ici de 20 % pour la gamme de concentrations mesurées en Cu, déterminées de la même manière que pour le Cr, pour pouvoir considérer les 3 répliques comme confondues.

Au final, la concentration en Cu est de :

$$\text{Cu} = 169 \pm 79 \text{ µg/l} \quad \text{à partir du 5^{ème} cycle sur les Col-Intact-Indus}$$

Enfin pour l'As, nous avons les valeurs présentées dans le tableau III.4. Les répliques 1, 2 et 3 sont considérées comme confondues sur le seul critère des pvt.

Tableau III.4 : Moyennes et variations des concentrations en As des répliques 1,3 et 4			
Variation des concentrations en As entre le 5^{ème} et le 10^{ème} cycle	R1	R3	R4
Valeurs centrales (µg/l)	239	206	188
Fourchette des concentrations :			
Variations relatives (%) :	16	30	17
Variations absolues (µg/l) :	± 37	± 61	± 33

La concentration en As est de :

$$\text{As} = 218 \pm 87 \text{ µg/l} \quad \text{à partir du 5^{ème} cycle sur les Col-Intact-Indus}.$$

En considérant les concentrations en CCA ainsi moyennées (mais aussi sans moyenne), nous avons les concentrations solubilisées dans l'ordre suivant : $\text{Cr} < \text{Cu} \leq \text{As}$ pour les Col-Intact-Indus. Ce résultat va bien dans le sens des données bibliographiques présentées en début de chapitre.

Une autre observation remarquable est que les concentrations en CCA sont plus fortes dans les premières fractions échantillonnées à chaque cycle de lixiviation (fig. III.11).

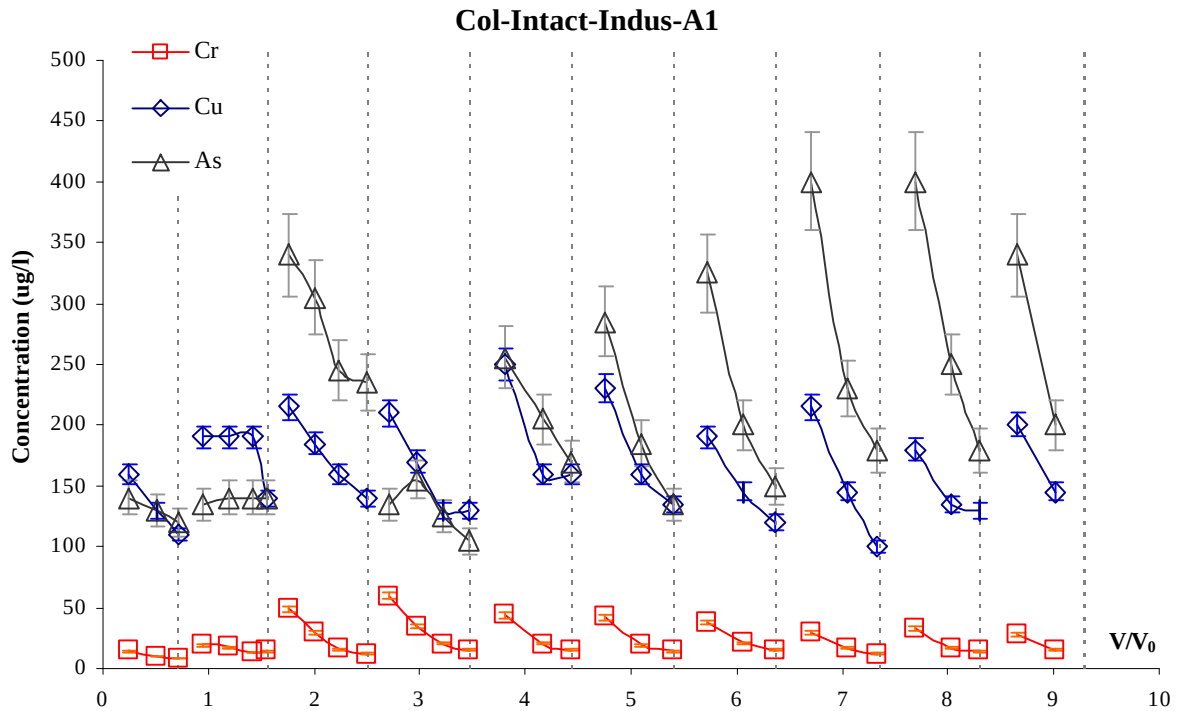


Figure III.11 : Lixiviation des CCA à partir de Col-Intact-Indus-A1. Les pointillés représentent les périodes entre 2 cycles de lixiviation.

Un tel phénomène nous semble lié à la structure du sol. Le sol possède en effet des pores de tailles différentes plus ou moins connectés entre eux. La solution aqueuse traversant un sol circule donc préférentiellement dans les gros pores (macropores) tandis qu'elle est quasiment immobilisée dans les petits pores (micropores). Les éléments dissous sont alors transportés plus rapidement par convection dans la macroporosité que par diffusion dans la microporosité.

Au cours des expériences en colonne il y aurait donc 2 phases :

- 1- Diffusion des CCA à partir des micropores jusque dans le film de solution retenue sur la paroi des macropores lors de la période entre 2 lixiviations.
- 2- Dilution et entraînement des CCA accumulés dans le film lors de la séquence de lessivage suivante. Le volume de lessivage étant plus important que le volume des macropores, les premières fractions recueillies sont alors plus concentrées en CCA.

b - Sol en Colonnes Intact Pollué au Laboratoire (Col-Intact-Labo)

Pour les Col-Intact-Labo les différences de concentrations entre les répliques sont importantes (fig. III.12). Si elles tendent à s'atténuer par la suite, on note qu'au 8^{ème} cycle ces différences sont d'environ un facteur 2,5 pour le Cr et l'As, et d'un facteur de plus de 13 pour le Cu. Seules peuvent être considérées comme confondues les répliques 1 et 3 pour le Cr et les répliques 1 et 4 d'un côté et 2 et 3 de l'autre pour l'As.

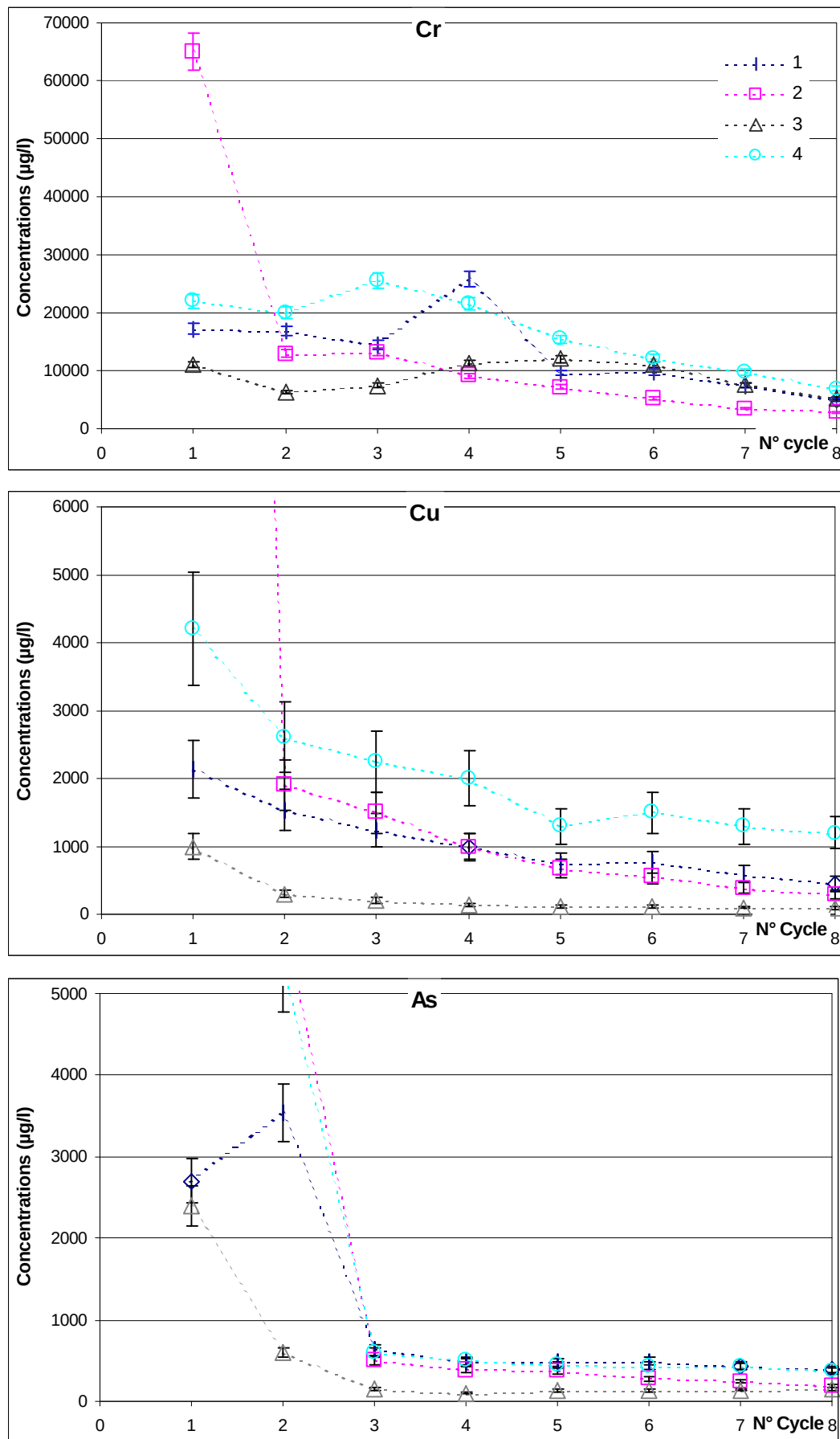


Figure III.12 : Résultats de lixiviation des CCA par les 4 Col-Intact-Labo-A1.

Malgré ces différences, pour toutes les répliques et éléments confondus, la tendance générale est une diminution des concentrations de moins en moins marquée au cours des cycles. Il se trouve même que les répliques 3 et 4 atteignent un palier à partir du 5^{ème} cycle pour le Cu, comme les répliques 1, 3 et 4 à partir du 3^{ème} cycle pour l'As, tandis que les concentrations en Cr continuent de baisser pour les répliques. Il est difficile, dans ce cas, de proposer une moyenne de concentrations au cours de cycles et de comparer quantitativement les répliques.

La diminution des concentrations semble cette fois-ci plus liée au fait d'avoir une pollution relativement peu vieillie en laboratoire par rapport au terrain, plutôt qu'à des différences de débit qui se stabilisent entre 3 et 5 ml/min. Les hautes concentrations du début de lixiviation seraient dues à la solubilisation des éléments peu fixés dans les macropores du sol.

Globalement, nous avons l'ordre de solubilisation : $As < Cu \ll Cr$ pour les Col-Intact-Labo. Ce résultat est différent du précédent en Col-Intact-Indus et confirme lui aussi les données bibliographiques obtenues dans des conditions comparables.

c - Sol en Colonnes Remanié Pollué Industriellement (Col-Remanié-Indus)

Le fait de remanier le sol par désagrégation manuelle et tamisage permet une meilleure homogénéisation de la distribution des polluants ainsi que des propriétés physico-chimiques du sol. Ceci transparait bien sur les écarts de concentration entre répliques qui sont très réduits pour le Cr et le Cu (moins de 15 % après le 3^{ème} cycle). L'écart des concentrations de l'As entre les répliques est plus fort (jusqu'à 55 % au 6^{ème} cycle). De ce fait, les concentrations des CCA ont été moyennées pour les 3 répliques (fig. III.13).

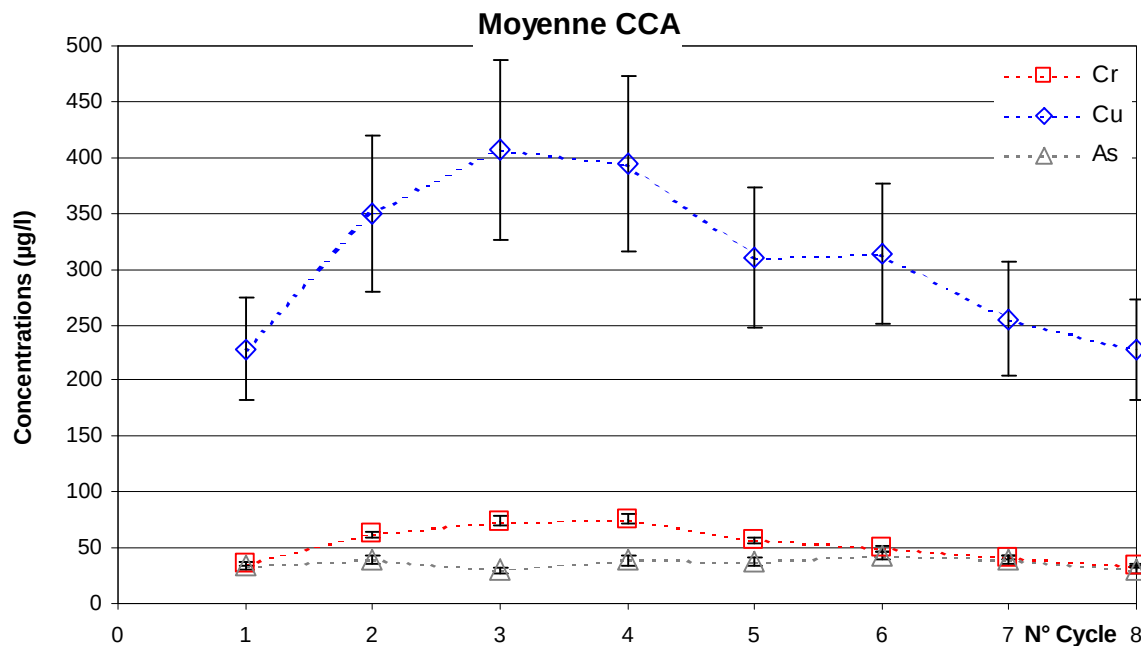


Figure III.13 : Résultats de lixiviation des CCA par les 4 Col-Remanié-Indus-A1.

La tendance au cours des cycles de lixiviation montre une augmentation des concentrations jusqu'au 3^{ème} – 4^{ème} cycles puis une diminution pour le Cr et le Cu. Au 8^{ème} cycle, les concentrations en Cr et Cu sont respectivement en moyenne de 50 et 300 µg/l. L'As voit ses concentrations rester en moyenne constantes autour de 50 µg/l.

Globalement, nous obtenons l'ordre de solubilisation : $As < Cr \ll Cu$ pour les Col-Remanié-Indus. Cette fois, ce résultat n'est pas en accord avec les données bibliographiques. Nous tenterons d'élucider ce point lors de la discussion sur la comparaisons des techniques.

d - Sol en Colonnes Remanié Pollué au Laboratoire (Col-Remanié-Labo)

La variabilité des concentrations des lixiviats est relativement forte dans ce cas (fig. III.14). De plus, en terme de tendances, chaque élément se comporte différemment au cours des cycles. Les concentrations en Cr et Cu augmentent jusqu'au 4^{ème} cycle puis se stabilisent ou diminuent. Les concentrations en As ne font qu'augmenter.

Les plus grands pourcentages de variation, pris entre le 5^{ème} et 8^{ème} cycle, sont de l'ordre de 30 % pour les trois éléments.

Globalement, nous trouvons un ordre de solubilisation : $As \quad Cu < Cr$ pour les Col-Remanié-Labo.

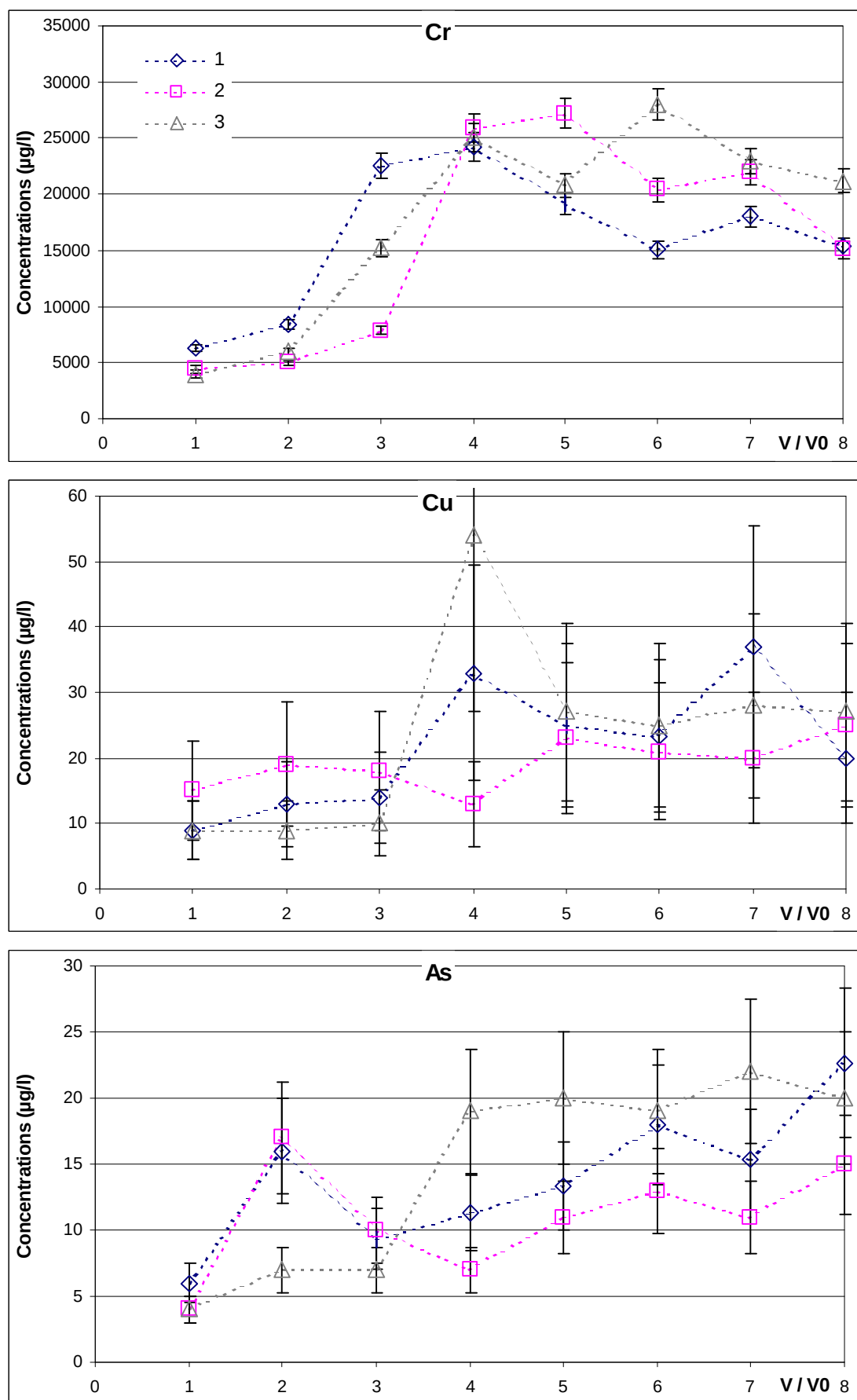


Figure III.14 : Résultats de lixiviation des CCA par les 4 Col-Remanié-Labo-A1.

III.2.2.2 - Lixiviation en batch

a - Sol en Batches Pollué Industriellement (Batch-Indus)

Compte tenu des incertitudes liées à la technique de mesure, les résultats sont considérés comme identiques entre les 2 répliques (fig. III.15).

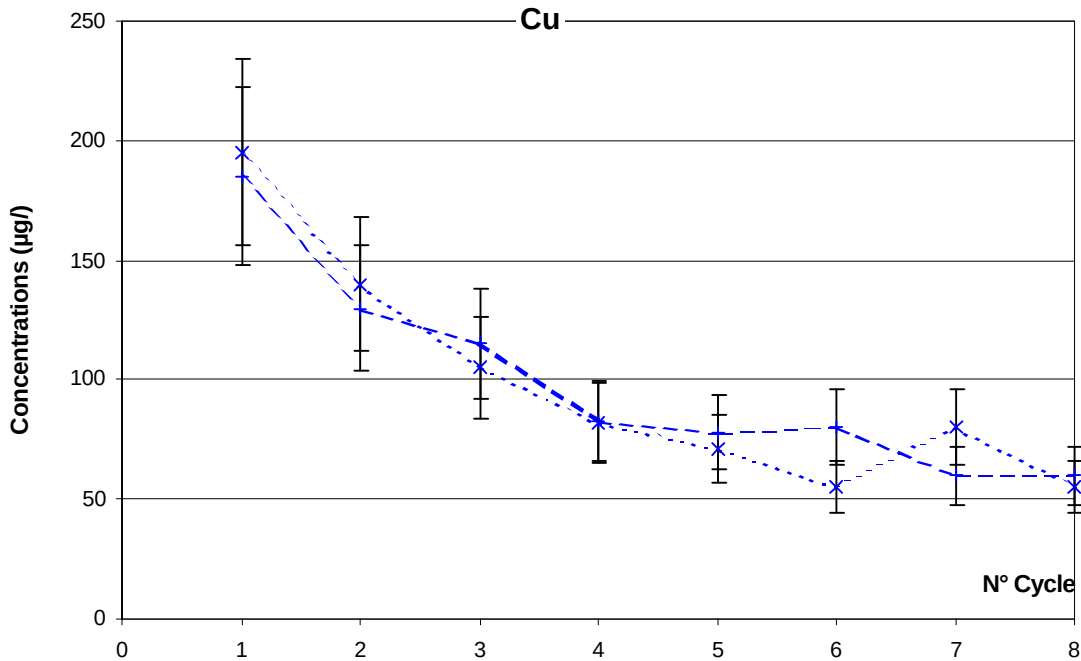


Figure III.15 : Exemple montrant la différence des quantités de Cu lixivié par Batch-Indus.

Le comportement du Cr et Cu au cours des cycles est similaire : la concentration dans le lixiviat décroît lors des premiers cycles puis semble se stabiliser ou ne décroître que lentement (fig. III.16). Les résultats obtenus pour l'As sont plus erratiques.

Les concentrations lixiviées provenant de ces batches de sols pollués industriellement vont dans l'ordre : $Cr < Cu < As$. Cet ordre est identique à celui que nous avons obtenu pour les colonnes intactes polluées industriellement.

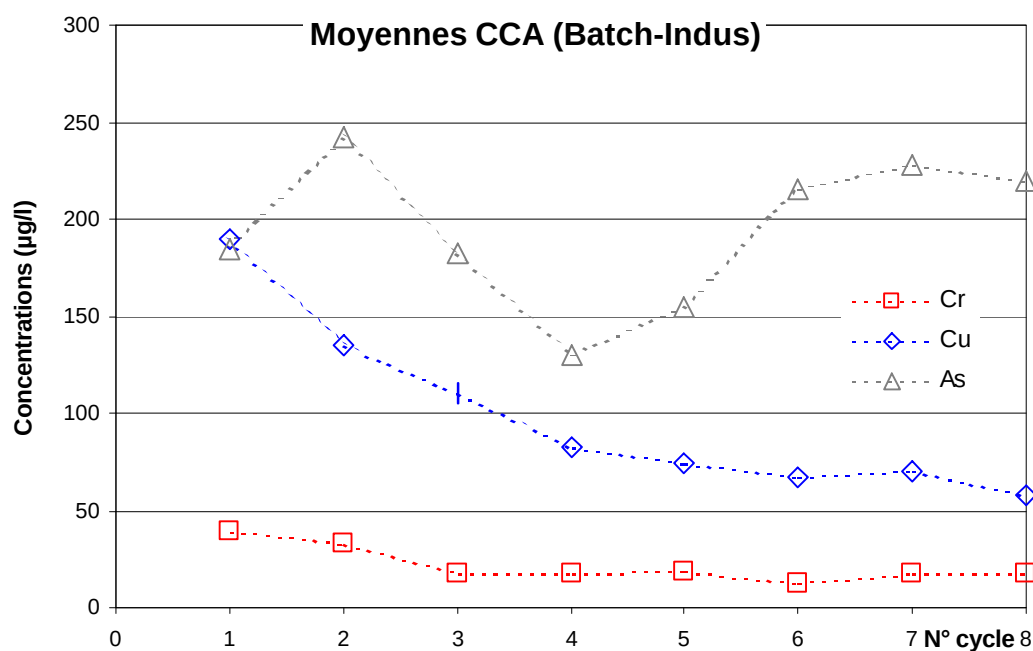


Figure III.16 : Lixiviation des CCA en Batch-Indus.

b - Sols en Batches Pollué Laboratoire (Batch-Labo)

La lixiviation en Batch-Labo montre une forte décroissance des concentrations des lixiviats pour les premiers cycles puis semble atteindre un palier à partir du 5^{ème} cycle (fig. III.17).

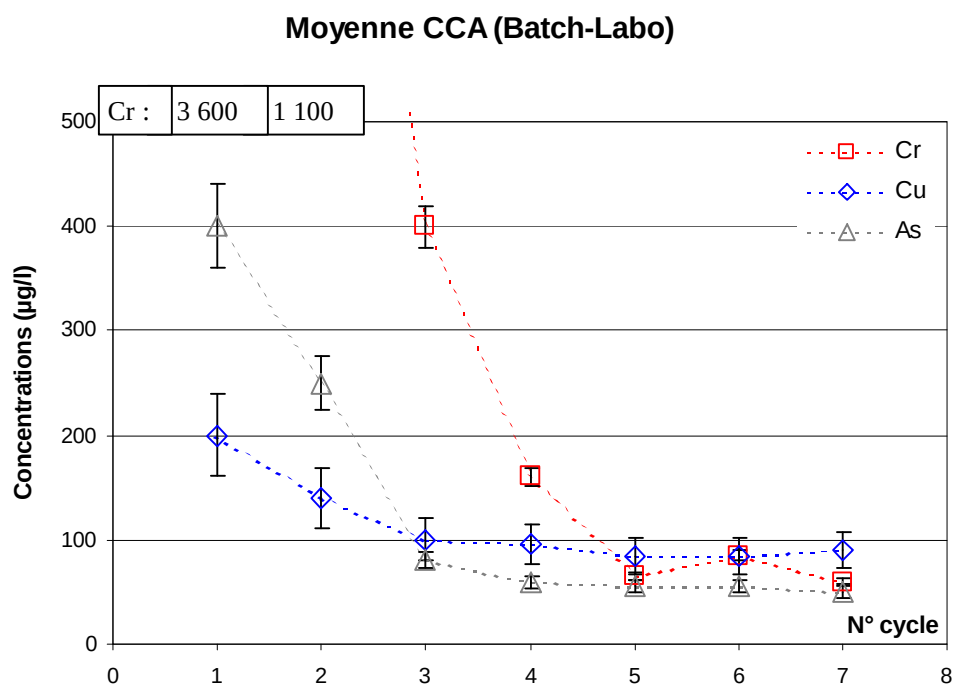


Figure III.17 : Lixiviation des CCA par des sols en Batch-Labo.

Les concentrations lixiviées suivent l'ordre : $\text{As} < \text{Cr} < \text{Cu}$.

III.2.3^e- Comparaison des techniques expérimentales et interprétations des résultats

D'une manière générale, la forme des courbes est différente entre chaque type d'expériences (fig. III-18).

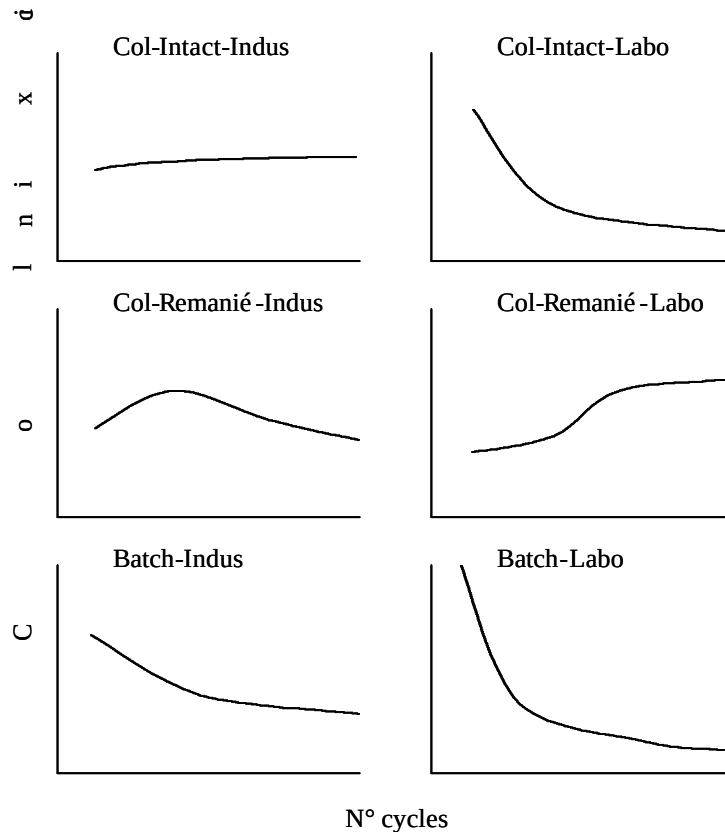


Figure III.18 : Comparaison de la forme générale des courbes de lixiviation.

Les concentrations dans les colonnes polluées industriellement, peuvent être considérées comme constantes après les 2 ou 3 premiers cycles de lixiviation. Ce fait peut indiquer que le vieillissement de la contamination conduit à un état quasi stationnaire de la lixiviation. Notons que l'effet de vieillissement fait décroître la solubilité des métaux avec le temps [Swift & McLaren, 1991]. Les expériences à court terme de sorption de métaux sur des sols surestiment alors leur solubilité.

Pour les colonnes polluées au laboratoire, l'état quasi stationnaire est atteint au bout d'un nombre plus important de cycles par rapport au cas précédent. De plus, en suivant les premiers cycles, les concentrations dans les lixiviats diminuent pour les sol intactes et augmentent pour les sols remaniés. Les macropores des sols intactes pourraient conduire directement les CCA à travers la colonne alors que, pour les sols remaniés, un front de lixiviation progressif peut se développer dans les micropores.

Dans le cas des batchs, les lixiviats des premiers cycles sont toujours plus enrichis en CCA. Ces premiers cycles peuvent correspondre à un état de transition dit de « lavage » où des réactions de solubilisation peuvent se faire dans les nouvelles conditions du laboratoire.

entre les espèces de Cr et de Cu fixées faiblement au sol et la solution de lixiviation. Des échanges cationiques avec le Ca^{2+} sont envisageables si nous considérons le Cr sous forme Cr^{3+} ou $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ et le Cu sous forme Cu^{2+} . Il est possible aussi que des colloïdes contenant les CCA soient lixiviés. Après 3 ou 4 cycles, les quantités lixiviées de CCA peuvent être considérées comme constantes. Cela peut correspondre à un état où la concentration des éléments est presque en équilibre avec les CCA dans les sols des batchs.

Qualitativement, les CCA ne sont pas lixiviés dans les mêmes quantités suivant les techniques expérimentales (tab. III.5).

Tableau III.5 : Comparaisons qualitatives des concentrations en CCA en fonction des techniques expérimentales

	Moins concentré	Plus concentré
Col-Intact-Indus	Cr	As
Col-Intact-Labo	As	Cr
Col-Remanié-Indus	As	Cu
Col-Remanié-Labo	As	Cr
Batch-Indus	Cr	As
Batch-Labo	As	Cu

Une autre comparaison entre les techniques expérimentales est réalisée sur des critères de quantification basés sur les concentrations en CCA choisies parmi les cycles où les lixiviats sont «jugés» les plus significatifs. (tab. III.6)

Tableau III.6 : Comparaisons quantitatives des concentrations en CCA ($\mu\text{g/l}$) en fonction des techniques expérimentales

$\mu\text{g/l}$ « significatifs »	Cr	Cu	As
Col-Intact-Indus (5-8)	22	169	218
Col-Intact-Labo (8)	< 5150 (2800-6900)	< 1200 - 90	< 165 -385
Col-Remanié-Indus (8)	< 50	< 300	50
Col-Remanié-Labo (8)	< 12900	18	< 14
Batch-Indus (6-8)	16	65	221
Batch-Labo (5-7)	70	87	53

Le Cr est plus facilement mobilisable dans les colonnes lors d'une pollution au laboratoire. En ce qui concerne les Batchs-Labo, le Cr semble peu retenu lors de la phase de fixation et est fortement lixivié lors des premiers cycles. Initialement, que ce soit au laboratoire ou sur les sites industriels, le Cr est introduit sous forme Cr(VI) qui donne des espèces anioniques dans la solution aqueuse du sol. Ces espèces restent facilement solubles. Il a été montré que le Cr(VI) réagit avec la matière organique du sol pour donner du Cr(III) peu lixiviable. Une hypothèse est alors de supposer que le Cr introduit sur site a eu plus de facilité à se transformer en Cr(III) par des temps de contact non seulement plus longs mais aussi probablement plus répétitifs que ceux du laboratoire (une seule pollution sur sol sec avec un temps d'attente de 20 jours avant la première lixiviation).

Les différences de concentrations en Cu et As restent plus difficiles à expliquer.

Cette étude de comparaison de techniques expérimentales a donc mis en évidence des différences importantes dans les concentrations en CCA lixiviés. Ce point semble important à considérer dans le cadre des estimations du risque. Par exemple, les expériences où le Cr(VI)

est introduit durant des périodes relativement courtes surestiment la mobilité de cet élément dans la solution aqueuse du sol. L'As est moins concentré dans les lixiviats des colonnes de sols remaniés, ce qui sous estime le risque par rapport aux colonnes de sols intacts.

III.3 - Lixiviation des CCA a partir de sols de types différents

Après avoir comparé différentes techniques expérimentales, nous avons réalisé une série d'expériences de lixiviation en colonne de sols intacts pollués industriellement en parallèle avec une série d'expériences de lixiviation en batch des mêmes sols pollués industriellement. Dans le premier cas de figure nous avons cherché à nous rapprocher des conditions du terrain tandis que dans le second, nous avons voulu la simplicité. Ces expériences sont réalisées dans un objectif de traitement statistique des données développé dans le chapitre suivant.

III.3.1 - Matériels et méthodes

III.3.1.1 - Expériences de lixiviation en colonne

Les expériences de lixiviation en colonne de sol non remanié et pollué par les activités de traitement du bois (Col-Intact-Indus) ont porté sur les 14 zones de prélèvement décrites au chapitre I. Elles sont globalement réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les sols de la zone A1 (partie III.2.1.1). Néanmoins certaines modifications ont été apportées. La dimension des cylindres de sol est de 10 cm de diamètre et 10 cm de hauteur. Un entonnoir est fixé hermétiquement avec du silicone à la base de chaque colonne puis relié à une pompe péristaltique afin de pouvoir contrôler le débit. Pour chaque zone de prélèvement, nous avons appliqué une vitesse du même ordre de grandeur que la vitesse de pénétration d'eau réalisée sur le terrain. Pour cela, une petite fosse cylindrique (10 cm de diamètre et 10 cm de profondeur) est creusée à proximité du lieu d'échantillonnage des colonnes et saturée en eau pendant une heure environ. La vitesse de pénétration est alors estimée en mesurant le temps que met un volume d'eau (mesuré par différence de hauteur d'eau) pour pénétrer dans le sol. Cette méthode relativement imprécise a l'avantage d'être pratiquée in-situ et d'être rapide (1 ou 2 h). Elle peut, en outre, être réalisée en même temps que l'échantillonnage des colonnes. La figure IV.19 récapitule les caractéristiques d'un tel montage.

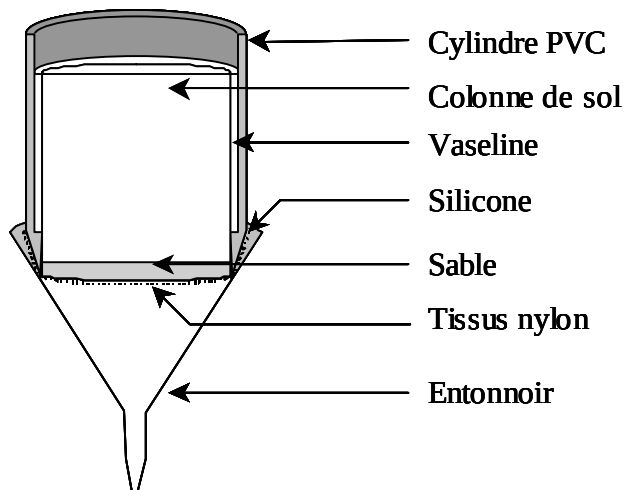


Figure III.19 : Montage d'une colonne de sol non remanié pour les expériences de lixiviation.

Deux stratégies de lixiviation ont été adoptées :

- 1- Pour évaluer la variabilité des quantités en CCA lixiviés pour un sol de même nature, 4 répliques d'une même zone de prélèvement (A1 et de B1 à B4) sont utilisées pour les expériences de lixiviation.
- 2- Une seule réplique est utilisée pour les autres zones de prélèvement (de C1 à E3 avec deux répliques pour C3).

Au total, ce sont donc 30 colonnes de sol non remanié qui ont été lixiviées.

De manière à optimiser le nombre des analyses chimiques, pour chaque cycle, le nombre de fractions des volumes de lixiviation échantillonnés ne sont pas les mêmes en fonction des colonnes. Lorsque les lixiviations sont faites sur les 4 répliques d'un même sol, seul une réplique est choisie pour être échantillonnée en 3 fractions de volume égal de lixiviat à chaque cycle. Pour les autres colonnes, les 3 fractions de volume égal sont échantillonnées seulement sur 2 ou 3 cycles.

Pour chaque fraction de lixiviat, les CCA ont été analysés par ICP-AES. Le pH et la conductivité ont aussi été mesurés.

Une fois que les conditions de lixiviation ont été jugées quasi-stationnaires (entre le 4^{ème} et le 7^{ème} cycle), des mesures de concentrations d'espèces spécifiques des CCA en solution aqueuse ont été effectuées. Le Cr(VI) a été mesuré par la méthode à la diphenylcarbazide analysé par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 540 nm et un trajet optique de 10 mm. L'As(III) a été mesuré après fixation de l'As(V) sur une résine anionique selon la méthode de Wilkie et al. [Wilkie et al., 1997]. Le Cu²⁺ a été mesuré par une électrode spécifique pour les échantillons des zones C à E (Pour les première séries d'échantillons, notre électrode est rapidement tombée en panne).

Le protocole de lixiviation est achevé par une expérience de traçage au Br^- en deux temps :

- 1- Tout d'abord les colonnes sont saturées avec la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (cf. III.2.1.2-b) puis cette solution est remplacée par une solution de NaBr à 500 mg/l (ce changement est opéré à l'instant où la couche d'eau disparaît de la surface du sol). Trois volumes poraux de cette solution sont lixiviés, ce qui permet d'atteindre la concentration d'entrée à la sortie de la colonne. Entre 8 et 10 fractions (de 20 à 30 ml) du premier volume poral sont recueillies, le volume des 2 fractions suivantes augmentant. Les concentrations en Br^- sont mesurées pour chaque fraction à l'aide d'une électrode spécifique. Lors de cette phase, la pompe n'est pas utilisée et l'écoulement se fait donc à la vitesse propre de l'échantillon.
- 2- Le second temps démarre 48 h après le début du premier dans les mêmes conditions que celles des cycles de lixiviation utilisées pour évaluer la mobilité des CCA. Les mesures des concentrations en Br^- sont réalisées comme pour le premier temps.

Enfin, la quantité d'eau résiduelle est estimée par différence de masse entre les sols gardés humides (les colonnes sont hermétiquement stockées) et la masse de sol séché à l'air ambiant après démoulage pour les analyses de sols. Notons ici que cette eau résiduelle correspond à la quantité d'eau retenue en pompage imposé.

III.3.1.2 - Expériences de lixiviation en batch

Dans l'idée de comparer les quantités de CCA lixiviés en colonne et de les relier via des facteurs correctifs appropriés à des expériences plus simples à réaliser, des expériences en batch ont été menées sur la fraction granulométrique inférieure à 2 mm des sols de chacune des 14 zones. Pour cela, le protocole est le même que celui décrit dans la partie concernant les sols lixiviés en batch (Batch-Indus, cf. III.2.1.3). La seule différence ici est le choix d'un plus grand rapport sol / solution. En effet, entre 50 et 100 g de sol sont placés dans un tube à centrifuger de 250 ml et une solution à 10^{-3} M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est rajoutée afin d'obtenir un rapport sol / solution de 1 (en masse).

III.3.2 - Résultats et discussion

III.3.2.1 - Lixiviations en colonnes

a - Description générale

Les résultats des concentrations totales en CCA lixiviés sont présentés sur des graphiques en annexes G.

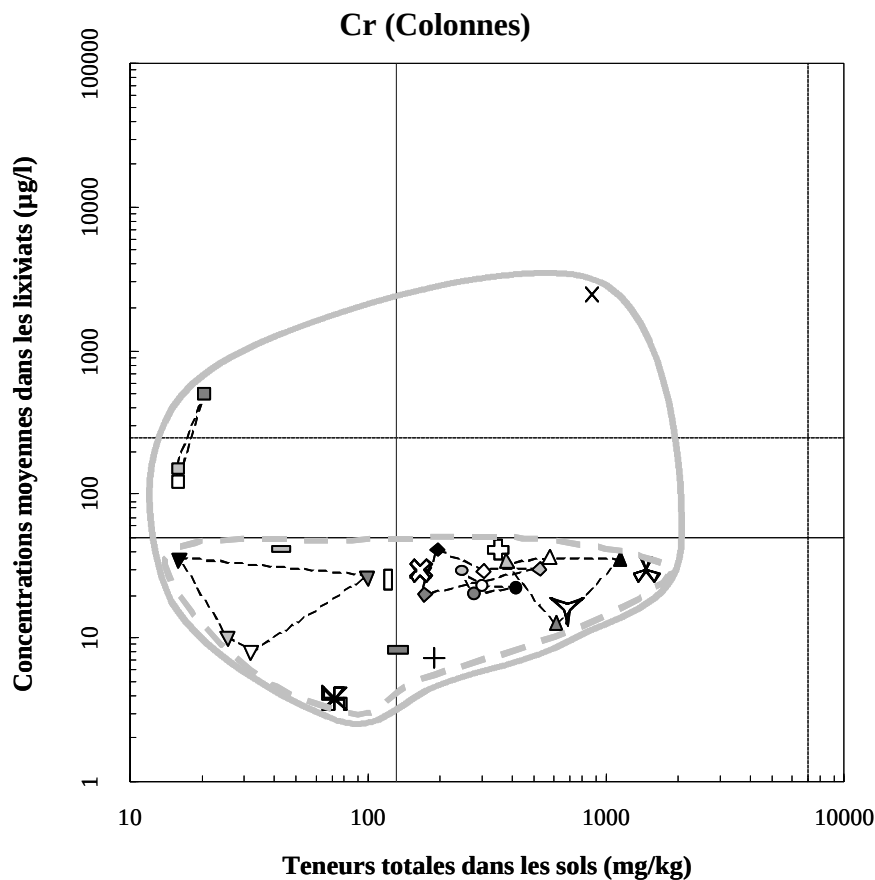
Afin de comparer les quantités de CCA lixiviés, une moyenne des concentrations considérée comme représentative de la phase quasi-stationnaire a été estimée pour chaque colonne. Dans tous les cas, les trois premiers cycles ne sont pas considérés car nous supposons qu'ils correspondent à une phase de rééquilibrage aux conditions de laboratoire. La moyenne des concentrations est alors évaluée sur des portions correspondant à un enchaînement successif de 3 à 5 cycles où les concentrations sont considérées comme plus ou moins constantes. Notons que les résultats ne sont valables que dans cet intervalle. De la même manière, le pH et la conductivité des colonnes (pH_{cm} et Cond_{cm}) et des batchs (pH_{bm} et Cond_{bm}), sont présentés en annexe H. Ces deux derniers paramètres seront surtout exploités dans le chapitre IV.

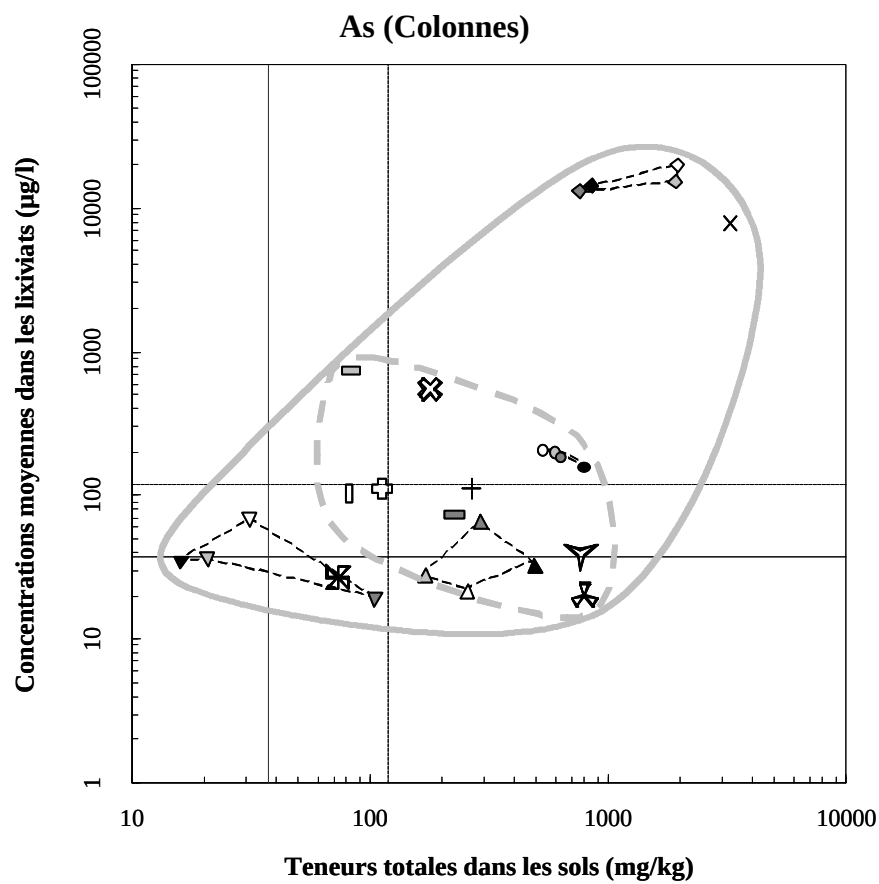
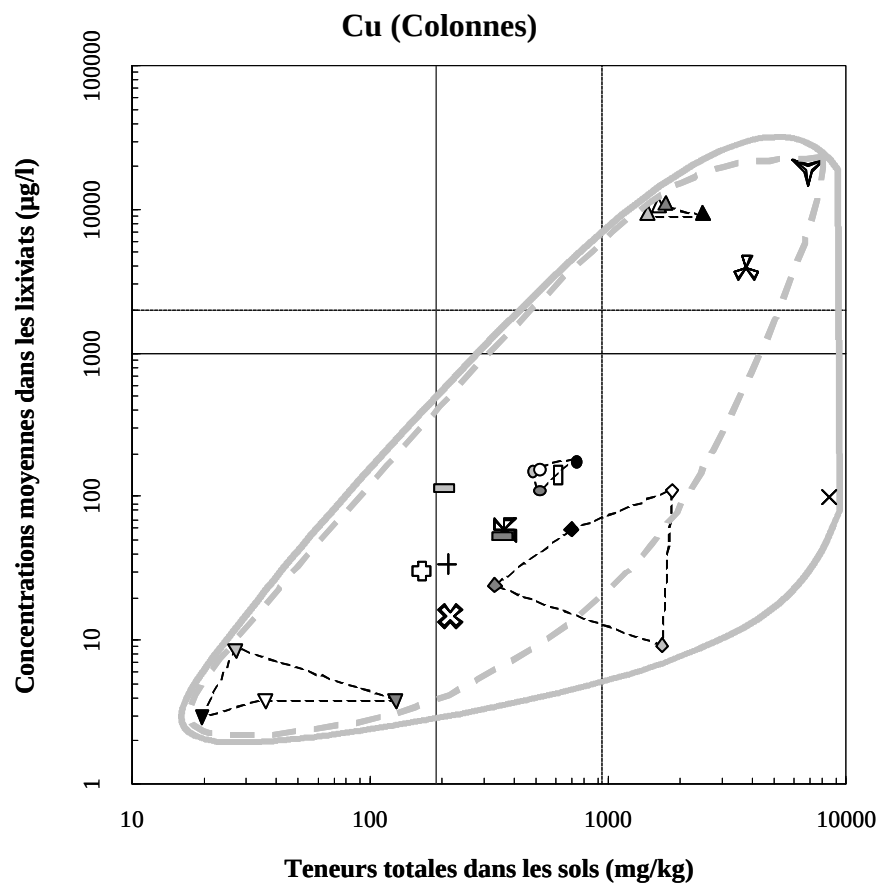
Les gammes de concentrations de CCA lixiviés ainsi estimées en colonnes sont :

- Cr : 4 – 2 250 $\mu\text{g/l}$
- Cu : < 1 – 20 000 $\mu\text{g/l}$
- As : < 1 – 21 000 $\mu\text{g/l}$

Dans l'ensemble, comme pour le sol de la zone A1 décrit précédemment, les concentrations sont décroissantes sur un même cycle. Seul l'As sur la zone B1 et les zones du site C ne répondent pas à cette règle. Sans entrer dans les détails, le pH relativement élevé (> 6,7) associé à la texture grossière de ces sols (plus de 60 % de la fraction granulométrique > 2 mm) pourrait être une explication à ce phénomène.

Les figures III.20 montrent la répartition des concentrations en CCA.





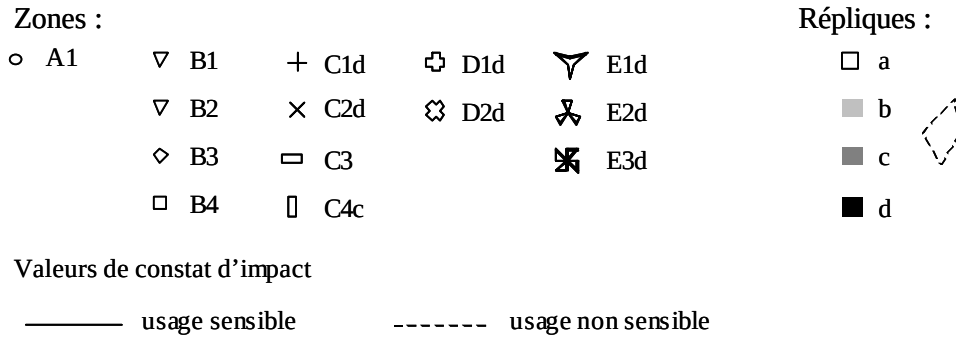


Figure III.20 : Répartition des concentrations en CCA lixiviés en colonne en fonction des teneurs dans les sols (Les teneurs en Cu et As de B4, non détectés, ne sont pas représentées).

Le Cr est l'élément dont les concentrations dans les lixiviats sont les plus faibles. En effet, plus de 85 % des échantillons ont une concentration en Cr inférieure à 50 µg/l, ce qui correspond à 12 zones sur 14. Les deux lixiviats riches en Cr correspondent à deux échantillons de sol de concentrations extrêmes :

- L'un B4 contient les teneurs en Cr les plus faibles. Cette forte concentration en Cr dans le lixiviat, pour 3 répliques, apparaît donc surprenante. Néanmoins, des analyses complémentaires dans les traces blanches d'hydromorphisme (cf. I.2.12, b) ont mis en évidence des teneurs en Cr 20 fois plus élevées que dans le reste de la matrice (de l'ordre de 1000 mg/kg contre 50 mg/kg). En rappelant que cet échantillon a été prélevé à 1,5 m de profondeur, nous supposons que les nouvelles conditions de lixiviation, plus oxydantes, ont permis la dissolution des phases porteuses de Cr des parties blanches.
- L'autre, C2 est un des échantillons de sol qui contiennent les teneurs en Cr les plus fortes et dont la contamination provient probablement d'un déversement récent (et sauvage !) de produits de formulation concentrés contenant du Cr(VI). Une forte concentration dans le lixiviat semble donc logique, d'autant plus que le pH basique ne favorise pas la fixation du Cr(VI).

Dans tous les lixiviats, le chrome est exclusivement mesuré sous forme de Cr(VI).

Le Cu est plus largement réparti avec deux classes prépondérantes : 10 – 50 µg/l (4 zones) puis 100 – 250 µg/l (3 zones). Avec quelques écarts importants, une bonne corrélation positive est observable entre les teneurs en Cu dans les sols et les concentrations lixiviées. Les mesures avec l'électrode spécifique des ions ont fourni des proportions variables en Cu²⁺ par rapport au Cu_{tot}. Les plus fortes proportions (environ 75 %) sont observées pour l'échantillon E, quelles que soient les teneurs initiales en Cu dans les sols. L'échantillon E1 et E2 ont fourni, en moyenne, 15 et 3 mg/l de Cu²⁺, ce qui est très important et potentiellement toxique.

Dans un peu plus de la majorité des zones (8 zones), les concentrations en As dépassent le seuil des 50 µg/l et sur 4 zones celui des 250 µg/l. De manière moins évidente que pour le Cu aux basses teneurs, une corrélation positive est observable entre les teneurs en As dans les sols et les concentrations lixiviées.

Les résultats de spéciation sur l'As ont révélé la présence exclusive de l'As(V), dont les espèces sont considérées comme les moins mobiles et aussi les moins toxique par rapport à l'As(III).

b - Variabilité des concentrations en CCA dans le lixiviat sur une même zone

Pour une même zone et pour chaque élément, les variabilités des concentrations sont du même ordre de grandeur que les variabilités liées aux teneurs dans les sols. Par contre, entre les 4 répliques d'une même zone, il n'y a aucune corrélation entre les teneurs dans les sols et les quantités lixiviées. Aucune relation n'a été observée entre les concentrations et le pH, la porosité efficace, la fraction granulométrique supérieure à 2 mm et le débit.

La disparité des CCA dans les lixiviats peut alors être une conséquence de la variabilité de l'accessibilité des polluants à la solution aqueuse. En effet, entre les premières périodes de pollution et les expériences de lixiviation, l'accessibilité des CCA par la solution lixiviante a pu évoluer au cours du temps. Il est d'ailleurs reconnu que la structure d'un sol est un paramètre qui évolue sur des échelles de temps relativement courtes. Des processus météorologiques (périodes de gel / dégel, de sécheresse / précipitation, ...), l'activité biologique (animaux fouisseurs, racines, ...) ou industrielle (circulation d'engins, remaniement du sol, ...) ou encore l'échantillonnage peuvent transformer la structure du sol et ainsi créer un nouveau réseau de circulation de la solution aqueuse drainante dans les pores. De ce fait des portions de CCA peuvent se retrouver plus ou moins isolées et devenir ainsi peu lixiviables. D'après les résultats obtenus, les modifications de l'accessibilité se feraient sur de courtes distances.

Néanmoins, le Cr, le Cu et l'As n'évoluent pas de la même manière. Un traitement statistique simple sur les 4 répliques des 4 zones ayant donné des résultats probants (A1, B1, B2 et B3) montre que l'évolution relative des concentrations des CCA en fonction de leurs teneurs n'obéit à aucune logique apparente. Ce point reste donc pour l'instant en suspens et d'autres investigations mériteraient d'être mises en œuvre (observation au MEB de la distribution microscopique des pores associés aux gradients de CCA mesurés à la microsonde).

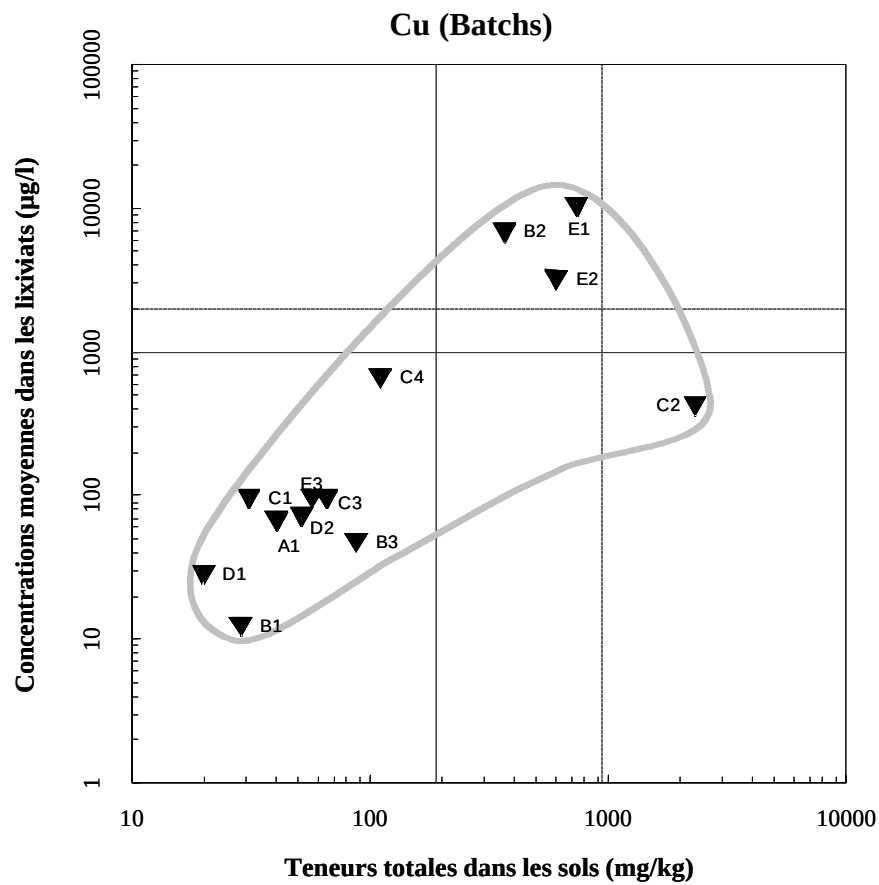
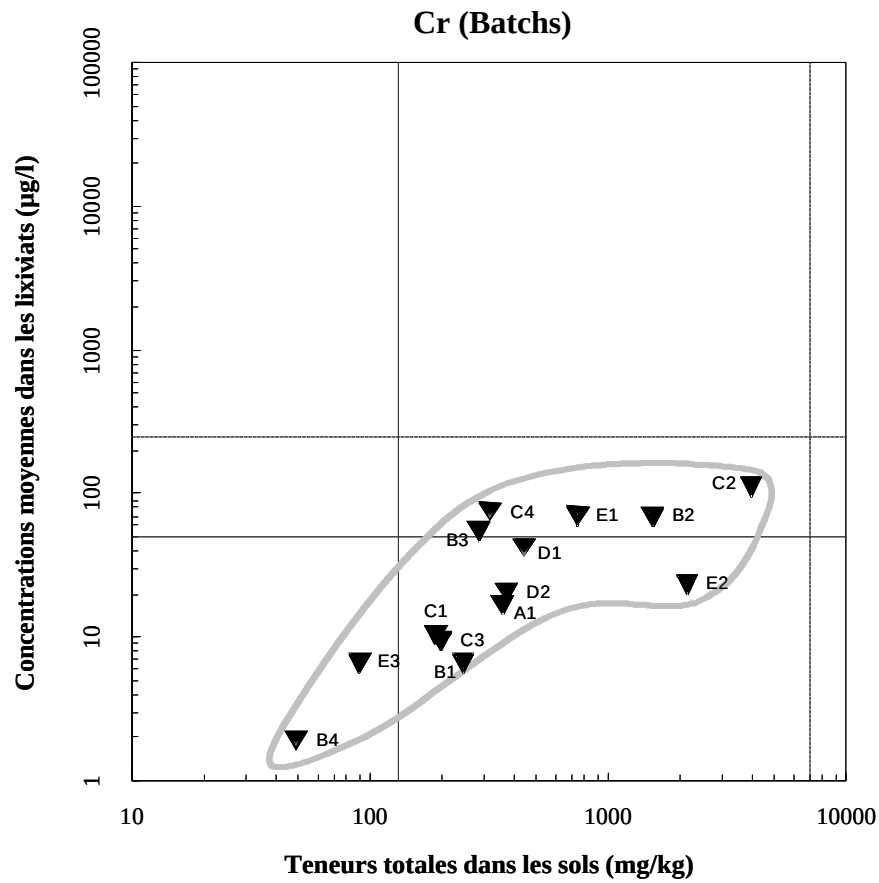
III.3.2.2 - Lixiviations en batch

La phase de quantification des quantités de CCA lixiviés s'est réalisée de la même manière que pour les colonnes, en moyennant les concentrations sur les portions en régime quasi stationnaire pour chaque réplique (annexe G).

Les gammes de concentrations de CCA lixiviés ainsi estimées en batch sont :

- Cr : 2 – 120 µg/l
- Cu : < 1 – 11 000 µg/l
- As : < 1 – 14 000 µg/l

Les quantités lixiviées apparaissent beaucoup plus homogènes que dans le cas des colonnes de sol non remanié. Les teneurs et les concentrations des deux répliques d'une même zone étant très proches, les valeurs sont moyennées (Fig. III.21).



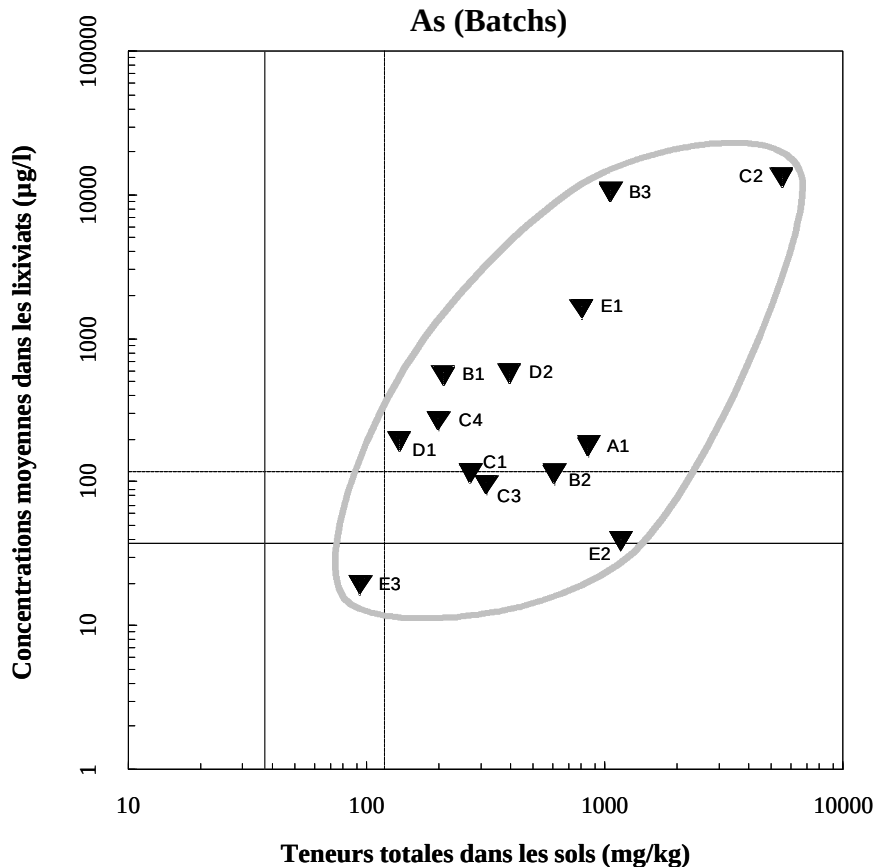


Figure III.21 : Répartition des concentrations en CCA lixiviés en batch en fonction des teneurs dans les sols.

D'une manière générale, le Cr augmente linéairement en fonction des teneurs jusqu'à environ 75 µg/l pour une teneur de 500 mg/kg. Ensuite, les concentrations atteignent un palier constant indépendamment des teneurs. Cette tendance laisse à penser qu'un seuil de solubilité d'une phase solide contrôle la solubilité du Cr. Notons que le problème soulevé avec B4 et C2 est fortement minoré. Il est possible que cette tendance soit due aux changements d'accessibilité dans les batchs, ainsi qu'à des effets de dilutions des polluants contenus aux abords des macropores dans la matrice du sol.

La limite de la valeur-guide de 50 µg/l est dépassée pour 5 zones dont 2 appartiennent au site B et 2 au site C.

Les concentrations en Cu augmentent globalement linéairement avec les teneurs. La solubilité du Cu sur le site C pourrait être contrôlée par une phase solide précipitée en dessous de 70-80 µg/l pour des pH oscillant entre 7,6 et 7,8. La limite de la valeur-guide de 1 mg/l est dépassée pour 3 zones dont 2 appartiennent au même site E.

La distribution de l'As en fonction des teneurs répond moins bien à une relation directe. Le nuage de points encadré par les concentrations de E3 et E1 semble donner une relation décroissante des concentrations en fonction des teneurs. En plus des teneurs dans les sols, le pH pourrait être un facteur influençant la mobilité de l'As.

La limite de la valeur guide de 50 µg/l est dépassée dans 12 zones impliquant tous les sites échantillonnés.

Sur les bases d'une lixiviation en batch, le Cr apparaît comme l'élément parmi les CCA le moins lixiviable. Les concentrations en Cu et As peuvent être importantes et non toujours directement liées aux teneurs dans les sols (ceci est particulièrement vérifié pour l'As). D'autres paramètres, tel que le pH, doivent être pris en considération pour l'interprétation de la mobilité des CCA. Ce point, ainsi que des comparaisons avec les colonnes, sera développé lors de la phase de modélisation statistique au Chapitre IV.

Notons qu'en terme de risque, les points B2 et E1 dépassent les valeurs-guides à usage sensible dans le sol et le lixiviat pour les trois éléments.

III.3.2.3 - Rapport CCA lixiviés / CCA sol. Vers une atténuation naturelle ?

Des rapports des quantités de CCA lixiviés sur les quantités de CCA totaux dans les sols ont été calculés, à partir des colonnes, pour les cycles en régime quasi stationnaire. (fig. III.22).

Dans l'ensemble, les pourcentages lixiviés au cours d'un cycle sont faibles : pour la quasi-totalité des échantillons, le Cr est lixivié à moins de 0,01 % et le Cu et l'As le sont à moins de 0,1 %

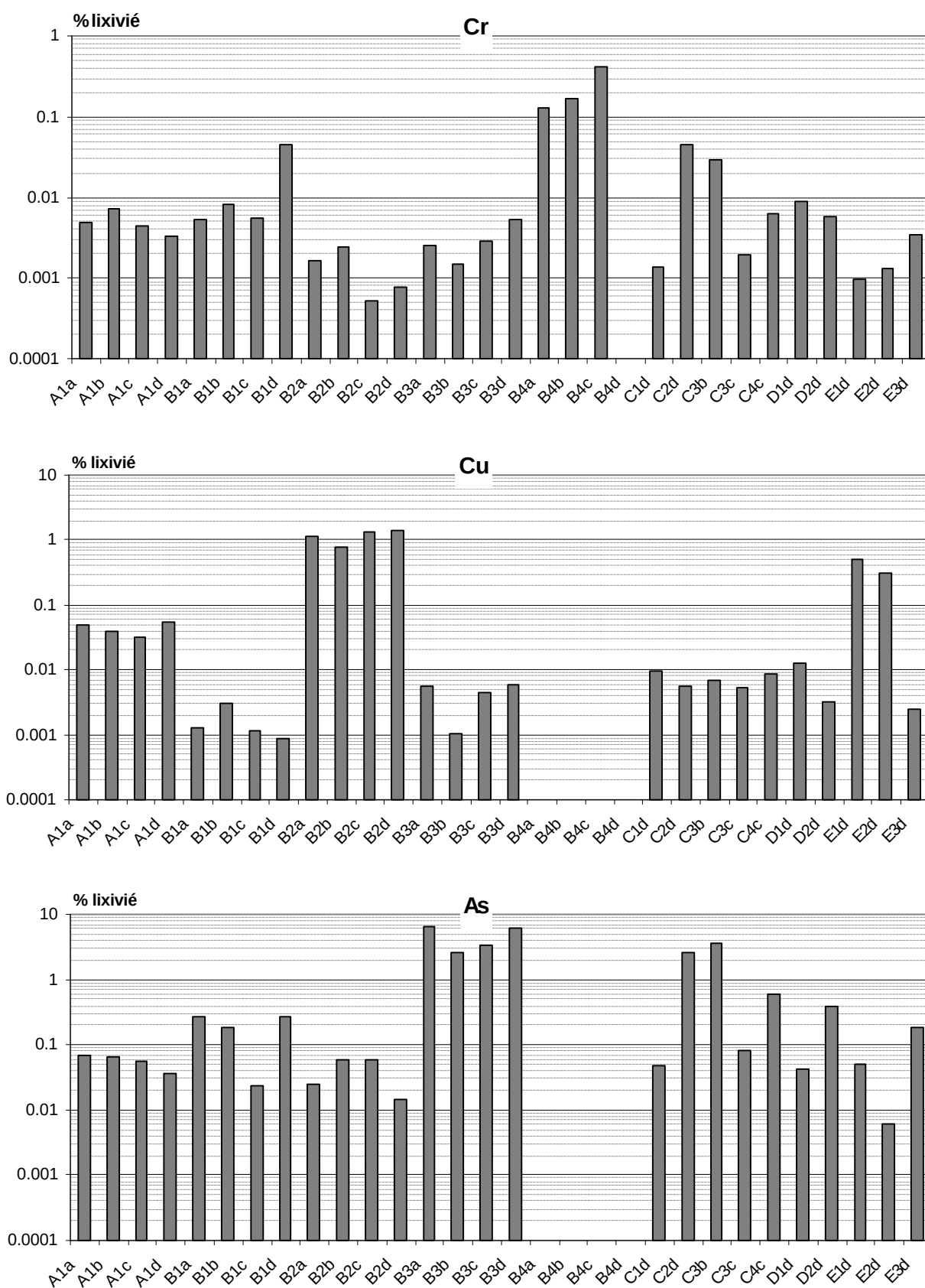


Figure III.22 : Proportion de CCA lixiviés par rapport aux quantités totales au cours d'un cycle représentatif de régime de lixiviation quasi-stationnaire.

D'une manière très simplifiée, nous avons estimé les temps de lixiviation nécessaire à un épuisement total des contaminants à travers 10 cm de sol (fig. III.23). Pour cela, nous posons une moyenne annuelle de précipitation à 1000 mm (régions en climat tempéré), nous supposons que la circulation de la solution aqueuse est réalisée dans des conditions saturées et que l'état quasi stationnaire de lixiviation est maintenu jusqu'au bout.

Pour le Cr, la lixiviation totale peut prendre plusieurs milliers d'années . Néanmoins, en terme de risque, seuls les échantillons B4 et C2, dont la source de contamination provient de formulation de CCA, présentent des concentrations dans le lixiviat au dessus des valeurs de constat d'impact et cela sur plusieurs dizaines d'années.

La lixiviation totale du Cu peut prendre entre 100 et plus de 10 000 ans pour la majorité des échantillons de sol. Les échantillons B2, E1 et E2, fournissant des concentrations au dessus de la valeur de constat d'impact à usage non sensible, mettraient entre 1 et 5 ans à s'épuiser en Cu.

Par rapport aux 2 autres éléments, il faut globalement moins de temps, entre 1 et 500 ans, pour lixivier totalement l'As. Par contre la majorité des échantillons présentent de fortes teneurs dans les lixiviats libérés en moins d'un an pour B3 et jusqu'à 10 ans pour D2. Ce dernier échantillon est celui qui présente le fort risque de contamination à l'As.

D'après ces résultats, il est probable que les temps d'atténuation naturelle (diminution de la contamination sans travaux de décontamination) soient très longs relativement à l'échelle humaine (plusieurs générations).

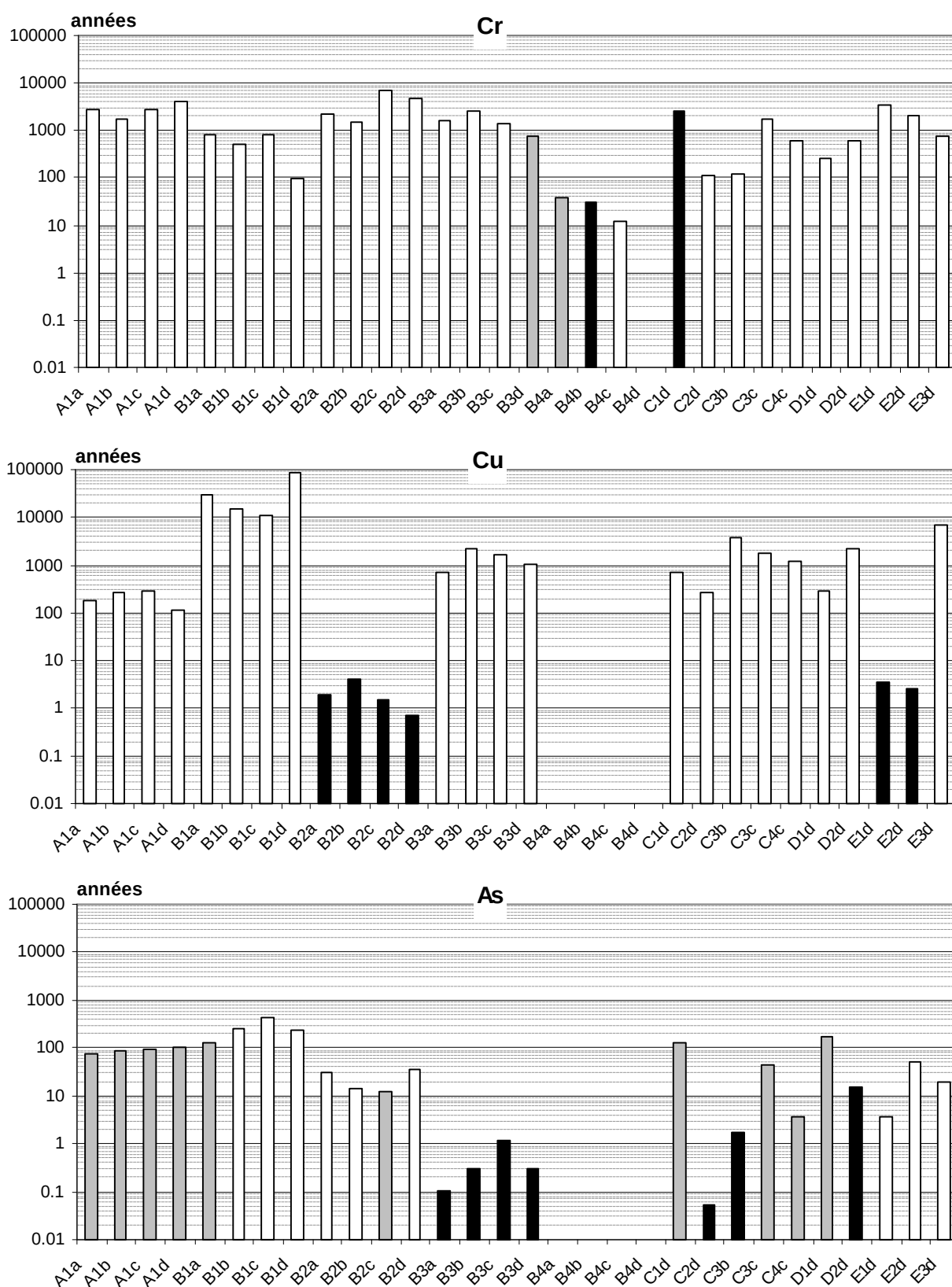


Figure III.23 : Durées hypothétiques de lixiviation totale. Les barres grises et noires représentent les échantillons pour lesquels les valeurs de constat d'impact à usage sensible et non sensible respectivement sont dépassées.

Nous insistons sur le fait que ces estimations ne sont présentées qu'à titre indicatif pour des conditions particulières.

Pour des précipitations différentes, il est facile de corriger la durée en faisant un rapport sur 1000 mm.

Pour des conditions non saturées, comme les quantités lixiviées sont supposées être plus importantes, les durées seront moindres.

Par contre, il semble plus juste de considérer sur de longues périodes une diminution progressive des concentrations dans le lixiviat plutôt qu'un état quasi-stationnaire, ce qui va donc augmenter les durées de lixiviation totale. D'ailleurs, la lixiviation totale est elle même un état hypothétique qui ne sera jamais atteint. Il semble donc judicieux de considérer les durées nécessaires pour atteindre les valeurs de constat d'impact.

Notons enfin que les conditions physico-chimiques du milieu peuvent changer par d'autres utilisations du site, ce qui peut changer complètement les données de lixiviation.

Conclusion et synthèse du chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons montré, sur la base d'un sol sélectionné, que les techniques expérimentales de lixiviation ne donnent pas toutes les mêmes résultats dans les quantités de CCA lixiviés. Néanmoins, il est apparu une relativement bonne similitude entre le Cu et l'As lixiviés à partir des sols en colonne non remaniés et contaminés in-situ et les sols en batchs contaminés in-situ.

Nous avons considéré les expériences de lixiviation avec les sols en colonne non remaniés et contaminés in-situ comme les plus proche des réalités du terrain. A partir de ces expériences, d'une manière générale :

- le Cr est lixivié sous forme de Cr(VI) à de faibles concentrations quelles que soient les teneurs dans les sols.
- Le Cu lixivié est bien corrélé aux teneurs dans les sols et de fortes concentrations en Cu^{2+} sont mesurées pour les plus fortes teneurs.
- L'As est lixivié sous forme d'As(V) dans des concentrations qui sont, dans certains cas, importantes et non toujours reliées à la teneur du sol. Cet élément est apparu comme le plus problématique en terme de risques sanitaires.

Ces données, complétées par des analyses physico-chimiques des sols, vont alors nous servir pour la modélisation statistique de manière à relier les quantités lixiviées à certains paramètres du sol.

CHAPITRE IV

MODELISATION STATISTIQUE DE LA LIXIVIATION DES CCA

CHAPITRE IV - MODELISATION STATISTIQUE DE LA LIXIVIATION DES CCA

L'analyse statistique des résultats expérimentaux du chapitre précédent nous permettrons dans ce chapitre de proposer des relations quantitatives entre d'un côté les caractéristiques du sol et de sa pollution, et de l'autre, les quantités en CCA lixiviées. Le chapitre II nous a permis de mettre en évidence, sur des bases bibliographiques et des exemples expérimentaux, les caractéristiques du sol les plus influentes pour chaque polluant. Le chapitre III nous a fourni des comparaisons entre des techniques expérimentales de lixiviation, allant de protocoles relativement simples mais éloignés des conditions du terrain à des protocoles plus complexes à réaliser mais plus proches de la réalité.

Après un bref rappel sur les méthodes statistiques employées, nous présenterons des modélisations trouvées dans la littérature et construirons des modèles de lixiviation à partir des données de lixiviation présentées dans le chapitre précédent. Nous atteindrons ainsi un des principaux objectifs de ce travail qui est de prédire, avec certaines hypothèses et limites, le mouvement des CCA dans les 10 premiers centimètres de sols contaminés par les activités de traitement du bois.

IV.1 - Présentation des méthodes statistiques

Cette présentation a pour but de présenter des concepts et des définitions des analyses statistiques employées dans cette étude [Frontier et al., 2001] [Wheater & Cook, 2000] [Vining, 1998] afin de rendre plus claire la suite de l'exposé.

IV.1.1 - Population, individus, échantillonnage et échantillons

En statistique, une population est un ensemble de tous les objets possibles individualisables sur des critères définis à l'avance. Ces objets sont appelés individus. Dans notre étude, l'individu est une colonne de sol et la population l'ensemble de toutes les colonnes de sol possibles, ce qui en théorie, conduit à une population avec un nombre infini d'individus.

L'échantillonnage est la première étape qui fournit les données à traiter, ce qui implique qu'il influence directement la qualité des résultats de modélisation (il ne peut y avoir de bons résultats avec de mauvais échantillons). Il est normalement initié par un plan d'échantillonnage établi selon les objectifs poursuivis et le respect des hypothèses statistiques (décrites plus avant). Dans notre cas, l'échantillonnage a été limité par l'accessibilité aux sites, ce qui n'a pas permis de suivre rigoureusement les procédures théoriques.

L'échantillon est un ensemble d'individus supposés représenter une population dont on veut décrire ou évaluer certaines propriétés. Notre échantillon de base est constitué des 14 sols aux caractéristiques physico-chimiques différentes.

L'utilisation de répliques de 2 ou 4 individus dans l'expérimentation de la lixiviation des sols en colonne permet de porter le nombre des individus de notre échantillon de base à 30

(5 répliques de 4 individus (des zones A1 à B4), 1 réplique de 2 individus (de la zone C3) et 1 réplique de 1 individu pour les 8 zones restantes). Les répliques sont supposées avoir les mêmes caractéristiques physico-chimiques mais des teneurs différentes en polluants dues à l'hétérogénéité de la pollution (cf. Chap. I). Néanmoins, dans cet échantillon de 30 individus, certaines répliques pourraient peser trop lourdement sur l'obtention des résultats de l'analyse statistique et les biaiser ainsi à leur avantage.

De manière à tester cette influence des répliques sur le modèle, des échantillons de 14 individus sont constitués en ne prenant qu'une réplique par type de sol. Les combinaisons possibles parmi 5 répliques de 4 individus et 1 réplique de 2 individus conduit à un nombre important d'échantillons possibles : $4^5 \times 2^1$ soit 2048. Nous en avons donc choisi arbitrairement 4 parmi ces 2048 : ceux constitués des même lettres minuscules en alternant b et c pour les 2 répliques. Par exemple : A1a, B1a, ..., B4a, ..., C3b,... et E3 et A1b, B1b, ...,B4b, ...,C3c,... et E3 sont deux échantillons différents.

Pour les expériences en batch, nous avons sélectionné l'échantillon de base limité aux 14 individus. En effet, les résultats de caractérisation de la pollution et de lixiviation sont proches pour les 2 répliques et ne justifient pas la constitution d'un échantillon avec toutes les répliques.

En résumé, nous disposons de 3 types d'échantillons :

- 1- Un échantillon constitué de 30 colonnes de sol (Ech30)
- 2- Quatre échantillons constitués de 14 colonnes de sol (une réplique de chaque colonne par échantillon) (Ech14C)
- 3- Un échantillon de 14 batchs (Ech14B)

IV.1.2 - Variables et traitement des données

Chaque individu possède des caractéristiques physico-chimiques mesurables qui constituent des variables statistiques (teneurs en CCA dans les sols, concentrations en CCA lixiviés, pH, teneur en matière organique, etc.).

Le traitement des données consiste ici à trouver des relations entre certaines des variables. Par cette mise en relation, deux objectifs peuvent être atteints :

- 1- Vérification d'un processus théorique mettant en jeu plusieurs variables
- 2- Prédiction d'une variable à partir d'autres variables. Dans ce type de relations, il y a d'un coté une variable dite à expliquer et, de l'autre, des variables dite explicatives. En général, les variables explicatives sont plus faciles à mesurer et servent donc à exprimer la variable à expliquer à moindre frais.

IV.1.3 - Hypothèses et tests statistiques

Un des principes de base de l'analyse statistique est de poser des hypothèses a priori et de les vérifier par la suite, à l'aide de tests statistiques, pour un intervalle de confiance donné. Notre démarche consistera donc à vérifier qu'il existe bien une relation significative entre les concentrations en CCA lixiviés et certains paramètres du sol.

Les tests permettent de fournir le seuil de signification de la relation qui s'exprime par une probabilité de rejeter l'hypothèse. Ces tests reposent eux-mêmes sur d'autres hypothèses

concernant les variables : elles doivent être aléatoires, normalement distribuées et statistiquement indépendantes. Nous verrons que ces qualités ne sont pas toujours vérifiées ni même parfois vérifiables. Néanmoins, la robustesse des tests permet certains écarts, qui les rendent malgré tout utilisables pour nos échantillons.

IV.1.4 - La corrélation et la dépendance des données

Un moyen d'analyser la dépendance entre des variables est d'utiliser la corrélation associée à une représentation graphique de la distribution des valeurs d'une variable en fonction des valeurs d'une autre variable. La visualisation graphique nous renseigne sur le type de relations possibles entre ces deux variables (linéaire, racine carrée, logarithme, etc.). Le calcul du coefficient de corrélation de Pearson, noté r , permet alors de quantifier une relation linéaire entre deux variables normalement distribuées. D'une manière générale, en s'assurant graphiquement qu'il n'y a pas de points aberrants, plus ces coefficients sont proches de ± 1 , plus la relation est fortement linéaire entre les deux variables. Ces variables seront alors dites plus ou moins linéairement corrélées. Notons que des transformations simples sur les variables comme la mise sous forme logarithmique ou racine carrée, peuvent linéariser la relation.

La signification statistique de ces coefficients peut être testée à différents niveaux de probabilité à l'aide de tables de Pearson. A un niveau de probabilité choisi p (généralement 0,05 ou 0,01), les tables permettent d'affirmer, en fonction du degré de liberté (DL = nombre d'individus - 2), si le coefficient est significatif ou non. Par exemple, pour notre échantillon de 30 colonnes (Ech30), des coefficients de corrélation de Pearson supérieurs à 0,35 sont significatifs pour une probabilité inférieure à 5 % (il y a au moins 95 % de chance de l'obtenir par la relation entre les deux variables) ; ceux supérieurs à 0,45 le sont à 1 %, et ceux supérieurs à 0,57 le sont à 0,1 %.

Mis au carré et noté R^2 , ce coefficient est appelé coefficient de détermination ; multiplié par 100, ce coefficient indique le pourcentage de variation linéaire en commun entre deux variables. Dans l'exemple pris plus haut avec Ech30, si $r = 0,6$; nous pouvons dire qu'il y a une relation positive très significative entre les deux variables (DL = 28 ; $p < 0,001$), avec $0,6^2 \times 100 = 36$ % de leur variation en commun.

IV.1.5 - La régression linéaire multiple

La régression linéaire est le calcul de la meilleure relation linéaire entre plusieurs variables dont une est expliquée par les autres.

L'équation du modèle final s'écrit d'une manière simple sous la forme linéaire :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_n X_n + \varepsilon$$

Avec Y la variable à expliquer, X_i les variables explicatives, a_i les coefficients du modèle et ε le résidu (terme aléatoire représentant l'erreur entre la réponse observée et la relation linéaire postulée).

L'analyse statistique de cette régression consistera donc à trouver les meilleurs coefficients et fournira les tests permettant d'évaluer la précision de l'équation. Le calcul des

coefficients est réalisé par la méthode des moindres carrés (minimisant la somme des carrés des erreurs) et la résolution d'un système d'équations linéaires dont les résultats sont facilement disponibles à l'aide de programmes informatiques. Notons que le nombre de variables explicatives ne peut dépasser le nombre d'individus réduit de deux.

Lorsque le nombre des variables explicatives disponibles susceptibles d'influer sur la régression est grand, des méthodes de sélection statistique des meilleures variables peuvent être employées. Le principe de ces méthodes est de tester la signification de ces variables par combinaisons successives.

Avant de présenter ces méthodes de sélection, introduisons ici les différents tests statistiques permettant cette sélection mais aussi la quantification de la qualité du modèle.

Dans chaque test, une hypothèse statistique est posée. L'hypothèse H_0 consiste à affirmer qu'il existe une relation linéaire entre les différentes variables indépendantes et la variable dépendante.

Un coefficient de corrélation est calculé entre la variable à expliquer mesurée et la même variable mais calculée avec le modèle statistique utilisant les variables explicatives choisies. Mis au carré et multiplié par 100, ce coefficient représente le pourcentage de variation en commun entre la mesure et le modèle. Une valeur proche de 100 % indique que la réponse est bien expliquée par le modèle. Néanmoins, ce coefficient perd de son sens avec l'augmentation du nombre de variables utilisées, laissant apparaître un problème de surparamétrisation. Un coefficient de corrélation ajusté permet alors de mieux rendre compte de la qualité du modèle ; plus la différence entre le coefficient de corrélation et le coefficient de corrélation ajusté augmente, plus la qualité du modèle décroît.

L'analyse de la variance est une procédure permettant de tester la signification de l'ensemble des variables sur le modèle. Pour cela, un test de Fisher est mis en œuvre, puis comparé à une Table de Fisher, afin de connaître la probabilité de rejet du modèle. En général le seuil de rejet est de 5 % ou 1 %.

Le test t de Student permet quant à lui de vérifier la signification de chaque variable. Les valeurs du test-t sont comparées à une table de Student pour connaître la probabilité de rejet $P_{\text{test-t}}$ (5 ou 1 %).

Enfin la distribution de la variance du résidu doit être la plus aléatoire possible. Elle est estimée par le test de Durbin qui doit donner un résultat le plus proche possible de 2.

Basée sur ces tests, la méthode de sélection des variables dite " pas à pas " est utilisée. Les variables sont choisies une par une, en commençant par les plus significatives, et en s'arrêtant à un seuil de signification donné au-delà duquel l'addition d'une variable supplémentaire n'apporte à peu près rien. Le nombre de variables ainsi introduites dépend de la probabilité seuil fixée pour le test de Student sur chacune des variables. Les étapes de la méthode sont les suivantes :

- 1- Une régression simple est pratiquée avec chacune des variables candidates et la variable qui donne le coefficient de corrélation r le plus élevé est retenue.
- 2- Une régression double est effectuée avec la première variable retenue et toutes les variables restantes. Là encore, nous choisissons celle qui donne le r maximum.
- 3- Et ainsi de suite.

Notons qu'il existe d'autres méthodes : l'une dite " ascendante " et l'autre dite " descendante ".

Aucune de ces méthodes ne permet d'être certain de trouver les meilleures variables. La connaissance des processus étudiés et celle des objectifs poursuivis restent des critères de choix déterminants à prendre en compte.

IV.2 - Bibliographie sur la prédiction du mouvement des métaux traces dans les sols

La contamination aux métaux lourds est habituellement quantifiée et réglementée sur la base des seules teneurs totales en métaux, et ne tient pas compte de leur solubilité [McBride et al., 1997]. Comme la fixation, la lixiviation des espèces chimiques dépend fortement de certaines propriétés des sols. A l'inverse de la fixation, qui a été largement étudiée, il existe peu d'informations sur les effets des propriétés des sols sur la lixiviation des CCA, et en particulier dans des conditions proches de celles du terrain. Les propriétés du sol n'affectent pas forcément la lixiviation des métaux traces de la même manière que leur fixation. Il est donc important d'améliorer nos connaissances et de comprendre les effets des propriétés des sols sur la lixiviation des CCA afin de mieux cerner leur impact sur l'environnement [Singh et al., 1997].

IV.2.1 - Korte et al. (1976)

Des travaux préliminaires de prédiction du mouvement d'éléments chimiques dans les sols ont d'abord porté sur des oligo-éléments [Allaway, 1968] [Lisk, 1972] [Krauskopf, 1972]. Une étude de Korte et al. [Korte et al., 1976] fournit une comparaison des mobilités relatives d'éléments traces (dont les CCA), et détermine les propriétés du sol qui contrôlent leur mouvement. Ils utilisent 11 sols de nature différente (pH : 4,2 - 7,8 ; CEC : 2 – 37 me/100g ; Conductivité : 157 – 1292 μ mhos/cm ; Surface spécifique : 8 – 127,5 m²/g ; Oxydes de Fe : 0,6 – 23 % ; Oxydes de Mn : 50 – 7400 ppm ; Argile : 4 – 61 %). Notons toutefois qu'il n'y a pas de données pour la matière organique. Ces sols sont tamisés et la fraction inférieure à 2 mm est mise dans des colonnes (D = 5 cm, L = 10 cm). Les polluants sont introduits avec la solution de lixiviation (70 à 120 mg/l). Pour chaque colonne, environ un demi-volume poral est lixivié en continu chaque jour pendant 25 jours et les concentrations en éléments traces sont analysés régulièrement (fréquence non précisée). Les résultats sont traités statistiquement par calcul de matrices de corrélation et par analyse de régressions multiples. Les paramètres à expliquer caractérisant la migration sont :

- 1- m_{ads} , la masse adsorbée par gramme de sol et par millilitre de lixiviat et
- 2- C_{max}/C_0 où C_{max} est la quantité maximum de l'élément dans l'effluent et C_0 la concentration d'entrée.

A partir des coefficients de corrélations obtenus en utilisant la m_{ads} , la teneur en argile granulométrique apparaît comme la variable la plus forte pour prédire si un élément est bien retenu par le sol (coefficients de corrélation : Cr = 0,56 ; Cu : non calculable car totalement immobilisé dans la grande majorité des sols ; As = 0,88). La surface spécifique et la quantité en oxydes de Fe sont ensuite les paramètres les mieux corrélés avec m_{ads} . A partir de ces deux dernières variables, les auteurs introduisent une dichotomie entre le comportement des

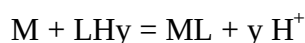
espèces cationiques et anioniques. Les cations apparaissent mieux corrélés avec la surface spécifique, et les anions avec la teneur en oxyde de Fe à cause des charges de surface. A partir des coefficients de corrélation calculés avec $C_{\max}/C_0$, les auteurs montrent que les résultats sont comparables. Si la teneur en argile donne de moins bons coefficients de corrélation, les régressions multiples montrent que la connaissance de la teneur en argile, de la surface spécifique, de la teneur en oxydes de Fe et du pH peut néanmoins suffire pour prédire de façon plus ou moins précise les quantités en éléments fixés sur les sols. Les meilleurs coefficients de détermination sont de 0,83 ($P < 0,05$) pour le Cr et de 0,78 ($P < 0,05$, sans le pH) pour l'As.

IV.2.2 - McBride et al. (1997)

D'après McBride et al. [McBride et al., 1997], une équation semi-empirique permet de relier l'activité d'un métal dans la solution du sol au pH, à la matière organique et aux teneurs totales du métal dans les sols. Cette équation est construite sur des bases théoriques et paramétrée à partir de jeux de données expérimentales.

Ces auteurs justifient l'utilisation de modèles statistiques par le fait qu'il est difficile d'approcher de manière déterministe l'importance relative des constituants du sol dans le contrôle de la solubilité des métaux. En effet, le sol est un mélange de constituants interagissant les uns avec les autres.

En accord avec la littérature, les auteurs font l'hypothèse que la matière organique joue un rôle majeur sur la solubilité des métaux lourds avec un contrôle par le pH et les espèces organiques dissoutes. Ils supposent alors que les métaux M se complexent aux solides organiques (humus) présents dans les sols avec un ou des ligands déprotonés L (ex : Ligands phénoliques, carboxyliques, sulfhydrique, amine, ...). La réaction peut s'écrire de la manière suivante :



où y est un coefficient indiquant le nombre de protons dissociables liés aux ligands. Remarquons que cette réaction n'est pas équilibrée en terme de charge et en toute rigueur, le métal M devrait être écrit sous la forme M^{y+} . Mc Bride et al. introduisent ensuite le coefficient de compétition : $K = [ML](H^+)^y / (M)[LHy]$, qui permet de réécrire l'équation précédente sous la forme logarithmique :

$$pM = -\log M = \log K - \log([ML]/[LHy]) + y pH$$

En supposant $[ML] \ll [LHy]$ et en déduisant $[ML]$ et $[LHy]$ des teneurs en métaux (M_t) et en matière organique (MO) respectivement l'équation semi-empirique devient :

$$pM = \text{constante} + y pH - \log(M_t / MO) \quad (IV-2-1)$$

Pour une concentration du métal en solution aqueuse $[M]_s$, l'ajustement général de cette équation prend la forme :

$$\text{Log}[M]_s = a + b pH + c \log M_t + d \log MO \quad (IV-2-2)$$

où les coefficients a, b, c et d peuvent avoir des signes positifs ou négatifs. Par la suite, la concentration [M]s est exprimée en µg/l, la teneur totale en métal Mt (obtenue par digestion acide) est exprimée en mg/kg et la teneur en MO est exprimée en g/kg.

Cette équation est ensuite soumise à des analyses de régressions (linéaires) multiples à partir de deux séries de données provenant de sols contaminés in-situ .

La première série, notée SMH, provient d'une étude conduite sur 70 sols agricoles et urbains contaminés en Cu avec des teneurs atteignant 3000 mg/kg [Sauvé et al., 1997]. Les activités du Cu total et du Cu²⁺ ont été mesurées dans des solutions obtenues par extraction au CaCl₂ à 0,01 M. Les auteurs remarquent que le sel CaCl₂ supprime la dispersion des argiles, contrôle la force ionique à une valeur relativement constante et peut être représentatif du milieu électrolytique des solutions des sols des régions étudiées (climat tempéré humide). Il est aussi souligné que le cation Ca²⁺ diminue la solubilité des complexes organiques de Cu [Romkens, 1993]. La seconde série, notée GVD, provient d'une étude de Gerritse & Van Driel [Gerritse & Van Driel, 1984] qui ont mesuré les quantités totales solubilisées de Zn, Cd, Pb et Cu dans 31 sols plus ou moins contaminés (en mg/kg) : Zn (9 – 2400), Cd (0.1-90), Pb (7-1000) et Cu (6-1100).

Pour chaque série de données, la transformation logarithmique de [M]s et Mt permet de passer d'une distribution statistique fortement non-normale à une distribution plus proche de la normalité. Les points trop contaminés sont supprimés de l'analyse. Utilisant le logiciel d'analyse statistique SAS [SAS, 1985], les auteurs obtiennent des valeurs des meilleurs ajustements pour les coefficients a, b et c de l'équation (IV-2-2). Toutes les équations de régression présentées dans l'article sont fortement significatives (probabilité p < 0,0001). Les variables du sol non significatives à p < 0,15 ont été exclues des équations de régression.

Les résultats portant sur le Cu obtenus par les auteurs sont très intéressants pour nous car il constituent un élément de comparaison direct avec les résultats que nous avons obtenus dans un contexte expérimental différent. Afin de rester cohérent avec le système de notation des variables utilisé par la suite pour notre étude, nous avons pris la liberté de changer les notations utilisées dans cet article : Cu_{lixB} est la concentration en Cu lixivié, Cu_{tpB} la teneur partielle du Cu fixé dans le sol (cf. listes des abréviations).

Basé sur l'analyse de régression des données SMH, les équations qui prédisent le mieux les concentrations en Cu selon McBride et al. sont :

Pour des teneurs en MO < 100 g/kg (10%) :

$$\text{LogCu}_{\text{lixB}} = 0,699 - 0,11 \text{ pH} + 0,86 \log\text{Cu}_{\text{tpB}} \quad r = 0,877 \quad (\text{IV-2-3})$$

$$\text{LogCu}_{\text{lixB}} = 1,42 - 0,1 \text{ pH} + 0,94 \log\text{Cu}_{\text{tpB}} - 0,68 \log \text{MO} \quad r = 0,851 \quad (\text{IV-2-4})$$

Pour cette dernière équation, la teneur en MO n'est plus une variable significative.

Basé sur l'analyse de régression des données GVD, en omettant les deux sols les plus contaminés, l'équation qui prédit le mieux les concentrations en Cu solubilisé est :

$$\text{LogCu}_{\text{lixB}} = - 0,05 + 0,76 \log\text{Cu}_{\text{tpB}} \quad r = 0,862 \quad (\text{IV-2-5})$$

Il est à noter que contrairement aux données SMH, pour des données GVD, le pH n'est pas significatif ($p > 0,15$). Ces deux séries de données provenant de sols de climat tempéré humide avec des teneurs variables en contaminant, ajustent approximativement la même équation de solubilité. En effet, l'équation (IV-2-3) fournit un ajustement aussi acceptable que l'équation (IV-2-5) pour les données GVD (fig. IV.1).

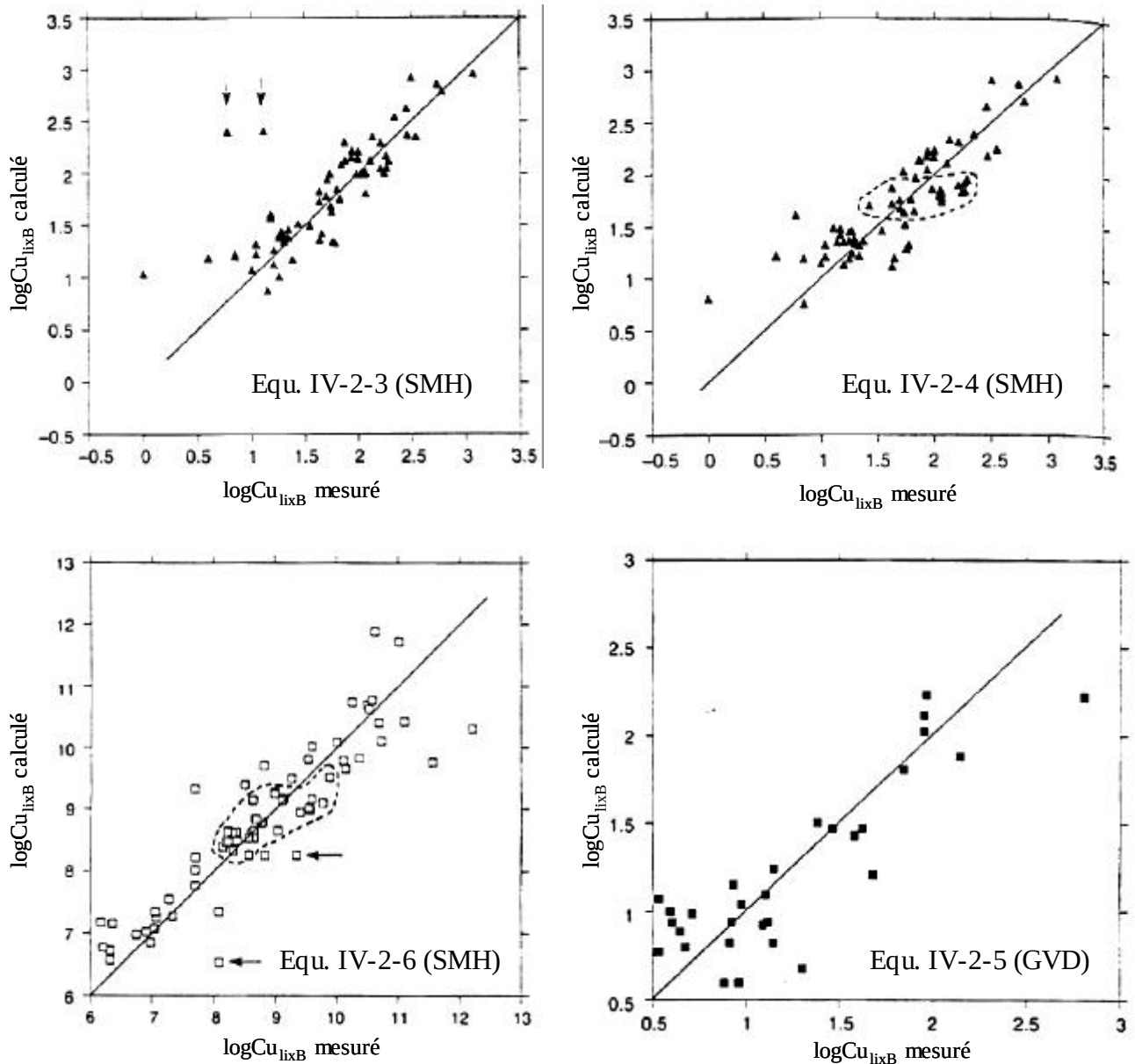


Figure IV.1 : Corrélation entre les concentrations de Cu lixivié, mesurées et calculées à partir de différentes équations (Equ. IV-2-3, 2-4 et 2-5 pour SMH et IV-2-5 pour GVD). [McBride et al, 1997].

Dans les deux cas, la propriété du sol la plus importante pour prédire la solubilité totale du Cu est la teneur en Cu dans les sols (Cu-tp). Le rôle plus faible du pH et surtout celui de la matière organique sur la prédiction de la solubilité totale du Cu peuvent être expliqués en prenant en compte les formes complexées du Cu, particulièrement pour des sols non

acides. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre II, la matière organique sous ses formes solubles et insolubles joue un rôle opposé sur le contrôle de la solubilité de Cu et d'autres métaux [Herms & Brummer, 1982]. Un pH élevé et une forte teneur en MO favorisent, d'une part, la présence d'espèces organiques dissoutes et donc la complexation du Cu^{2+} en solution aqueuse mais renforcent simultanément, d'autre part, les liaisons du Cu^{2+} à la phase solide du sol. Par conséquent, la présence du Cu^{2+} dans des sols non acides est insignifiante par rapport au Cu total dissout qui est essentiellement complexé.

Des analyses de régression sont aussi réalisées à partir de l'activité en Cu^{2+} . Une première série de données est obtenue sur les sols SMH par des mesures avec une électrode ionique sélective (EIS) et fournit l'équation de régression :

$$\text{Log}(\text{Cu}^{2+}) = -1,28 - 1,37 \text{ pH} + 1,95 \log \text{Cu}_{\text{tpB}} - 1,95 \log \text{MO} \quad r = 0,897 \quad (\text{IV-2-6})$$

En utilisant cette équation sur 10 autres échantillons de sols différents de la série SMH [Minnich & McBride, 1986], une corrélation significative est obtenue ($r = 0,85$). Ce coefficient est amélioré ($r = 0,91$) en optimisant les coefficients de l'équation (IV-2-6) avec les 10 échantillons pour obtenir l'équation :

$$\text{Log}(\text{Cu}^{2+}) = 1,8 - 1,6 \text{ pH} + 1,1 \log \text{Cu-tp} - 1,8 \log \text{OM} \quad (\text{IV-2-7})$$

L'écart entre les coefficients des deux dernières équations est dû aux différences des méthodes d'obtention des extraits de solution aqueuse des deux études.

Une dernière série de données provenant d'une étude de Minnich et al. [Minnich et al., 1987] est utilisée pour tester l'équation (IV-2-6). L'étude porte sur des extraits aqueux de mélanges de sols et de boues de station de traitement des eaux usées contaminées en Cu. Pour chaque mélange, le pH est ajusté à 5,5 et la teneur en matière organique est supposée constante (50 % en masse). L'activité en Cu^{2+} est mesurée par une électrode ionique sélective (EIS) et une dialyse Donnan (DD). Une forte corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est observable sur la figure IV.2 avec des valeurs de mesure plus fortes dans le cas de l'EIS.

D'après ces auteurs, ces résultats confirment la possibilité prédictive de l'équation (IV-2-6) sur une large gamme de teneurs en MO et Cu_{tpB} . Ils ajoutent que l'importance du terme MO est confirmée par la chute de la valeur du coefficient de corrélation lorsque ce terme est supprimé de l'équation (IV-2-6).

Dans une autre étude, un modèle analogue de solubilité du Cu^{2+} est développé par Lexmond [Lexmond, 1981].

Néanmoins, ces équations doivent être utilisées avec précaution lorsqu'il s'agit de sols plus sévèrement pollués. En effet, de tels sols contiennent généralement moins de matière organique et les rapports élevés M_{tpB}/MO et $M_{\text{tpB}}/\text{minéraux}$ peuvent saturer les sites de complexation et d'adsorption. Dans ce cas, des réactions de précipitation sont probablement les plus aptes à contrôler la solubilité des métaux.

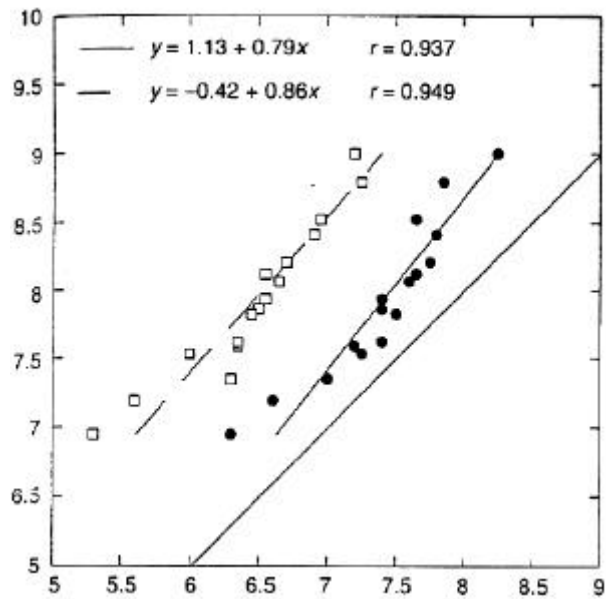


Figure IV.2 : Corrélation du Cu^{2+} soluble ($\mu\text{g/l}$) dans les sols avec la solubilité du Cu mesurée par l'équation (IV-I-6) avec les données de Minnich et al (Carrés vides mesures EIS et ronds pleins mesures DD).

Les concentrations en métaux solubles peuvent aussi être influencées par d'autres facteurs physico-chimiques du sol comme la teneur en constituants réputé réactifs (argiles, oxydes, ...), les espèces organiques solubles, les concentrations et réactivités des ligands inorganiques ainsi que les particules colloïdales.

Pour terminer sur cette étude, ces auteurs ajoutent que, parce les mesures sont réalisées en batchs avec des rapports sol/solution faibles (1/5 dans le cas des données GVD), des corrections devraient être nécessaires afin de mieux prédire les quantités en métaux dissous dans les sols sur le terrain. Ce dernier point sera envisagé dans notre étude avec la comparaison des résultats entre batchs et colonnes.

IV.2.3 - Amoozegar-Fard et al. (1984)

Amoozegar-Fard et al. [Amoozegar-Fard et al., 1984] présentent une étude expérimentale menée afin de développer des équations orientées vers le terrain pour prédire de la mobilité de certains métaux (Cd, Ni et Zn) dans les sols. Bien que ces métaux ne nous concernent pas, la démarche et les interprétations des résultats restent applicables à notre cadre d'étude. Neuf sols avec des propriétés physico-chimiques différentes sont préparés (séchés, désagrégés et tamisés) et placés dans des colonnes ($D = 5,2 \text{ cm}$, $L = 10 \text{ cm}$). La lixiviation est faite avec une solution typique de lixiviat de décharge municipale de déchets enrichi avec les 3 métaux lourds à 2 concentrations différentes (100 mg/l et 1 mmol/l). Des fractions de lixiviats sont récupérées à vitesse d'infiltration contrôlée avec une pompe péristaltique (5-10 cm/jour) puis analysées. Un modèle mathématique simple [Lapidus & Amundsen, 1952] est utilisé pour calculer les vitesses d'infiltration des métaux à travers les colonnes de sol. Ces vitesses et les paramètres physico-chimiques des sols mesurés sont alors soumis à une analyse de régression multiple pas à pas.

Dans le cadre de ces conditions expérimentales, les fractions granulométriques (argile, limon et sable) et la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ des sols prédisent le mieux les résultats de mobilité des métaux. D'après ces auteurs, les équations de régressions obtenues peuvent être utilisées directement sur le terrain (dans le cas de décharges municipales). Ils ajoutent que la validité de l'approche reste liée à leurs données expérimentales limitées (9 sols) et au modèle utilisé. Ils précisent que l'utilisation de petites colonnes de sol remanié peut être non-représentatif de système réel de grande dimension évoluant sur de longues périodes. Néanmoins, la procédure est considérée comme la plus efficace (coût de l'étude, emplacement et durée des expériences) pour collecter suffisamment de données. Ils estiment que l'utilisation de sol intact nécessite de prendre en compte un volume élémentaire représentatif (VER) [Bouma et al., 1982] [Beven & Germann, 1982]. Par exemple, un sol contenant un réseau de galerie de vers de terre doit avoir une surface représentative de 200 cm^2 .

IV.2.4 - Buchter et al. (1989)

Buchter et al. [Buchter et al., 1989] étudient l'influence des propriétés de 11 sols sur les valeurs des paramètres de Freundlich (K_d et n) pour 15 éléments dont les CCA (Cr, Cu et As introduits respectivement sous les formes $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Les expériences sont réalisées en batch (1 g de sol dans 10 ml de solution contenant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0.005 M et des concentrations en polluants allant de 0.01 à 100 mg/l) agités pendant 18 h.

Les paramètres de Freundlich sont déterminés par des analyses de régression non-linéaire [Kinniburgh, 1986] et corrélés avec les propriétés des sols reconnues comme les plus influentes pour la fixation des éléments. Les résultats pour les CCA sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Corrélation entre les paramètres de Freundlich et les propriétés du sol			
	Kd		n
Cr	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{am}}$	(0,950)	pH (0,984)
Cu	CEC	(0,755)	CEC (0,750)
	pH	(0,613)	
As	Al_2O_3	(0,880)	Al_2O_3 (0,915)
	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{am}}$	(0,814)	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{am}}$ (0,821)
	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$	(0,610)	OH^- (0,854)

Pour les auteurs, la durée de contact entre les polluants et le sol permet seulement d'équilibrer les réactions de surface d'échange et de complexation les plus rapides [Amacher et al., 1988]. De plus, les espèces initiales en polluant ne se transforment quasiment pas à cause des faibles vitesses de réaction (ex : Réduction du Cr(VI) par la matière organique à des pH habituellement rencontrés dans les sols) [Amacher & Baker, 1982].

D'une manière générale, pour une concentration donnée dans la solution, les sols retiennent mieux les espèces cationiques (comme Cu^{2+}) lorsque le pH ou la CEC sont élevés ou encore s'ils contiennent de fortes teneurs en oxydes de Fe et Al. Les sols avec de fortes teneurs en oxydes métalliques mais avec de faibles pH retiennent mieux les espèces oxyanioniques (comme AsO_4^{3-} ou CrO_4^{3-}).

IV.2.5 - Synthèse

Trois points essentiels se dégagent de la littérature :

- 1- L'analyse de régression linéaire multiple fournit avec succès des relations entre la mobilité des polluants et des propriétés physico-chimiques clefs du sol.
- 2- Les équations de régression peuvent être interprétées à l'aide des processus physico-chimiques reconnus par ailleurs.
- 3- Les modèles restent relativement éloignés des conditions du terrain de par l'utilisation de techniques expérimentales (colonne de sol remanié, batch, pollution au laboratoire, etc.) et doivent être utilisés avec précaution

Ce dernier point apparaît comme limitant. En utilisant des colonnes de sol intact lixivié de manière cyclique (cf. au chapitre III), nous nous proposons de réaliser des analyses statistiques de régression multiple sur des résultats provenant d'une situation considérée comme plus proche du système réel. Nous nous sommes aussi intéressés à comparer les modèles obtenus par ces colonnes avec des modèles obtenus en batch plus faciles et rapides à mettre en oeuvre.

IV.3 - Traitement statistique des résultats à partir des colonnes et des batchs

IV.3.1 - Caractérisation des sols

Dans les chapitres I et III, nous avons déjà présenté quelques caractéristiques propres aux colonnes de sol et aux batchs.

De manière à réaliser l'analyse statistique, des caractérisations sont réalisées sur des prises d'essai supposées représentatives des sols des 14 zones. Toutes les mesures sont effectuées après une préparation des sols où seule la fraction granulométrique inférieure à 2 mm est analysée (cf. Chapitre I).

Les teneurs en CCA, en certains éléments majeurs alcalins (Na et K), alcalino-terreux (Ca et Mg) et métalliques (Fe, Al et Mn), mesurées par la méthode EPA 3050B sont identifiées pour les colonnes par M_{tpC} (comme teneurs partielles dans les colonnes, ex : Cr_{tpC}) et pour les batchs par M_{tpB} . Rappelons que la méthode EPA ne permet de mesurer que les éléments dits environnementalement disponibles et ne s'attaque pas aux constituants relativement inertes sur des échelles de temps humaines (Quartz, Feldspath, certaines argiles, etc.).

Les concentrations moyennes lixiviées estimées à partir des cycles de lixiviation expérimentaux sont identifiées pour les colonnes par M_{lixC} et pour les batchs par M_{lixB} .

Des analyses supplémentaires en fluorescence X sont aussi réalisées sur perles et pastilles. Pour les pastilles, une perte au feu (PF_{960}) est réalisée à 960°C et permet une correction afin de ramener l'analyse à 100 % en masse des éléments mesurés. Cette méthode

fournit les teneurs totales en éléments du sol (les mêmes que les précédentes avec en plus Si, P, S, Ti, Ba et d'autres métaux traces). Les éléments sont identifiés par **M_{tot}** (ex : **Si_{tot}**).

Les teneurs en oxydes de Fe, Al, Si et Mn, déterminées par extractions spécifiques, sont identifiées par **OxM_{tot}** pour l'ensemble des degrés de cristallisation des oxydes (ex : **OxFe_{tot}**) [Shuman, 1982] et **OxM_{am}** pour les oxydes amorphes (ex : **OxAl_{am}**) [Blackmore et al., 1987].

La matière organique, dont les teneurs sont mesurées par la norme ISO 14235, est désignée par **MO** et les carbonates, dont les teneurs sont mesurées par la norme ISO 10693, par **XCO₃**. la perte au feu à 105°C est désignée par **PF₁₀₅**.

Des diffractions aux rayons X sur la fraction granulométrique des sols inférieure à 2 µm ont permis d'identifier trois types de minéraux argileux : la kaolinite (**kaol**), l'illite (**illi**) et la chlorite (**chlo**). Les valeurs semi-quantitatives relatives de ces 3 minéraux sont données pour la fraction inférieure à 2 µm.

La granulométrie est estimée par la méthode de la pipette [Day, 1965]. Nous avons distingué 4 fractions : une supérieure à 2 mm noté **>2mm**, une entre 2 mm et 63 µm notée **Sab** (comme sableuse), une entre 63 µm et 2 µm notée **Lim** (comme limoneuse) et une inférieure à 2 µm noté **Arg** (comme argileuse).

Une fois déterminée la teneur relative en argile, les 3 minéraux argileux décrits précédemment sont estimées pour la fraction inférieure à 2 mm en multipliant par la valeurs relative de la fraction granulométrique argileuse. L'identification des résultats se fait alors en rajoutant 2 à la symbolique des minéraux argileux (**Kaol2**, **illi2** et **chlo2**).

La capacité d'échange cationique (Metson), mesurée selon la norme NFX31-130, est désignée par **CEC** et la mesure de surface spécifique, obtenue par la méthode du BET, est désigné par **BET**.

Le **pH**, le potentiel redox noté **Eh** et la conductivité notée **Cond** sont ceux mesurés dans une suspension sol/eau purifiée (rapport en masse 1 / 2,5). Rappelons que le pH et la conductivité moyenne mesurés dans les lixiviats des colonnes et des batchs sont désignés respectivement par **pH_{cm}**, **Cond_{cm}**, **pH_{bm}** et **Cond_{bm}**.

Des mesures supplémentaires propres aux colonnes sont la perméabilité hydraulique à saturation **K_s**, la teneur en eau **T_{hum}**, le volume poral total **V_{pt}**.

Deux types de porosité sont estimés à partir des expériences de traçage au Br⁻. L'une est évaluée par le volume pour lequel 50 % de la concentration en Br⁻ est détectée lors de l'introduction du traceur. Ce volume est noté **P_{source}**. L'autre est évalué par le volume pour lequel 50 % de la concentration en Br⁻ est détectée lors de la lixiviation du traceur. Ce volume est noté **P_{lix}**.

Toute les notations sont répertoriées dans la liste des abréviations. Les résultats de ces analyses avec leurs unités sont reportés en annexe H. En ce qui concerne les unités, celles-ci sont choisies de manière à rendre la valeur de la mesure sans trop de chiffres après la décimale, ce qui permet une meilleure lisibilité.

IV.3.2 - Transformation des données

Une inspection préliminaire des données montre une distribution fortement non normale pour M-tp et M-lix, tant en batch qu'en colonne, ce qui nous a conduit à opérer une transformation logarithmique de ces variables (choisie en base 10 et noté log). Afin de pouvoir aussi transformer les valeurs considérées comme nulles des concentrations toutes les valeurs ont été augmentées de 1 unité. Ces transformations en log permettent de produire une distribution plus proche de la normalité. La figure IV.3 présente deux exemples de ces transformées.

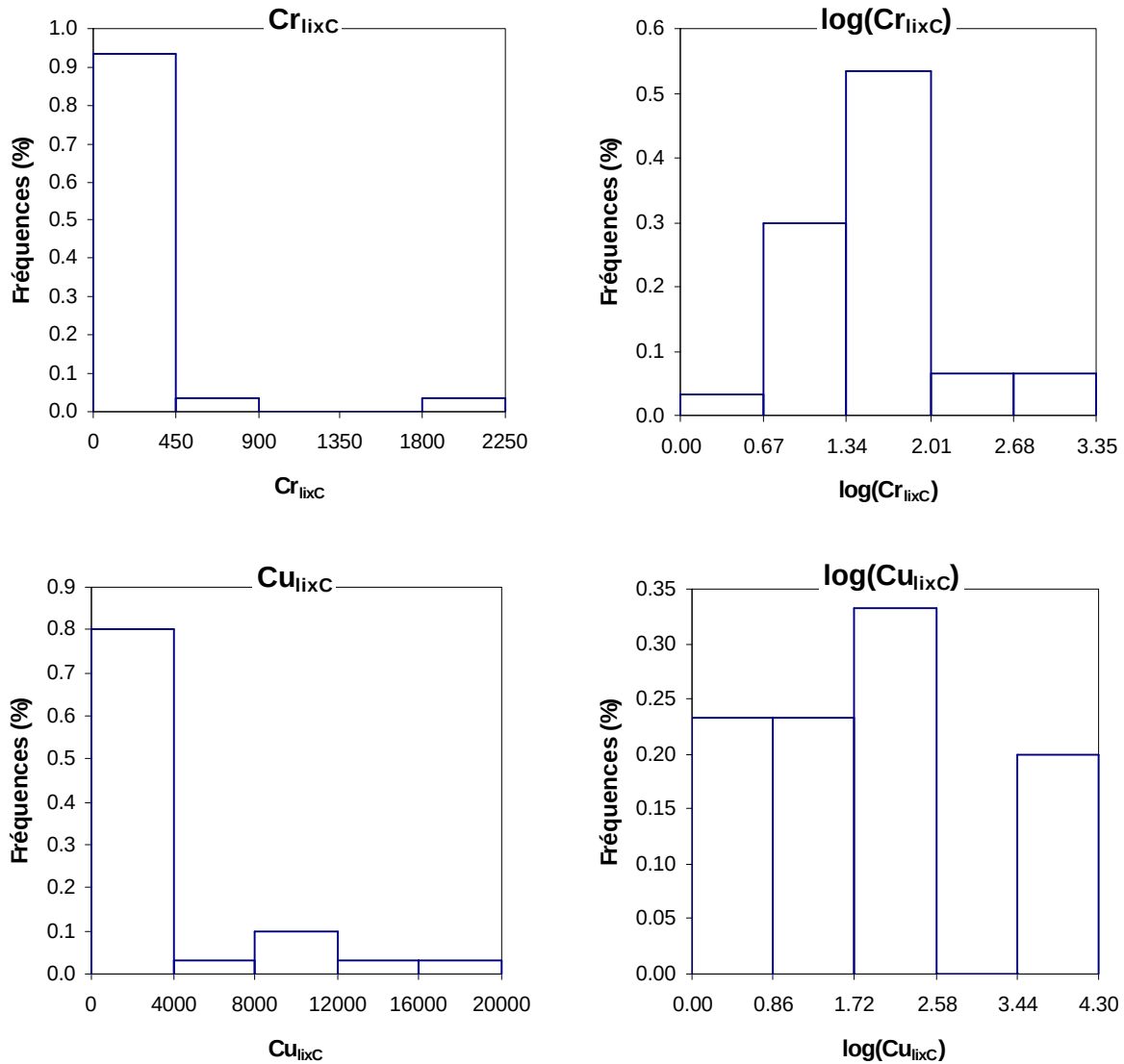


Figure IV.3 : Exemple de diagrammes de fréquences des concentrations en Cr et Cu et de leurs transformées logarithmiques. Le Cr montre une bonne normalisation logarithmique alors que celle du Cu est moins bonne.

IV.3.3 - Corrélation simple

Nous avons réalisé une analyse de corrélation afin d'identifier d'une part les variables autocorrélées, et d'autre part les variables statistiquement influentes sur la lixiviation des CCA. Une matrice de corrélation est calculée en prenant en compte toutes les mesures réalisées avec leur transformée logarithmique pour certaines. Les coefficients de détermination de la matrice les plus élevés sont alors sélectionnés afin de visualiser sur des graphiques le lien entre les deux variables. Ces deux critères de sélection (coefficient et allure graphique) étayés par la signification physico-chimique de la relation entre les 2 variables nous ont alors permis de mettre en évidence les variables expliquant le mieux la lixiviation des CCA.

La relation entre les CCA lixiviés et les teneurs en polluants dans les sols est systématiquement prise en compte. Même de médiocre qualité, elle sera toujours prise en compte dans les analyses de régression multiple. En effet, même si ce n'est pas le seul paramètre à prendre en compte, il paraît logique d'introduire à priori le degré de contamination représenté par les teneurs en CCA dans les sols.

IV.3.3.1 - Colonnes

Les corrélations à partir des résultats des colonnes de sol ont été effectuées sur l'échantillon des 30 individus disponibles. Dans ce cas, d'après la table de Pearson, les valeurs correspondantes au coefficient de détermination R^2 significatif à différent seuil de probabilité (Pr) sont :

- Entre 1 et 0,33 pour $Pr < 0,1 \%$,
- Entre 0,33 et 0,20 pour $0,1 < Pr < 1 \%$ et
- Entre 0,20 et 0,12 pour $1 < Pr < 5 \%$.

a - Cas du Cr

Aucun coefficient de corrélation entre $\log(Cr_{lixC})$ et tous les paramètres du sol mesurés n'est significatif pour une $Pr < 5\%$.

La figure IV.4 présente la corrélation entre les teneurs en Cr et les concentrations lixiviées associées.

La très faible valeur du coefficient de détermination ($R^2 = 0,014$) indique que les teneurs du Cr dans les sols sont loin d'expliquer les quantités lixiviées. Néanmoins, les sols des zones B4 et C2 donnent des points aberrants. Comme nous l'avons vu auparavant, ces zones correspondent à des contaminations particulières. Si nous décidons de supprimer ces points, le coefficient de détermination (calé sur les petites croix représentées sur le graphique) augmente ($R^2 = 0,11$) mais reste fortement non significatif.

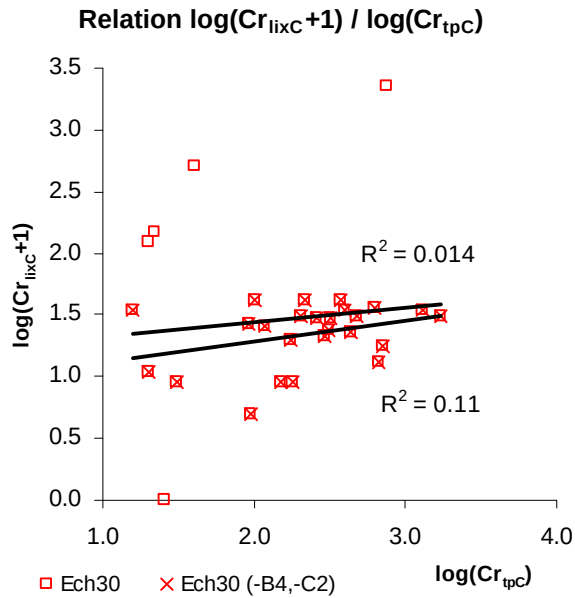


Figure IV.4 : Corrélation entre $\log(Cr_{lixC}+1)$ et $\log(Cr_{tpC})$.

Rappelons que, hormis les deux points particuliers, les concentrations de lixiviation varient relativement peu (entre < 1 et $40 \mu\text{g/l}$) par rapport à une gamme de teneurs variant de 2 ordres de grandeurs (d'environ 20 à 2000 mg/kg), ce qui est déjà un résultat intéressant à retenir.

b - Cas du Cu

Dans le cas du Cu, une relativement bonne corrélation peut être observée entre les quantités lixiviées et les teneurs dans les sols (fig.IV.5 a).

La teneur en Cu dans les sols permet d'expliquer 73 % des variations de Cu dans le lixiviat.

Le pH apparaît être la seconde meilleure variable explicative (fig.IV.5 b). Les quantités lixiviées diminuent significativement lorsque le pH augmente ce qui est bien en accord avec le comportement cationique du Cu. La corrélation devient meilleure lorsque les répliques du point B4 sont supprimées.

D'autres corrélations significatives sont à noter entre $\log(Cu_{lixC})$ et P_{fix} (0,42), $\log(Mg_{tot})$ (0,40 ; sans B4), $\log(S_{tot})$ (0,39), et dans une moindre mesure T_{hum} (0,19).

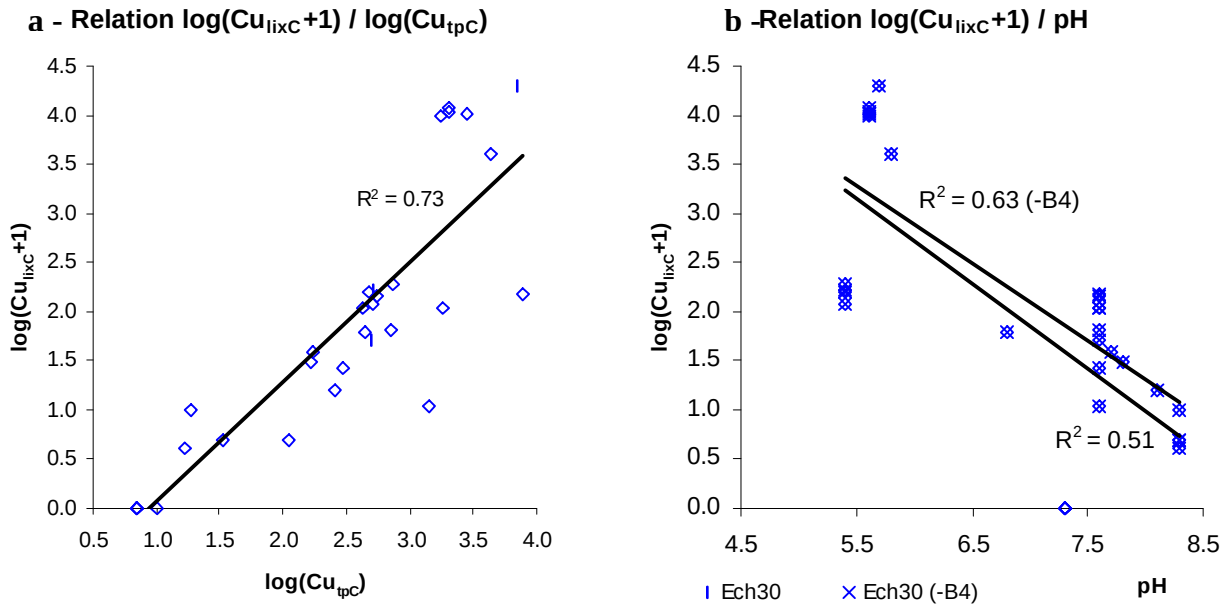


Figure IV.5 : Corrélation entre $\log(\text{Cu}_{\text{lixC}+1})$ et a : $\log(\text{Cu}_{\text{tpC}})$ et b : pH (La droite de régression du dessus est calculée en excluant les répliques de la zone B4 où les concentrations en Cu sont $< 1\mu\text{g/l}$, ce qui permet d'obtenir un meilleur coefficient de détermination encore très fortement significatif ($R^2 = 0,63$; $\text{Pr} < 0, 1 \%$)).

En ce qui concerne S_{tot} , le Cu pourrait être associé aux sulfates sous forme CuSO_4 qui est une forme soluble en solution aqueuse. Pour le paramètre, T_{hum} , nous pouvons supposer que plus la teneur en humidité est importante et plus les quantités de Cu solubilisables sont importantes durant les intercycles de lixiviation. Néanmoins cette hypothèse n'est pas vérifiée par les autres éléments lixiviés mesurés. Enfin, pour le cas du Mg_{tot} , la corrélation est difficile à expliquer car cet élément est présent sous de nombreuses formes physico-chimiques (adsorbé, formes minéralogiques, etc.).

c - Cas de l'As

Comme les deux autres éléments, l'As lixivié apparaît bien corrélé avec $\log(\text{As}_{\text{tpC}})$ mais l'utilisation des teneurs totales en $\log(\text{As}_{\text{tot}})$ rendent la relation encore meilleure (fig.IV.6 a et b).

La concentration d'As lixiviée est aussi anticorrélée au potassium K_{tot} ($R^2 = 0,63$, anticorrélé). K pourrait être lié à la composition chimique des argiles (Illite ?) en notant que K et Al sont corrélés avec un R^2 de 0,59. Donc plus il y aurait d'argile et moins l'As serait lixivié, avec néanmoins une influence du pH qui modère cette supposition.

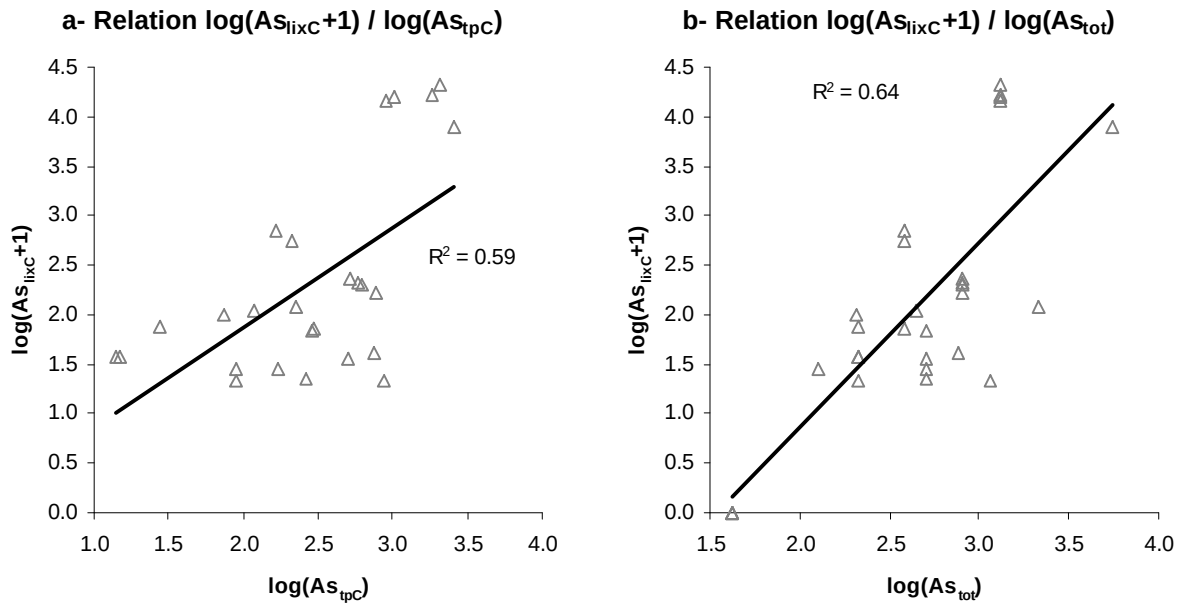


Figure IV.6 : Corrélation entre $\log(As_{lix}+1)$ et a : $\log(As_{tpC})$ et b : $\log(As_{tot})$

IV.3.3.2 - Batches

Pour les expériences en batch, les corrélations sont réalisées sur 14 individus. Les coefficients de détermination significatifs pour une probabilité inférieure à au moins 5 % sont donc plus élevés que pour les colonnes à 30 individus. D'après la table de Pearson, le plus petit coefficient significatif admis est donc $R^2 = 0,28$. L'aspect graphique reste aussi un critère de sélection sur la réalité de la relation linéaire entre les quantités en CCA lixiviés en batch et les autres paramètres du sol. Pour chaque contaminant, seules sont présentées les relations qui nous ont parues les plus justes avec comme pour les colonnes le choix forcé des teneurs dans les sols.

a - Cas du Cr

Le meilleur coefficient de détermination est obtenue entre $\log(Cr_{lixB}+1)$ et $\log(Cr_{tpB})$ (fig.IV.7).

Les expériences en batch permettent donc de mettre en évidence une relation plutôt forte entre ces deux variables, ce qui n'a pas été le cas pour les colonnes. De plus, contrairement au colonnes, les points B4 et C2 ne pose pas de problème d'aberration. Aucune autre relation significative n'est à signaler.

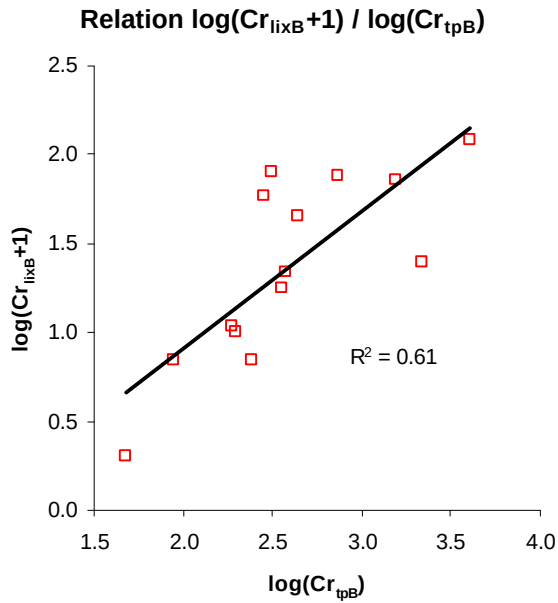


Figure IV.7 : Corrélation entre $\log(\text{Cr}_{\text{lixB}}+1)$ et $\log(\text{Cr}_{\text{tpB}})$

b - Cas du Cu

Comme pour les colonnes, deux relations très significatives apparaissent entre le $\log(\text{Cu}_{\text{lixB}}+1)$ et le $\log(\text{Cu}_{\text{tpB}})$ et le pH mesuré dans une suspension sol/solution indépendante des expériences en batch (fig. IV.8).

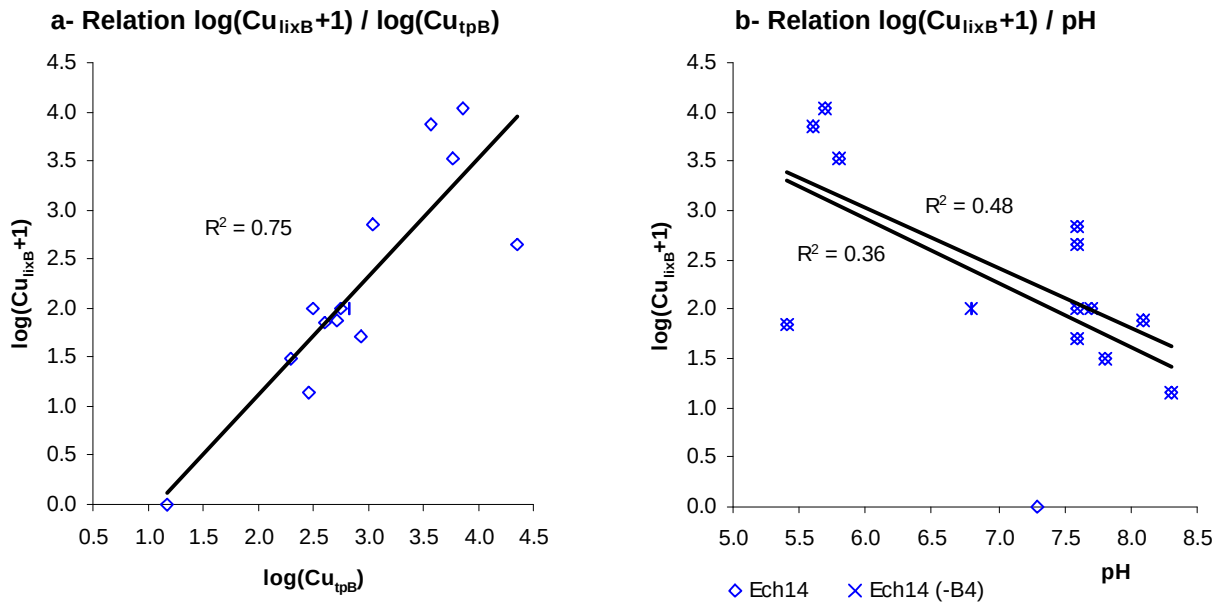


Figure IV.8 : Corrélation entre $\log(\text{Cu}_{\text{lixB}}+1)$ et a : $\log(\text{Cu}_{\text{tpB}})$ et b : pH (la droite de régression du dessus est calculée en excluant B4).

c - Cas de l'As

La meilleure relation trouvée est celle entre $\log(\text{As}_{\text{lixB}}+1)$ et $\log(\text{As}_{\text{tpB}})$ (fig.IV.9). Aucune autre relation significative n'est à signaler.

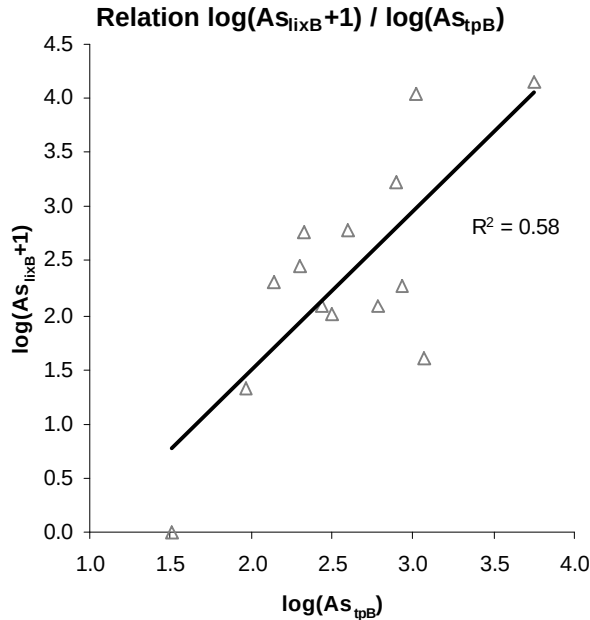


Figure IV.9 : Corrélation entre $\log(\text{As}_{\text{lixC}}+1)$ et $\log(\text{As}_{\text{tpC}})$.

IV.3.4 - Régressions linéaires multiples

IV.3.4.1 - Choix des variables

Nous avons vu que les études théoriques et les approches expérimentales menées depuis de nombreuses années concourent à sélectionner les mêmes caractéristiques du sol reconnues comme les plus influentes sur la mobilité des CCA. Le tableau IV-2 est une sélection de base des variables explicatives.

Le nombre maximum de variables explicatives théoriquement admissible pour l'échantillon de 30 individus pour le calcul de l'équation de régression est de 28.

Pour l'échantillon à 4 x 14 individus et l'échantillon à 14 individus des batchs, il conviendra d'opérer un choix plus drastique de manière à n'entrer que 12 variables au maximum dans la procédure d'analyse.

Tableau IV.2 : Variables sélectionnées pour les analyses de regression multiple		
Mesures sur les 30 individus (colonnes)		
Mesures sur 14 individus (batch)		
Variables physico-chimiques	Constituants des sols	Variables colonnes
Log(M _{tp})	MO	pH ou pH _{cm}
pH ou pH _{bm}	OxFe _{tot} et OxFe _{am}	T _{hum}
Cond	OxAl _{tot} et OxAl _{am}	V _{pt}
CEC	OxSi _{tot} et OxSi _{am}	P _{fix}
BET	OxMn _{tot}	P _{lix}
Sab, Lim et Arg	XCO ₃	K _s
S _{tot}	Kaol2, Ill2 et Chlo2	

Le logiciel Xlstat pro version 6.0 est utilisé pour réaliser l'analyse de régression multiple.

La sélection des meilleures variables s'est opérée statistiquement par les méthodes de régression ascendante et pas à pas.

Les critères de choix des meilleures variables sont basés sur :

- Le coefficient de détermination R^2 qui doit être le plus élevé possible
- Les valeurs de Ptest-t des coefficients qui doivent être les plus faibles possibles.
- Les différences entre les valeurs mesurées et celles calculées par les équations de régression.

Pour ce dernier point, un indicateur de précision appelé différence relative (DIF_{rel}) est obtenu en prenant la valeur absolue de la différence entre la valeur mesurée et celle calculée et divisée par la valeur mesurée : $DIF_{rel} = | \text{Mesure} - \text{Modèle} | / \text{Mesure}$. De cette relation, deux indicateurs associés sont utilisés pour juger de la précision du modèle :

- La différence maximum (DIF_{max}) qui est la plus forte DIF_{rel} enregistrée parmi les individus
- La moyenne des différences (DIF_{moy}) qui est la somme des DIF_{rel} des tous les individus divisée par le nombre d'individus. Les valeurs nulles mesurées ne sont pas prises en compte pour le calcul de DIF_{moy}.

IV.3.4.2 - Lixiviation en colonne

a - Cas du Cr

Aucune équation de régression multiple satisfaisante n'a pu être établie entre le Cr lixivié en colonne et les paramètres physico-chimiques du sol. La meilleure équation obtenue fait intervenir 10 variables (log(V_{pt}), MO, Fe_{tot}, CEC, Ba_{tot}, OxSi_{tot}, K_s, S_{tot}, OxFe_{tot} et log(Cr_{tpC})) dont certaines ont un coefficient statistiquement non significatif comme la variable Cr_{tpC} qui, pourtant, est supposée être indispensable dans l'équation. De plus, certaines variables ont un sens physico-chimique difficilement interprétable comme le soufre (S_{tot}) ou la présence simultanée de Fe_{tot} et OxFe_{tot}.

Néanmoins, comme il a déjà été dit dans le chapitre précédent, la majorité des concentrations en Cr dans la solution aqueuse du sol ne dépasse pas 50 µg/l (les concentrations dépassant 100 µg/l sont issus de cas particuliers peu nombreux). Le modèle statistique ne semble donc pas applicable pour d'aussi faibles variations (d'autant que les log sont utilisés).

A partir des résultats obtenus sur les colonnes, le principal risque de mobilité du Cr est donc quand celui-ci peut rester sous forme de Cr(VI) comme dans le cas d'une contamination récente ou des changements de conditions redox permettant une oxydation des phases porteuses.

b - Cas du Cu

Equations exploratoires

Le résultat d'une analyse, avec une probabilité associée au test-t inférieure à 15 % ($P_{\text{test-t}} < 15\%$), donne les 6 variables suivantes :

$$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{lix}}+1) = f(\text{Log}(\text{Cu}_{\text{tpC}}), \text{pH}_{\text{cm}}, \text{BET}, \text{OxAl}_{\text{am}}, \text{OxSi}_{\text{tot}} \text{ et } \text{XCO}_3)$$

Ces variables expliquent 95,1 % des variations. Néanmoins l'analyse des résidus a mis en évidence un point (B3b) se détachant fortement par sa différence entre sa valeur mesurée et sa valeur calculée.

Une seconde analyse sur 29 individus (Ech29 avec exclusion du point B3b) donne un autre résultat à 6 variables ($P_{\text{test-t}} < 10\%$) :

$$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{lix}}+1) = f(\text{Log}(\text{Cu}_{\text{tpC}}), \text{pH}_{\text{cm}}, \text{CEC}, \text{OxFe}_{\text{tot}}, \text{OxMn}_{\text{tot}}, \text{Kaol2})$$

expliquant 97,7 % des variations.

Le fait d'enlever un individu avec un fort résidu fournit donc un jeu de variables différent du précédent. Comme ce jeu semble mieux adapté d'un point de vue physico-chimique, ces variables sont celles qui nous serviront dans les analyses de régression suivantes.

Ces variables sont utilisées sur l'échantillon à 30 individus et les 4 échantillons à 14 individus de manière à comparer les coefficients de régression obtenus (tab.IV.3).

Variables	Ech 29	Ech 30	Ech 14a	Ech 14b	Ech 14c	Ech 14d	Moyenne Ech 14a-d
Constante	6,72***	7,43***	7,29***	9,33***	6,38***	6,11***	7,27
Log(Cu _{tp})	0,89***	0,83***	0,81***	0,70***	0,99***	0,90***	0,85
pH _{cm}	-0,93***	-1,01***	-0,98***	-1,18***	-0,95***	-0,87***	-0,99
OxFe _{tot}	-0,61***	-0,68***	-0,72***	-0,94***	-0,62***	-0,52***	-0,70
OxMn _{tot}	0,0051***	0,0057***	0,0059***	0,0058***	0,0071***	0,0047***	0,0059
CEC	-0,012***	-0,012***	-0,013***	-0,013***	-0,013***	-0,011***	-0,012
Kaol ₂	0,22*	0,18	0,40*	0,17	0,34	0,22	0,28
R ² (%)	97,7	96,5	98,9	96,1	98,2	97,8	

* 1 % < P_{test-t} < 5% ; ** 0,1 % < P_{test-t} < 5% ; *** P_{test-t} < 0,1%

Afin de comparer les coefficients associés aux variables, une représentation est donnée sur la figure IV.10.

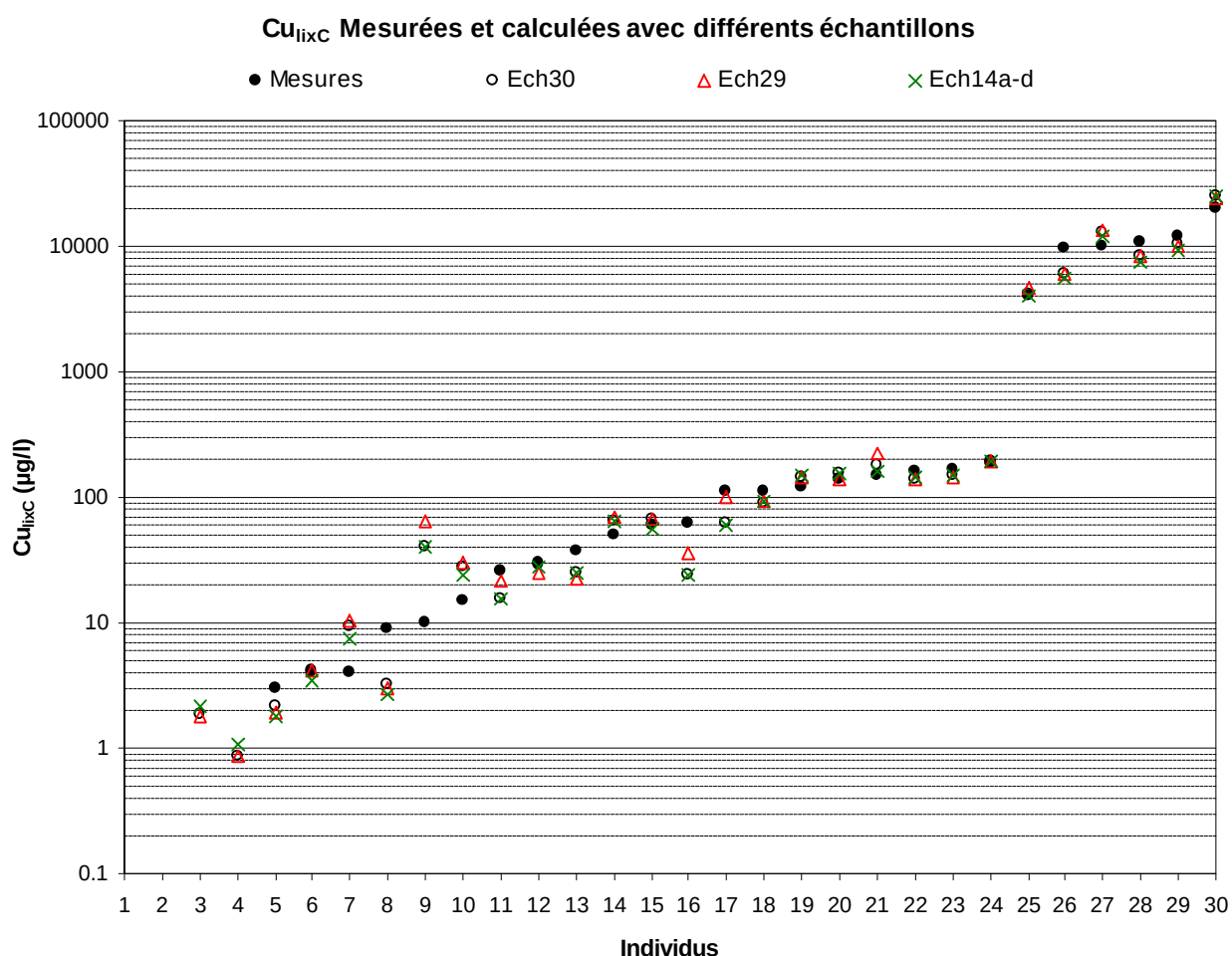


Figure IV.10 : Comparaison entre les valeurs de Cu_{lixC} des mesures et de celles de différents modèles. Les individus sont classés par Cu_{tpC} croissant. Les valeurs non détectées pour les mesures et nulles ou négatives calculées à partir des modèles, ne sont pas représentées.

Vu le peu de différence entre les modèles, de manière à bien prendre en compte tous nos individus, nous travaillerons, pour Cu_{lixC} , exclusivement par la suite avec Ech30 avec les variables obtenues avec Ech29.

Recherche du meilleur modèle

En regardant les résultats des analyses statistiques, il apparaît que la variable Kaol2 n'est pas significative selon le test-t ($P_{\text{test-t}} = 17 \%$). Une régression est réalisée avec les 5 autres variables restantes et l'équation obtenue est la suivante :

$$\begin{aligned} \text{Log}(Cu_{lixC}+1) \\ = 7,32 + 0,83 \log(Cu_{tpC}) - 0,99 \text{ pH}_{cm} - 0,56 \text{ OxFe}_{tot} + 0,0053 \text{ OXMn}_{tot} - 0,011 \text{ CEC} \end{aligned}$$

où tous les coefficients sont très fortement significatifs ($P_{\text{test-t}} < 0,1 \%$).

Cette équation à 5 variables permet d'expliquer 96,2 % des variations au lieu de 96,5 avec l'équation à 6 variables. La perte est donc très faible.

Globalement, la moyenne des différences ($DIF_{\text{moy}} = 0,58$) n'augmente que de peu par rapport aux modèles à 6 variables ($DIF_{\text{moy}} = 0,51$). Trois points ont des écarts importants (B3b, B1c et D2d) fournissant des valeurs élevées de la différence relative DIF_{rel} (4 ; 2,6 et 2 respectivement). En dehors de ces points, statistiquement ce modèle permet de prédire à une précision moyenne de moins d'un facteur 2 la valeur des concentrations en Cu dans le lixiviat de colonnes de sol (fig.IV.11).

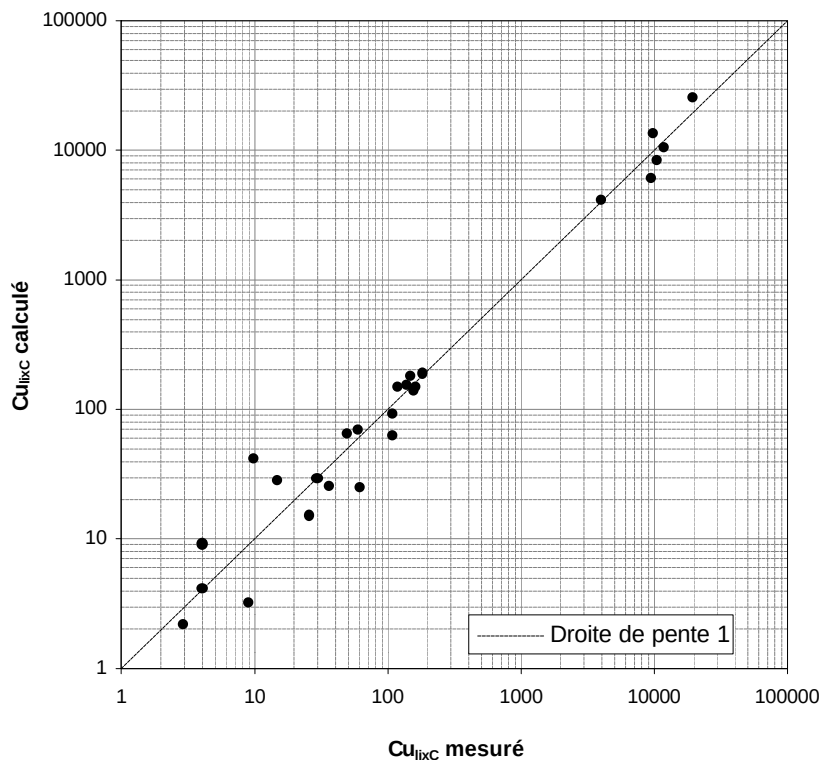


Figure IV.11 : Comparaison entre Cu_{lix} mesuré et calculé.

En supprimant encore des variables, le coefficient de détermination R^2 diminue de manière beaucoup plus significative. Le tableau IV.4 présente les meilleurs coefficients de détermination trouvés pour un nombre décroissant de variables. Les différences maxima DIFmax ainsi que la moyenne des différences DIFmoy pour chaque série de variables y sont adjointes.

Tableau IV.4 : Perte de précision du modèle lié à la diminution de variables explicatives			
Variables	R^2	DIFmoy	DIFmax
log(Cu-tp) pHcm CEC OxMn-tot	93,7	0,85	7,6
log(Cu-tp) pHcm CEC	90,0	1,37	16,8
log(Cu-tp) pHcm	86,4	1,57	16,3
log(Cu-tp)	73,4	3,74	46,4

Interprétation physico-chimique

Bien que n'expliquant qu'une partie des variations (73%), il est logique de penser que plus les teneurs en Cu sont fortes dans les sols, plus les concentrations de cet élément seront élevées dans le lixiviat. Le signe positif du coefficient de la variable $\log(\text{Cu}_{\text{tpC}})$ confirme bien ce fait.

Le signe négatif du coefficient de la variable pH corrobore bien l'effet de l'augmentation du pH sur une meilleure fixation du Cu (cf. chap. II).

La CEC représente le nombre maximum de charges électriques positives échangeables. Une partie du Cu peut être retenue sous forme Cu^{2+} par liaisons électrostatiques à la surface de certains constituants chargés négativement. Il est donc correct de penser que plus la CEC est importante et plus les cations de Cu^{2+} sont retenus, ce qui correspond bien au signe négatif du coefficient associé à la CEC.

Les oxydes de Fe permettent le même raisonnement que pour la CEC à partir d'une limite de pH non trop acide. A des pH supérieurs au pH de point de charge nulle, les surfaces des oxydes se chargent négativement, permettant ainsi de retenir des cations tel que le Cu^{2+} . Donc plus il y a d'oxydes de Fe et moins le Cu est lixivié, ce qui donne un signe négatif au coefficient associé à cette variable.

Le signe positif du coefficient vis à vis des oxydes de Mn pose un problème non encore résolu.

Bien que physico-chimiquement très influente sur la mobilité du Cu, la matière organique MO n'intervient jamais dans les équations de régression. Ce fait peut être dû au rôle antinomique de la matière organique solide et celle dissoute (cf. chap. II).

c - Cas de l'As

Recherche du meilleur modèle

La procédure d'obtention des meilleures équations de régression est la même que pour celle du Cu.

La meilleure équation obtenue avec 30 individus est la suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Log(As}_{\text{lixC}}+1) = \\ - 4,29 + 1,53 \log(\text{As}_{\text{tpC}}) + 0,43 \text{ pH} - 1,02 \text{ Illi2} - 6,8 \text{ S}_{\text{tot}} + 1,15 \text{ OxFE}_{\text{tot}} + 0,13 \text{ MO} \end{aligned}$$

Tous les coefficients sont au moins très significatifs ($P_{\text{test-t}} < 1 \%$) et l'équation explique 91,3 % des variations. L'unité du S_{tot} est changée de mg/kg en % de manière à rendre le coefficient plus lisible. Néanmoins le résidu de certains individus reste élevé avec une DIF_{max} de 11,6 pour B1c et de 7,8 pour C3c. Treize individus ont une différence relative supérieure à 50 % et la DIF_{moy} est de 1,1 ; ce qui est aussi élevée.

Une autre équation est calculée en excluant B1c :

$$\begin{aligned} \text{Log(As}_{\text{lixC}}+1) = \\ - 5,56 + 1,89 \log(\text{As}_{\text{tpC}}) + 0,58 \text{ pH} + 8,68 \text{ OxAI}_{\text{am}} - 0,015 \text{ CEC} - 2,21 \text{ OxFE}_{\text{am}} + 0,025 \text{ T}_{\text{hum}} \end{aligned}$$

Tous les coefficients sont très significatifs sauf T_{hum} ($P_{\text{test-t}} = 9,2 \%$) et l'équation explique 94,1 % des variations, ce qui est meilleur que l'équation précédente.

L'analyse des résidus est aussi meilleure en excluant B1c ($\text{DIF}_{\text{max}} = 4,9$ et $\text{DIF}_{\text{moy}} = 0,67$). Par contre l'ajout de ce point calculé avec cette dernière équation donne une différence relative de 51,5 ce qui est très important.

Les deux modèles proposés ne sont pas très précis et laissent des différences importantes pour certains points entre les valeurs mesurées et celles calculées. Les équations de régression concernant l'As seront donc difficiles à utiliser pour la prédiction sans grands intervalles de confiance.

La figure IV.12 présente la différence entre les deux modèles et les valeurs mesurées.

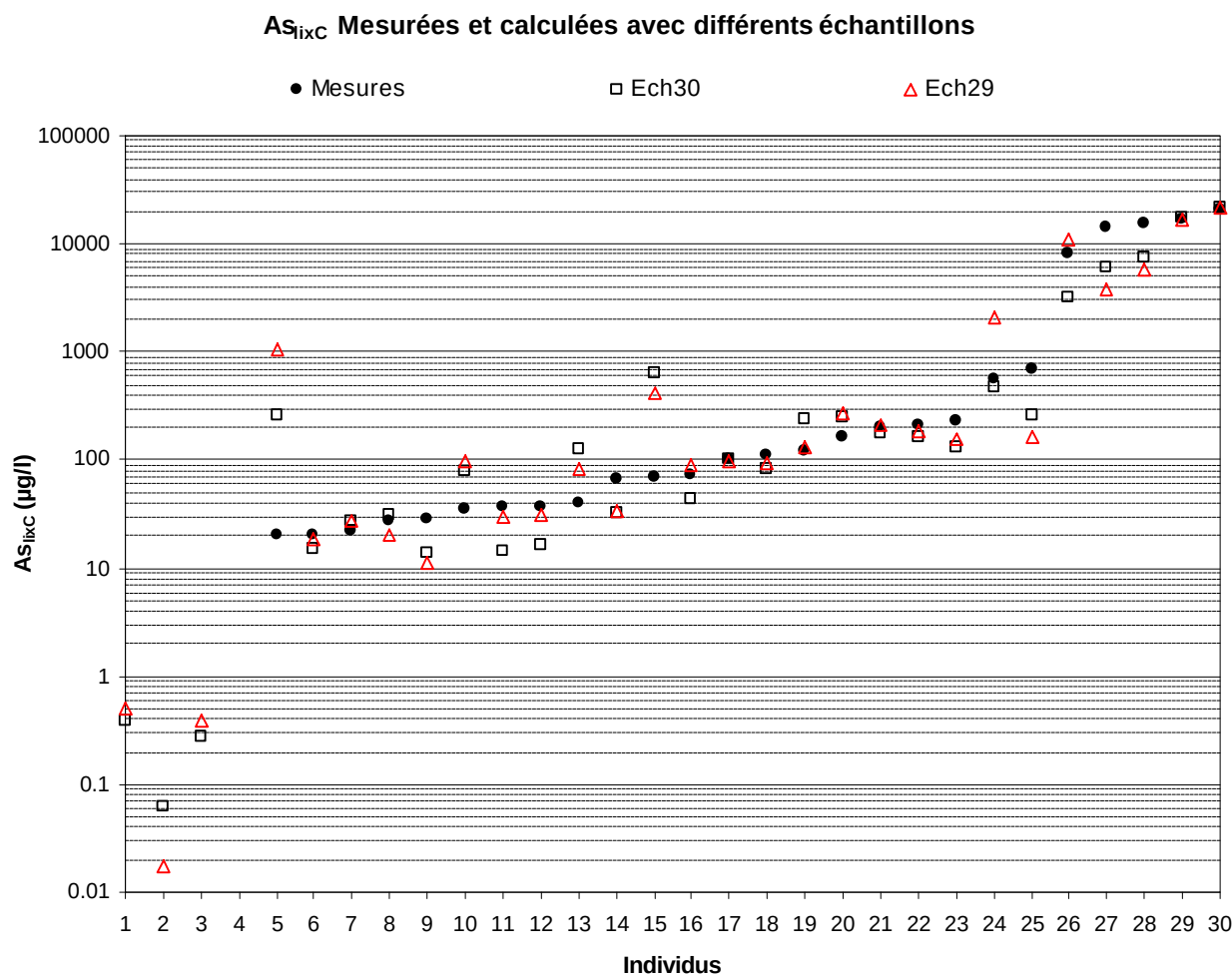


Figure IV.12 : Comparaison entre les valeurs de As_{lixC} des mesures et de celles de différents modèles. Les individus sont classés par As_{ipC} croissant. Les valeurs non détectées pour les mesures et nulles ou négatives calculées à partir des modèles, ne sont pas représentées.

Interprétation physico-chimique

La première équation, bien que moins précise, est plus satisfaisante d'un point de vue physico-chimique.

Deux paramètres réputés influents sur la mobilité de l'As sont présents dans les deux équations proposées : l'As_{ipC} et le pH. De plus le signe positif des coefficients de ces deux variables est bien en accord avec le comportement généralement reconnu de l'As. D'un côté, plus les teneurs en As dans les sols sont fortes et plus l'As est lixivié et de l'autre, les formes anioniques de l'As font que plus le pH est basique et plus l'As est lixivié.

Les variables OxFe_{tot}, OxFe_{am}, OxAl_{am}, Ill₂ sont aussi reconnues liées à des constituants du sol qui fixent bien l'As. Le signe positif des coefficients de certaines de ces variables, qui se traduit par la corrélation positive entre la quantité du constituant et celle d'As lixivié, pourrait être dû à l'action du pH qui joue sur les charges de surface de ce constituant.

L'influence du S_{tot} pourrait être dû à la formation de sulfure d'As comme le réalgar ou l'arsénopyrite et donc plus il y a de soufre, moins l'As est lixivié, ce qui est vérifié par le signe négatif du coefficient.

L'interaction de la MO avec l'As est encore peu connue et nous ne proposerons pas d'interprétation pour cette variable.

L'influence de la CEC est en contradiction avec le comportement anionique des espèces d'As, ce qui reste donc un résultat inexpliqué.

Enfin, le rôle de la T_{hum} avec un coefficient positif est logique. Plus la teneur en humidité résiduelle est importante et plus les quantités d'As lixiviables le sont aussi. Néanmoins les corrélations simples n'ont pas montré de liaison entre ces deux variables.

IV.3.4.3 - Lixiviation en batch

a - Cas du Cr

Aucune équation de régression multiple ne vient améliorer la corrélation simple entre Cr_{lixB} et Cr_{tpB} .

b - Cas du Cu

Pour une première série d'analyse de régression multiple pas à pas ($P_{\text{t-test}} < 10 \%$), les variables sont choisies en fonction de leur influence supposée sur la mobilité du Cu en batch. Rappelons que pour des raisons de résolution mathématique, elles doivent être au nombre maximum de 12 pour 14 individus.

La série des 12 variables est donc constituée de : $\log(Cu_{\text{tpB}})$, pH_{bm} , CEC, BET, $OxFe_{\text{tot}}$, $OxAl_{\text{tot}}$, $OxMn_{\text{tot}}$, S_{tot} , Arg, Chlo2, Kaol2 et Ill2.

Une première équation de régression est alors :

$$\begin{aligned} \text{Log}(Cu_{\text{lixB}}+1) = & \\ & 4,90 + 0,68 \log(Cu_{\text{tpB}}) - 0,55 pH_{\text{bm}} - 0,14 \text{ BET} - 0,0095 \text{ CEC} + 1,42 OxAl_{\text{tot}} \\ & + 1,44 \text{ Kaol2} - 0,49 \text{ Illi2} \end{aligned}$$

Cette équation explique 98,3 % des variations, ce qui est excellent mais les coefficients d'Ill2 et d'OxAl_{tot} ne sont significatifs que pour une $P_{\text{test-t}} > 5 \%$.

Une seconde équation est obtenue en enlevant ces deux dernières variables :

$$\text{Log}(Cu_{\text{lixB}}+1) = 4,82 + 0,77 \log(Cu_{\text{tpB}}) - 0,56 pH_{\text{bm}} - 0,11 \text{ BET} - 0,01 \text{ CEC} + 0,86 \text{ Kaol2}$$

Cette équation explique 95,3 % des variations, ce qui reste tout à fait acceptable. Les coefficients sont tous statistiquement significatifs pour $P_{\text{test-t}} < 3 \%$.

La figure IV.13 permet de visualiser la comparaison entre les valeurs mesurées et celles des deux modèles présentés.

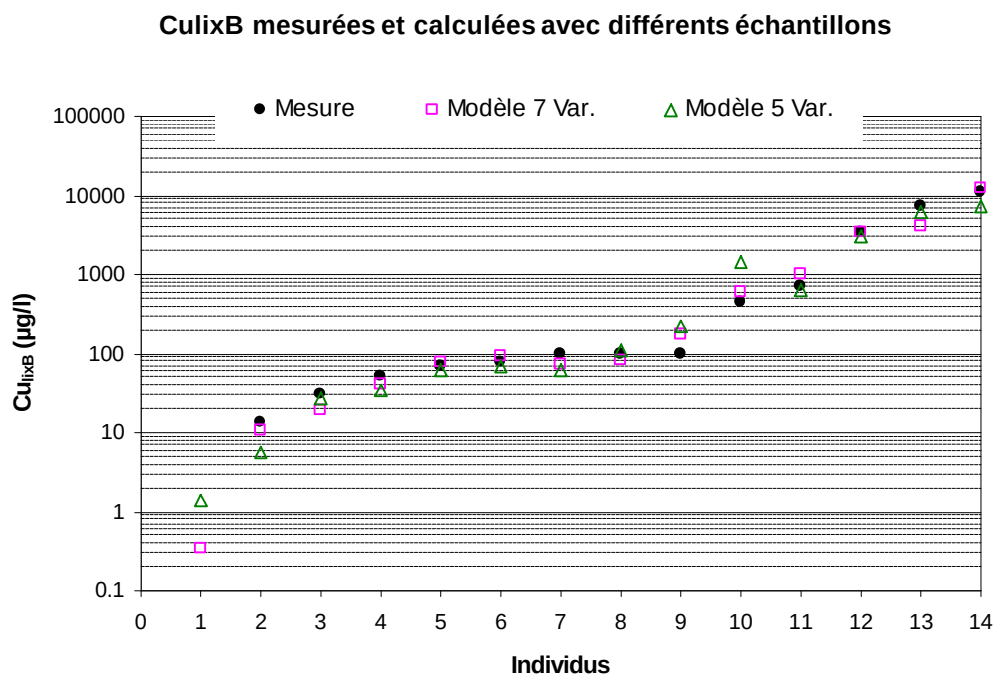


Figure IV.13 : Comparaison des modèles pour le Cu lixivié en batch.

c - Cas de l'As

La seule équation convenable trouvée est la suivante :

$$\text{Log}(\text{As}_{\text{lixB}}+1) = - 5,26 + 1,70 \log(\text{As}_{\text{tpB}}) + 0,46 \text{ pH}$$

Elle explique 75,2 % des variations.

IV.3.4.4 - Comparaison des lixiviations entre les batchs et les colonnes

Les résultats des expériences en batch et en colonnes sont comparés sur les bases des concentrations lixiviées en CCA. Une différence importante est à souligner : les teneurs en CCA dans les sols des batchs sont toujours plus importantes que celles estimées dans les colonnes. En effet, nous rappelons que la fraction inférieure à 2 mm, exclusivement contenue dans les batchs, concentre la presque totalité des polluants.

De nouvelles analyses de régressions multiples ont été effectuées afin d'essayer de trouver une équation dite corrective entre les concentrations lixiviées en batch et celles en colonnes.

a - Cas du Cr

La figure IV.14 présente la différence des résultats de lixiviation du Cr obtenus en batch d'un côté et en colonne de l'autre.

La relation entre les deux techniques expérimentales reste mauvaise ($R^2 = 0,02$). De plus aucune correction numérique en utilisant des variables du sol n'a été trouvée.

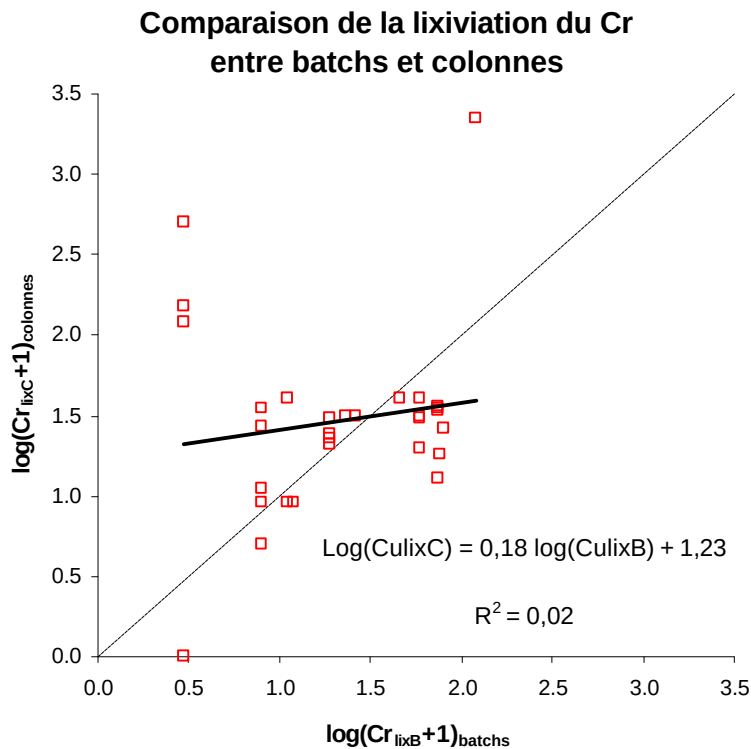


Figure IV.14 : Comparaison de la lixiviation du Cr entre batchs et colonnes.

b - Cas du Cu

La figure IV.15 permet une première comparaison entre les quantités lixiviées entre les expériences en colonne et celles en batch.

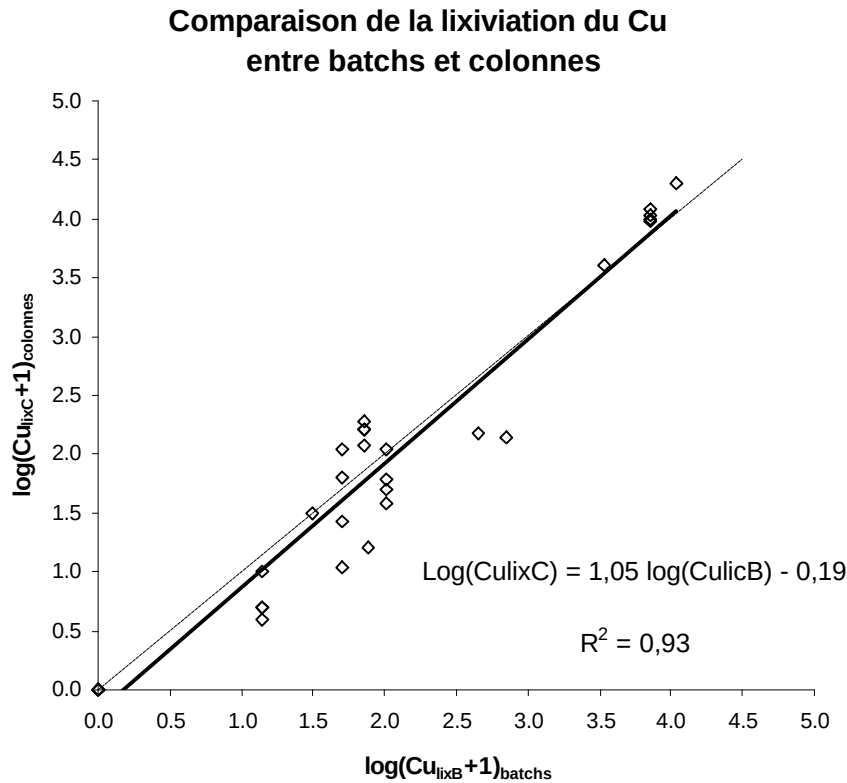


Figure IV.15 : Comparaison des mesures de lixiviation du Cu en batch et en colonnes.

D'après ce graphique, les résultats sont relativement similaires entre les deux techniques expérimentales.

La relation suivante :

$$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{lixC}}+1) = -1,62 + 1,01 \log(\text{Cu}_{\text{lixB}}+1) + 0,25 \text{pH}_{\text{bm}}$$

permet d'expliquer 96,9 % des variations entre les quantités lixiviées en colonne et celles en batch. Le pH_{bm} est donc un bon terme correctif entre les résultats des deux techniques expérimentales.

Dans le cas de la lixiviation du Cu à partir de sols relativement fortement contaminés de longue date, les résultats de lixiviation sont similaires en colonnes et en batch. Par la suite, les expériences en batch pourraient être privilégiées pour l'obtention de nouveaux résultats. Néanmoins, il faut remarquer que les équations de régression, sont différentes entre les deux techniques (en particulier les variables explicatives sont différentes).

c - Cas de l'As

La figure IV.16 permet une première comparaison des quantités lixiviées entre les expériences en colonne et celles en batch.

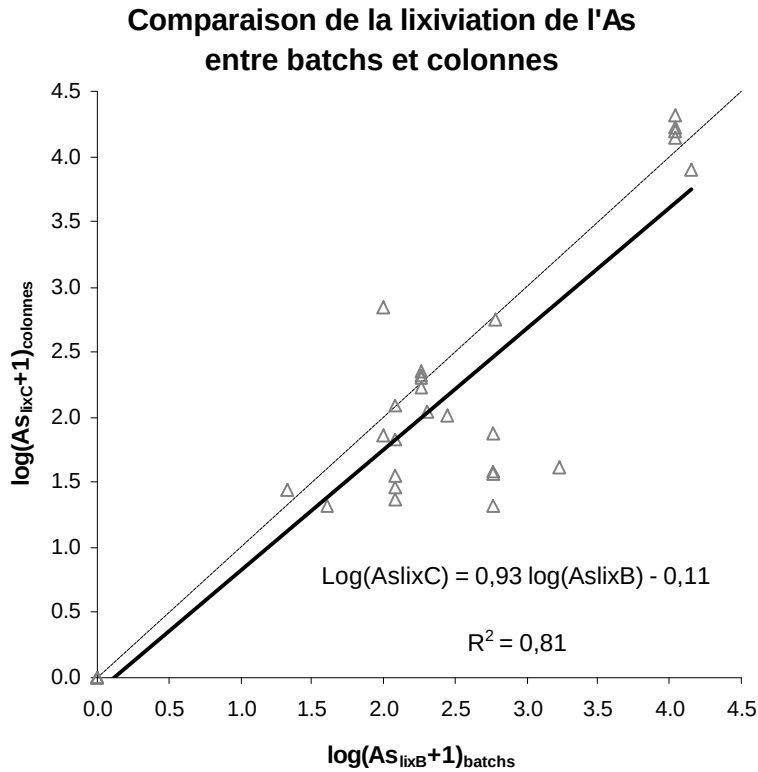


Figure IV.16 : Comparaison des mesures de lixiviation du Cu en batchs et en colonnes.

Bien que le coefficient de détermination soit relativement élevé ($R^2 = 0,81$), de nombreux écarts sont visibles entre les deux techniques.

Après une analyse de régression multiple, l'utilisation des variables OxSi_{am} et OxMn_{tot} permet une meilleure relation entre l'As lixivié en batch et en colonne. L'équation de régression est la suivante :

$$\text{Log}(\text{As}_{\text{lixC}}+1) = -0,49 + 1,05 \text{ log}(\text{As}_{\text{lixB}}+1) - 3,94 \text{ OxSi}_{\text{am}} + 0,0033 \text{ OxMn}_{\text{tot}}$$

Expliquant 89 % des variations avec tous les coefficients significatifs à une $P_{\text{test-t}} < 2\%$, ce qui est meilleur que la relation précédente (fig. IV-17).

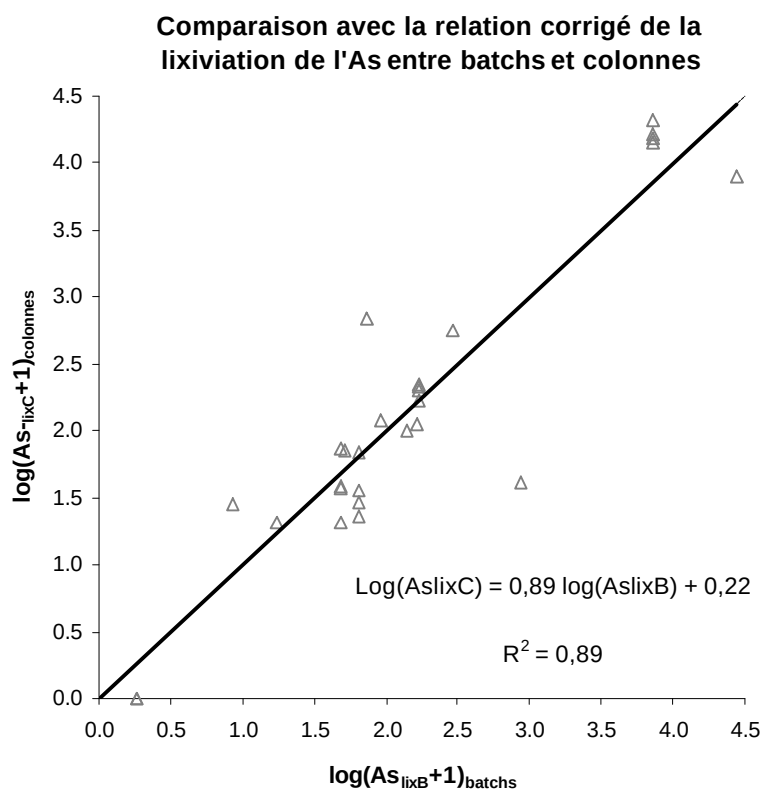


Figure IV.17 : Modèle correctif de calcul des concentrations de l'As lixivié en colonne à partir des mesures de l'As lixivié en batch.

Dans ce cas, et d'une manière générale, les expériences en batch semblent surestimer les concentrations en As lixiviées.

Conclusion et synthèse du chapitre IV

Les trois contaminants étudiés ne se prêtent pas de la même manière à l'analyse statistique pour les mesures réalisées.

La lixiviation du Cr n'est pas modélisable avec nos données mais ses tendances qualitatives de lixiviation permettent tout de même de tirer des conclusions prédictives sur la mobilité de cet élément : pour une contamination suffisamment vieillie, le Cr est peu lixiviable. Le problème est de connaître les temps de vieillissement, qui peuvent être variables suivant la nature du sol, nécessaires à une bonne fixation du Cr.

La lixiviation du Cu se prête bien à l'analyse de régression multiple et de bons modèles sont obtenus. Ils viennent alors compléter, dans un cadre supposé plus réaliste, ceux déjà existant dans la littérature scientifique.

La meilleure équation obtenue est :

$$\begin{aligned} \text{Log}(\text{Cu}_{\text{lixC}}+1) \\ = 7,32 + 0,83 \log(\text{Cu}_{\text{tpC}}) - 0,99 \text{pH}_{\text{cm}} - 0,56 \text{OxFe}_{\text{tot}} + 0,0053 \text{OxMn}_{\text{tot}} - 0,011 \text{CEC} \end{aligned}$$

(Cu_{lixC} = Concentration du Cu lixivié à partir des colonnes, Cu_{tpC} : Teneur en Cu dans les sols des colonnes, pH_{cm} : pH moyen du lixiviat de la colonne, OxFe_{tot} : Oxydes de Fe totaux, OxMn_{tot} : Oxydes de Mn totaux, CEC : Capacité d'Echange Cationique)

qui permet d'expliquer 96,2 % des variations en commun.

La lixiviation de l'As reste difficile à prédire sur des bases statistiques. Des équations prédictives sont tout de même obtenues. Elles répondent bien aux hypothèses statistiques et fournissent des variables globalement cohérentes d'un point de vue physico-chimique mais ces équations restent imprécises.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'étude de la lixiviation des CCA à partir de sols contaminés prélevés in-situ nous a permis d'analyser le comportement de ces éléments dans un éventail de contextes géochimiques assez large (depuis des sols à dominante granitique jusqu'à des sols à composantes calcaires) et dans un éventail de teneurs étendu allant jusqu'à des cas de contamination sévère. Sur certaines zones de sites de traitement du bois, les CCA atteignent en effet des teneurs de l'ordre de plusieurs grammes par kg de sol sec.

Les prélèvements de répliques de colonnes de sol sur des surfaces relativement restreintes (inférieures à un m²) ont mis en évidence une grande variabilité latérale et verticale sur quelques centimètres des teneurs en CCA pour certaines zones. Nous avons interprété cette variabilité en considérant la structure du sol comme un facteur d'hétérogénéité. En effet, à partir de sources dites primaires dues aux activités industrielles, les CCA pourraient se concentrer par fixation le long d'une verticale dans les macropores lors du transport convectif depuis la source d'émission, puis diffuser plus lentement dans toute les directions de la matrice du sol. La variabilité horizontale à courte distance semble être un facteur important à prendre en compte dans la stratégie d'échantillonnage afin de fournir une image représentative de la distribution des teneurs en polluant sur les sites pollués aux CCA. La qualité du diagnostic de pollution nous paraît à cet égard reposer sur deux éléments essentiels : l'historique détaillé afin de localiser avec précision les sources anciennes ou actuelles de pollution et le choix des échelles du maillage des prélèvements. La forte atténuation en profondeur de la pollution des aires de traitement, des aires de stockage des bois et des zones de circulation est un phénomène systématique dans les 5 sites sur lesquels nous avons effectué des prélèvements. L'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) a permis d'observer directement des composés minéraux de CCA dans les sols ou constituants du sol les plus fortement contaminés. Ces composés révèlent des tailles (de moins de 1 à plusieurs dizaines de μm) et des morphologies assez contrastées avec parfois une cristallisation bien développée. De plus, l'utilisation de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a montré des proportions élémentaires variées entre les CCA et d'autres éléments du sol tels que le Calcium, le Soufre ou le Silicium. Il s'agit ici de résultats préliminaires qui mériteraient un développement spécifique. Nous avons considéré ces composés comme des sources secondaires de contamination alimentant de manière progressive les lixiviats en CCA.

Des expériences préliminaires de fixation et de lixiviation avec différentes espèces de CCA sur des sols dans des conditions de surface (milieu globalement aérobie) sont venues confirmer des tendances déjà admises dans la littérature. **Pour ces trois éléments, le facteur clef de mobilité dans les sols est le degré d'oxydation.** Le Cr(VI) forme des espèces anioniques qui ne sont quasiment pas fixées telles quelles dans les sols. Le processus de fixation le plus efficace est la réduction du Cr(VI) en Cr(III) par des agents réducteurs tels que la matière organique. Le Cr(III) est alors fortement immobilisé dans les sols par des phénomènes d'adsorption ou de précipitation et cela peut expliquer le fait que, dans les aires de stockage, seuls les premiers centimètres sont fortement pollués en Cr. Cette réaction redox est d'ailleurs parfois retenue comme moyen de dépollution, en lixiviant les sols par un réducteur efficace comme le sulfate de Fe. Le Cu, considéré exclusivement sous forme de Cu(II), est bien retenu sauf en milieu acide ($\text{pH} < 4$) et dans le cas de la formation de complexes avec de la matière organique dissoute. Enfin, l'As(V) est mieux fixé que l'As(III), ce qui confirme la tendance générale de cette observation.

Quant aux facteurs clefs du sol, le pH et la nature des constituants, tels que la matière organique ou les oxydes-hydroxydes, sont primordiaux dans les réactions avec les CCA. D'autres facteurs, comme l'activité biologique, peuvent aussi entrer en jeu et les interactions mutuelles de l'ensemble des facteurs rendent la compréhension des processus de mobilité complexes à aborder, à comprendre et à prédire. La spéciation, en terme de mesure de concentration d'espèces spécifiques, est donc importante à réaliser pour l'estimation des quantités mobilisables. Cela permet une meilleure évaluation du risque de contamination des eaux souterraines ou de la chaîne alimentaire. Il ressort de la littérature comme de notre étude que, pour des masses identiques initialement introduites pour chaque élément, les quantités fixées dans les sols suivent l'ordre suivant (en mg/l) : $\text{Cr} < \text{As} < \text{Cu}$ pour un $\text{pH} < 5$.

D'après les extractions séquentielles réalisées, ce sont les conditions réductrices qui remobilisent le plus les CCA. Les variations du niveau de la zone saturée de la nappe pourraient jouer un rôle essentiel dans la mobilité de ces polluants.

En faisant varier les techniques de lixiviation en batchs, colonnes, mode de préparation du sol et de pollution initiale, nous avons pu mettre en évidence, sur un type de sol, des différences mais aussi des similitudes dans les quantités de CCA lixiviés. Les principaux facteurs qui conditionnent ces différences sont :

- l'accessibilité des polluants à la lixiviation qui change lorsque le sol est désagrégé
- le vieillissement qui tend à mieux fixer les espèces avec le temps
- la spéciation des CCA qui ne réagissent pas de la même manière suivant les espèces introduites.

Il est apparu que les résultats de lixiviation de sols en batch pollués in-situ sont semblables à ceux des sols non structurés en colonne pollués in-situ.

Pour répondre à notre objectif principal qui est de quantifier et de modéliser la lixiviation des CCA à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois, notre démarche a été de se rapprocher le plus possible, dans les conditions du laboratoire, des conditions du terrain. Pour cela, nous avons utilisé des colonnes de sol non déstructuré et pollué in-situ et conduit des expériences de lixiviation en milieu saturé par cycles simulant des événements pluvieux. En parallèle, nous avons aussi utilisé sols en batch pollués in-situ.

Les résultats ont fait apparaître trois tendances :

- **Les trois éléments ne sont pas lixiviés dans les mêmes quantités et en règle générale montrent l'ordre de lixiviation suivant (en $\mu\text{g/l}$) : $\text{Cr} < \text{Cu} < \text{As}$.** D'une manière générale, le Cr est lixivié sous forme de Cr(VI), forme la plus toxique, mais il reste, dans nos expériences, en dessous des valeurs guides les plus basses quelles que soient les teneurs dans les sols. Le Cu^{2+} est présent dans des proportions variables en fonction du Cu_{total} et peut parfois dépasser largement les valeurs guides pour les teneurs les plus élevées dans les sols. L'As est exclusivement lixivié sous forme d'As(V), degré d'oxydation considéré comme le moins toxique et le moins mobile mais dépassant les valeurs guides de $50 \mu\text{g/l}$ dans plus de la moitié des échantillons. Cet élément nous a donc semblé être, parmi les 3 trois éléments étudiés, celui qui présente le plus de risques sur les sites de traitement du bois.
- **Après deux ou trois cycles, les quantités lixiviées atteignent un état quasi stationnaire** que nous avons pu mettre à profit pour moyenner des concentrations dans le lixiviat pour un sol et un élément donné. Les quantités lixiviées durant chaque cycle étant très faibles par rapport au stock initial contenu dans

l'échantillon, on peut s'attendre à ce que cet état se prolonge durant de longues périodes (plusieurs décennies à plusieurs siècles) dans la réalité.

- **Les quantités lixiviées sont plus importantes au début de chaque cycle. Cette dernière tendance conforte l'hypothèse de l'association de mouvements convectifs dans les macropores lors de la mise en charge de la solution de lixiviation et de phénomènes diffusifs dans l'eau résiduelle de la microporosité durant les intercycles de lixiviation.** Néanmoins, nous avons noté que cette tendance n'est pas généralisable à tous les sols lixiviés et que d'autres mécanismes encore non expliqués peuvent entrer en jeu.

Les résultats de lixiviation obtenus à partir de colonnes de sol non déstructuré et en batch sur 14 sols de propriétés différentes, ont été utilisés pour réaliser une analyse statistique par régressions linéaires multiples. Des modèles prédictifs reliant les quantités lixiviées et certaines caractéristiques mesurables du sol ont pu alors être établis avec plus ou moins de succès selon le polluant :

Aucune relation statistique satisfaisante n'a pu être obtenue pour le Cr. Néanmoins dans la plupart des sols, les concentrations de cet élément semblent atteindre un plafond à 50 µg/l. Les cas particuliers d'une pollution récente au Cr(VI) par des formulations en CCA et celui d'un changement de condition redox du milieu ont montré que cet élément est très mobile dans le sol et peut migrer à des concentrations relativement élevées sur de longues distances (plusieurs centaines de mètres).

Le Cu est l'élément le mieux modélisable et la relation obtenue est la suivante (cf. liste des abbréviations pour la signification des variables explicatives) :

$$\text{Log}(\text{Cu}_{\text{lixC}} (\mu\text{g/l}) + 1) = 7,32 + 0,83 \log(\text{Cu}_{\text{tp}} (\text{mg/kg})) - 0,99 \text{pH}_{\text{cm}} - 0,56 \text{OxFe}_{\text{tot}} (\%) + 53 \text{OxMn}_{\text{tot}} (\%) - 0,011 \text{CEC} (\text{meq/kg})$$

Expliquant 96 % des variations en commun.

L'As lixivié en colonnes a fourni l'équation :

$$\text{Log}(\text{As}_{\text{lixC}} (\mu\text{g/l}) + 1) = - 5,56 + 1,89 \log(\text{As}_{\text{tpC}} (\text{mg/kg})) + 0,58 \text{pH} - 2,21 \text{OxFe}_{\text{am}} (\%) + 8,68 \text{OxAl}_{\text{am}} (\%) - 0,015 \text{CEC} (\text{meq/kg}) + 0,025 \text{Thum} (\%)$$

Bien qu'elle explique 94 % des variations en commun, la relation laisse des différences importantes entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites de certains sols.

La qualité des modélisations en batch est la même que pour les colonnes. Néanmoins, les variables explicatives des modèles ne sont pas toutes les mêmes en raison des conditions physico-chimiques différentes entre les deux méthodes expérimentales.

Nous avons en outre signalé que la signification physico-chimique des relations n'est pas toujours évidente et elle est même parfois contradictoire avec les schémas classiques de mobilité. L'absence de prise en considération d'autres caractéristiques (biologiques par exemple) est peut être à l'origine de ces contradictions.

Enfin, les résultats des batchs et ceux des colonnes peuvent être reliés simplement au moyen de coefficients correctifs. Ce dernier point est important car il permet d'envisager le développement d'un outil de diagnostic simple de mise en œuvre (le batch).

De manière à valider et affiner nos modèles, d'autres sols pourraient être expérimentés. Notre approche pourrait aussi être étendue à d'autres éléments afin de proposer des relations prédictives en utilisant des variables facilement mesurables. Idéalement, cette démarche simplificatrice devrait être contrôlée par des échantillonnages de lixiviats in-situ en utilisant, par exemple, des lysimètres de terrain suivis sur plusieurs saisons au grès des fluctuations météorologiques.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- ACETO M. and FEDELE A. (1994) - Rain water effect on the release of arsenic, chromium and copper from treated wood. *Fresenius Envir. Bull.* Vol. 3, pp. 389-394.
- ADEME (1998) - La pollution des sols liée aux activités de préservation du bois. Connaître pour agir. Guides et cahiers techniques.
- ALLAWAY W.H. (1968) – Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Adv. Agron.*, Vol. 120, pp. 257-274.
- AMACHER M.C. and BACKER D.E. (1982) – Redox reaction involving chromium, plutonium, and manganese in soils. *DOE/DP/04515-1. U.S. Dept. of Energy and Institute for research on land and Water Resources, Pennsylvania State Univ., University Park, Pa.*
- AMACHER M.C., SELIM H.M. and ISKANDAR I.K. (1988) - Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils ; a nonlinear multireaction model. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 52, pp. 398-408.
- AMONETTE J.E. and RAI D. (1990) – Identification of noncrystalline (Fe,Cr)(OH)₃ by infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 38, pp. 129-136.
- AMOOZEGARD-FARD A., FULLER W.H. and WARRICK A.W. (1984) - An approach to predicting the movement of selected polluting metals in soils. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 13, No 2, pp. 290-297.
- ANDERSON M.A., FERGUSON J.F. and GAVIS J. (1975) – Arsenate adsorption on amorphous aluminium oxyde. *J. Coll. Int. Sci.*, Vol. 54, pp. 391-399.
- ANDERSEN S., RASMUSSEN G., SNILSBERG P., AMUNDSEN C.E. and WESTBY T. (1996) - Assessing toxicity and mobilisation of impregnation salts at a contaminated site. *Fresenius J. Anal. Chem.*, Vol. 354, pp. 676-680.
- ANDREUX F. and MUNIER-LAMY C. (1994) – Genèse et propriétés des molécules humiques. In *Pédologie. Constituants et propriétés du sol*. BONNEAU M. et SOUCHIER, pp. 105-142, Masson.
- BEHEL J.D., NELSON D.W. and SOMMERS L.E. (1983) - Assessment of heavy metal equilibria in sewage sludge-treated soil. *J. of Environ. Qual.*, Vol. 12, pp. 181-186.
- BAIZE D. (2000) - Teneurs totales en "métaux lourds" dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET, INRA.
- BAMWOYA J.J., RUTHERFORD L.A., HENNIGAR P.A. and HORNE W.H. (1989) - Soil and sediment contamination at four wood preservation facilities in New Brunswick and Nova Scotia. *Environment Canada, Surveillance Report EPS-5-AR-92-4*.
- BARON D. and PALMER C.D. (1996) – Solubility of KFe₃(CrO₄)₂(OH)₆ at 4 to 35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, pp. 3815-3824.
- BARTLETT R.J. and JAMES B. (1979) - Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 8, No 1, pp. 31-35.
- BARTLETT R.J. and KIMBLE J.M. (1976) - Behaviour of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 5, No 4, pp. 383-386.
- BARTLETT R.J. and KIMBLE J.M. (1976) - Behaviour of chromium in soils: I. Trivalent forms. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 5, No 4, pp. 379-383.
- BARTOLI F., DUTARTRE P., GOMENDY V., NIQUET S., DUBUIT M. and VIVIER H. (1998) – Fractals and soil structure. In : *Fractal in Soil Science*, pp. 203-260, CRC Press.
- BELZILE N., LECOMTE P. and TESSIER A. (1989) - Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Envir. Sci. Technol.*, Vol. 23, pp. 1015-1020.

- BERGHOLM J. (1985) - Leaching of copper, chromium and arsenic from preserved wooden chips deposited in soil. *Swedish Wood Preservation Institute, report no. 154.*
- BERGHOLM J. (1992) - Leakage of arsenic, copper and chromium from preserved wooden chips deposited in soil. An eleven year old field experiment. *Swedish Wood Preservation Institute, report no. 166.*
- BERGHOLM J. and DRYLER K. (1989) – Studies on the fixation of arsenic in soil and on the mobility of arsenic, copper and chromium in CCA-contaminated soil. *Swedish Wood Preservation Institute, report no. 161.*
- BERMOND A. and MALENFANT C. (1990) - Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique. *Science du sol, Vol. 28, pp.43-51.*
- BEVEN K. and GERMANN P. (1981) - Water flow in soil macropores. II. A combined flow model. *Journal of Soil Science. Vol. 32, pp. 15-29.*
- BEVEN K. and GERMANN P. (1982) - Macropores and water flow in soil. *Water Resources Research, Vol. 18, No. 5, pp. 1311-1325.*
- BHATTACHARYA P., MUKHERJEE A.B., GUNNAR J. & NORDQVIST S. (2001) – Metal contamination at a wood preservation site: characterisation and experimental studies on remediation. *The Science of the total Environment, in press.*
- BLAKEMORE L.C., SEARLE P.L. and DALY B.K. (1987) - Methods for chemical analysis of soils. *NZ Soil Bureau Scientific Report 80.*
- BLOOMFIELD C. and PRUDEN G. (1980) - The behaviour of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Pollution Vol. 23, pp. 103-114.*
- BOUCHARDON J.L. (1999) - Potentialités du centre SPIN en matière de sols pollués. *Rapport interne, SPIN, E.M.S.E..*
- BOUMA J., BELMANS C.F. and DEKKER L.W. (1982) - Water infiltration and redistribution in a silt loam soil with vertical worm-channels. *Soil Science Society of America Journal, Vol. 46, pp. 917-921.*
- BOYKO S.L. and GOODGAME D.M. (1986) - The interaction of soil fulvic acid and chromium(VI) produces relatively long-lived, water soluble chromium(V) species. *Inorganica Chimica Acta, Vol. 123, pp. 189-191.*
- BRANNON J.M. and PATRICK W.H. (1987) – Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. *Environ. Sc. and Tech., Vol. 21, pp. 450-459.*
- BREAULT R. F., COLMAN J. A., AIKEN G. R., McKNIGHT D. (1994) - Copper speciation and binding by organic matter in copper-contaminated streamwater. *Environ. sci. technol., Vol. 3, pp. 3477 – 3486.*
- BREWER R. (1964) – Fabric and mineral analysis of soils. *John Wiley, New York.*
- BRGM (2001) – Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. *Document du BRGM.*
- BRGM (2001) – Valeurs-guides en matière de pollution des eaux et des sols. Annexe 5, *Gestion des sites (potentiellement) pollués.*
- BROWN D.S. and ALLISON J.D. (1987) – An equilibrium metal speciation model : Users manual. *EPA/600/3-87/012.*
- BUCHTER B., DAVIDOFF B., AMACHER M.C., HINZ C., ISKANDAR I.K. and SELIM H.M. (1989) - Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements. *Soil Science, Vol. 148, No. 5, pp. 370-379.*
- CAMERON K.C., HARRISON D.F., SMITH N.P. and McLAY C.D.A. (1990) - A method to prevent edge-flow in undisturbed soil cores and lysimeters. *Australian Journal of Soil Research, Vol. 28, pp. 879-886.*
- CAREY P.L. (1993) – Heavy metal leaching in some free draining Canterbury soils. *Thesis, Lincoln University, New Zealand.*

- CAREY P.L., McLAREN R.G. and ADAMS J.A. (1996) - Sorption of cupric, dichromate and arsenate ions in some New Zealand soils. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 87, pp. 189-203.
- CAREY P.L., McLAREN R.G., CAMERON K.C. and SEDCOLE J.R. (1994) - Leaching of copper, chromium, and arsenic through some free-draining New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research*, Vol. 34, pp. 583-597.
- CARY E.E., ALLAWAY W.H. and OLSON O.E. (1977) – a : Control of chromium concentrations in food plants. 1. Absorption and translocation of chromium by plants. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 25, No. 2, pp. 300-304.
- CARY E.E., ALLAWAY W.H. and OLSON O.E. (1977) – b : Control of chromium concentrations in food plants. 2. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 25, No. 2, pp. 305-309.
- CHROSTOWSKI P.C., DURDA J.L. and EDELMANN K.G. (1991) - The use of natural processes for the control of chromium migration. *Remediation/Summer 1991*.
- DAHLGREN S.E. (1972) - The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. *Brit. Wood Pres. Assoc. Ann. Conv.*, pp. 109-128.
- DAHLGREN S.E. (1974) - Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Part IV. Conversion reaction during storage. *Holzforshung*, Vol. 28, pp. 58-61.
- DAHLGREN S.E. (1975) - Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Part V. Effect of wood species and preservative composition on the leaching during storage. *Holzforshung*, Vol. 29, pp. 84-95.
- DAHLGREN S.E. (1975) - Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Part VI. The length of the primary precipitation fixation period. *Holzforshung*, Vol. 29, pp. 130-133.
- DAHLGREN S.E. and HARTFORD W.H. (1972) - Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives Part II. Fixation of Boliden K33. *Holzforshung*, Vol. 26, pp. 62-69.
- DAHLGREN S.E. and HARTFORD W.H. (1972) - Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Part I. pH behaviour and general aspect of fixation. *Holzforshung*, Vol. 26, pp. 62-69.
- DAHLGREN S.E. and HARTFORD W.H. (1972) - Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Part III. Fixation of Tanalith C and comparison of different preservatives. *Holzforshung*, Vol. 26, pp. 142-149.
- DARRAH P.R. (1993) – N° spécial nutrition, Plant a. Soil, 155-156, pp. 1-20.
- DAWSON B.S.W., PARKER G.F., COWAN F.J. and HONG S.O. (1991) - Interlaboratory determination of copper, chromium and arsenic in timber treated with preservative. *Analyst*, Vol. 116, pp. 339-346.
- DAY P.R. (1965) – Particle fractionation and particle size analysis. In: *Methods of soil Analysis; Part I, Physical and mineralogical methods* (eds C.A. Black et al.), pp. 545-567.
- DeGROOT R.C., POPHAM T.W., GJOVIK L.R. and FOREHAND T. (1979) - Distribution gradients of arsenic, copper and chromium around preservative-treated wooden stakes. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 8, No. 1, pp. 39-41.
- DELTOMBE E., De ZOUBOV N. and POURBAIX M. (1966)- Chromium. In *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution* (Edited by Pourbaix M.), pp. 256-271, Pergamon Press, Oxford.
- DEUTSH M. (1972) – Incidents of chromium contamination of ground waters in Michigan. In: *PETTYJOHN W.A. (eds.), Water quality in a stressed environment*, pp. 149-159. Burgess Publishing co. Minneapolis, Minn..

- DONNER H.E. (1982) - Chloride as a factor in mobilities of Ni(I), Cu(II), and Cd(II) in soil. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 42, pp. 882-885.
- DUCHAUFOR P. (1995) - Pédologie. Sol, végétation, environnement. 4^e édition, MASSON.
- EARY L.E. and RAI D. (1987) – Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxyde. *Environmental Science and Technology*, Vol.21, pp.1187-1193.
- ELSASS F. and JAUNET A.M. (1999) – Utilisation des microscopies électroniques analytiques pour la spéciation physique des éléments métalliques. *Les Cahiers des Clubs CRIN, Club CRIN Environnement et Ministère de l'Environnement*.
- FENDORF S.E. (1995) - Surface reaction of chromium in soils and waters. *Geoderma*, Vol. 67, pp. 55-71.
- FENDORF S.E., ZASOSKI R.J. and BUREAU R.G. (1993) - Competing metal ion influences on Cr(III) oxidation by δ -MnO₂. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 57, pp. 1508-1515.
- FRISSEL M.J., POELSTRA P. and REINIGER P. (1975) – Behaviour of chromium in aquatic and terrestrial food chains. *Commission of the European Communities, Joint Nuclear Research Centre, Ispra, and EURATOM-ITAL, Luxembourg (EUR 5337e)*, p. 27.
- FRONTIER S., DAVOULT D., GENTILHOMME V. and LAGADUC Y. (2001) – Statistique pour les sciences de la vie et de l'environnement. *Dunod*.
- FROST R.R. and GRIFFIN R.A. (1977) – Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am., J. Vol. 41*, pp. 53-57.
- GERRITSE G.G. and VAN DRIEL W. (1984) – The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils. *J. of Env. Qual.*, Vol. 13, pp. 197-204.
- GOLDBERG S. and GLAUBIG R.A. (1988) – Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. Vol. 52, pp; 1297-1300.
- GOODGAME D.M., HAYMAN P.B. and HATHWAY D.E. (1984) – Formation of water soluble chromium V by the interaction of humic acid and the carcinogenic chromium(VI). *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 91, pp. 113-115.
- GRIFFIN R.A., AU H.K. and FROST R.R. (1977) – Effect of pH on adsorption of chromium from landfill leachate by clay minerals. *J. envir. Sci. Hlth ser., A 12*, pp. 431-449.
- GROVE J.H. and ELLIS B.G. (1980) – Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 44, pp.238-242.
- GUPTA S.K. and CHEN K.Y. (1978) – Arsenic removal by adsorption. *Journal WPCF*, pp. 493-506.
- HEM J.D. (1977) - Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 41, pp. 527-538.
- HEM J.D. and LIND C.J. (1983) – Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 47, pp.2037-2046.
- HERMS U. and BRUMMER G. (1982) – Influence of different types of natural organic matter on the solubility of heavy metals in soils. *In : Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge*, pp. 209-214.
- HILLEL D. (1971) – Soil and water. Physical principles and processes. *Academic Press, New York*.
- HINGSTON F J; POSNER A M; QUIRK J P (1974) - Ion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.* Vol. 25, pp. 16-26.
- HIRNER A.V. (1992) - Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *Int. j. environ. anal. Chem.*, Vol. 46, pp. 77 – 85.
- HODGSON J.F., LINDSAY W.L. and TRIERWEILER J.F. (1966) - Micronutrient cation complexing in soil solution : II. Complexing of zinc and copper in displaced solution

- from calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Vol. 30, pp. 723-726.
- HOGG D. S., MCLAREN R. G. AND SWIFT R. S. (1993) - Desorption of copper from some new zealand soils. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 57, No 2, pp. 361-366.
- HOLLANDE G.E., ORSLER R.J. (1995) - Methods for the assessment of wood preservative movement in soil. *Proceeding of the 3rd International Wood preservation Symposium: The Challenge – Safety and Environment*, pp. 118-145.
- HUFFMAN E.W. (1973) – *Ph.D. Thesis, Cornell University, Ithaca, New York.*
- IFEN (2002) – Chiffres-clés de l'environnement. *NIRASCOU F. and VENUAT M., ISBN 2-9-911089-49-9.*
- JAMES B.R. and BARTLETT R.J. (1983) - Behaviour of chromium in soils: VI. Interaction between oxidation-reduction and organic complexation. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 12, No 2, pp. 173-176.
- JAMES B.R. and BARTLETT R.J. (1983) - Behaviour of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 12, No 2, pp. 177-181.
- JAMES B.R. and BARTLETT R.J. (1983) - Behaviour of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 12, No 2, pp. 169-172.
- JERMER, J. (1990) - Production of preservative-treated wood in some countries. *IRG Document No. 3598.*
- JOHNSON C.A. and XYLA A.G. (1991) – The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH). *Geochemica et Cosmochimica acta*, Vol. 55, pp. 2861-2866.
- KELSALL Y., ALLISON M., ALLISON G., TUROCZY N., STAGNITTI F., NISHIKAW A. and MORITA M. (1998) - Leaching of copper, chromium and arsenic in a soil of south west Victoria, Australia. *Toxicological And Environmental Chemistry*, Vol. 70, pp. 375-384.
- KENT D.B., DAVIS J.A., MAEST A.S. and REA B.A. (1989) – Field and laboratory studies of transport of reactive solutes in groundwater. In *Proc. 6th Int. Conf. Water-Rock Interaction (Edited by Miles D.L.)*, pp. 381-383.
- KINNIBURGH D.G. (1986) – General purpose adsorption isotherm. *Environ. Sc. Technol.*, Vol. 20, pp. 895-904.
- KORTE N.E., SKOPP J., FULLER W.H. NIEBLA E.E. and ALESII B.A. (1976) - Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science*, Vol. 122, No. 6, pp. 350-359.
- KRAUSKOPF K.B. (1972) – Geochemistry of micronutriments. In *Micronutriments in Agriculture. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, Wisc.*
- KU H.F. KATZ B.G. SULAM D.J. and KRULIKAS R.K. (1978) – Scavenging chromium and cadmium by aquifer material, South Farmingdale, Massaquequa area, Long Island New York. *Grounwater*, Vol. 16, pp.112-118.
- LAPIDUS L. and AMUNDSEN N.R. (1952) – Mathematics of absorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.*, Vol. 56, pp. 984-988.
- LEBOURG A., STERCKEMAN T., CIESSIELSKI H. and PROIX N. (1996) - Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, Vol. 16, pp. 201-215.
- LECOMTE P. (1998) – Les sites pollués. Traitements des sols et des eaux souterraines. *Technique & Documentation, Paris.*

- LEHMANN R.G. and HARTER R.D. (1984) - Assessment of copper-soil bond strenght by desorption kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 48, pp. 769-772.
- LEXMOND T.M. (1981) – A contribution to the establishment of safe copper levels in soil. *In: Copper in animal wastes and sewage sludge*, pp. 162-183.
- LIN Z. and PULS R.W. (2000) - Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, Vol. 39, pp. 753-759.
- LISK D.J. (1972) – Trace metals in soils, plants, and animals. *Adv. Agron.*, Vol. 24, pp. 267-325.
- LUND U. and FOBIAN A. (1991) - Pollution of two soil by arsenic, chromium and copper, Denmark. *Geoderma*, Vol. 49, pp. 83-103.
- MAEDA S. (1994) – Biotransformation of arsenic in the freshwater environment. In *Arsenic in the Environment, Part I : Cycling and Characterization*, edited by O.Nriagu J..
- MANCEAU A. and CHARLET L. (1992) – X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxyde-water interface. I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.148, pp.425-442.
- MANN A.W. and DEUTSCHER R.L. (1977) - Solution geochemistry of copper in water containing carbonate, sulphate and chloride ions. *Chemical Geology*, Vol. 19, pp. 253-265.
- MASSCHELEYN P.H., DELAUNE R.D. and PATRICK W.H. (1991) - Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technologie*, Vol. 25, No. 8, pp. 1414-1419.
- MATE (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement) (2001)
- MATTIGOD S.V. and SPOSITO G. (1977) - Estimated association constants for some complexes of trace metals with inorganic ligands. *Soil Sci. Soc. Am.*, Vol. 41, p. 1092.
- McBRIDE M.B. (1981) - Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. *In : Copper in soils and plants*, chap. 2, pp. 25-45.
- McBRIDE M.B. and BLASIAK J.J. (1979) – Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 43, pp. 866-870.
- McBRIDE M.B., SAUVE S. and HENDERSHOT W. (1997) - Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, Vol. 48, pp. 337-346.
- McLAREN R.G. and CAMERON K.C. (1996) – Soil science. 2nd Edition, Oxford University Press.
- McLAREN R.G. and CRAWFORD D.V. (1973) – b. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *Journal of Soil Science*, Vol. 24, pp. 443-452.
- McLAREN R.G., CAREY P.I., CAMERON K.C. ADAMS J.A. and SEDCOLE J.R. (1994) - Effect of soil properties and contact period on the leaching of copper, chromium and arsenic through undisturbed soils. 15th World Congress of Soil Science, Acapulco, Mexico, Vol. 3a, Commission II: Symposia.
- McNAUGHTON M.G. (1975) – Adsorption of chromium(VI) at the oxide-water interface. *Interim report July 1974 – June 1975*, Env. Chem. Div., Environics Directorate, Air Force Civil Eng. Center, Tyndal AFB, Fla.
- MERTZ W. (1969) – *Physiol. Rev.*, Vol. 49, pp. 163.
- MICHARD G. (1989) - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Publisud*, 357 p.
- MICKLEWRIGHT J.T. (1988) – Wood preservative statistics, 1986. Report to the wood preserving industry in the United States. *Proc. Am. Wood Preserv. Assoc.*, Vol. 84, pp. 343-352.
- MINNICH M.M. and McBRIDE M.B. (1986) – Effect of copper activity on carbon and nitrogen mineralization in field-aged copper-enriched soils. *Plant and soil*, Vol. 91, pp. 231-240.

- MINNICH M.M. and McBRIDE M.B. and CHANEY R.L. (1987) – Copper activity in soil solution: II. Relation to copper accumulation in yung snapbeans. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, Vol. 51, pp. 573-578.
- MOREL F.M. (1983) – Principles of aquatic chemistry. *Wiley, New York*.
- MURRAY J.W., DILLARD J.G., GIOVANOLI R., MOERS H. and STUMM W. (1985) - Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and aging. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 49, pp. 463-470.
- MUSIC S., RISTIC M. and TONKOVIC M. (1986) – Sorption of chromium(VI) on hydrous iron oxides. *Z. Wass. Abwass. Forsch.*, Vol.19, pp.186-196.
- NAKAYAMA E., KUWAMOTO T., TSURUBO S., TOKORO H. and FUJINAGA T. (1981b) – Chemical speciation of chromium in sea water. 1.Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium(III). *Analyt. Chim. Acta*, Vol. 130, pp. 289-294.
- NIREL P.M., MOREL F. M. (1990) - Pitfalls of sequential extractions. *Water Res.*, Vol. 24, pp. 1055–1056.
- OADES J.M. (1993) – The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma*, Vol. 56, pp. 377-400.
- ONKEN B.M. and HOSSNER L.R. (1996) – Determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. *Soil Sciences Society of American Journal*, Vol. 60, pp. 1385-1392.
- OSCARSON D.W., HUANG P.M., DEFOSSE C. and 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, pp. 50-51.
- PATERSON S.J., FREEMAN T.J. (1998) - Timber treatment contamination issues from timber preserving activities in Canterbury. *Technical Report, Beca Steven*.
- PAUL E.A. and CLARK F.E. (1989) – Soil microbiology and biochemistry. *Academic Press*.
- PAYA PEREZ A.B., GOTZ L., KEPHALOPOULOS S.D. and BIGNOLI G. (1988) – Sorption of chromium species on soil. In *Heavy Metal in the Hydrocycle. (Edited by ASTRUC M. and LESTER J.N.)*, pp. 59-66. *Selper, London*.
- PERLMUTTER N.M., LIEBER M. and FRAUENTHAL H.L. (1963) – Movement of waterborne cadmium and hexavalent chromium wastes in South Farmingdale, Nassau County, Long Island, New York. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 475-C*, pp. 179-184.
- PIERCE M.L. and MOORE C.B. (1980) - Adsorption of arsenic on amorphous iron hydroxyde from dilute aqueous solution. *Environmental Science and technology*, Vol.14, No. 2, pp. 214-216.
- PLOTNIKOV V.I., KOCHETKOV V.L. and GIBOVA E.G. (1967) – *Zh. Anal. Khim.*, Vol. 22, pp.86.
- PNUE (1994) - Aspects environnementaux de la préservation industrielle du bois. *Rapport Technique N° 20*.
- PROKISCH J., KATZ S.A. KOVACS B. and GYORI Z. (1997) – Speciation of chromium from industrial wastes and incinerated sludges. *Journal of Chromatography*, Vol. 774, pp.363-371.
- QUEVAUVILLER P., VAN DER SLOOT H.A., URE A., MUNTAU H., GOMEZ A., RAURET G. (1996) - Conclusions of the workshop : harmonization of leaching extraction tests for environmental risk assessment. *Sci. total environ.*, Vol. 178, pp. 133-139.
- RAI D., EARY L.E. and ZACHARA J.M. (1989) – Environmental chemistry of chromium. *The Science of Total Environment*, Vol. 86, pp. 15-23.
- RAI D., SASS B.M. and MOORE D.A. (1987) – Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorg. Chem.*, Vol. 26, pp. 345-349.

- RAI D., ZACHARRA J.M., EARY L.E., GIRVIN D.C., MOORE D.A., RESCH C.T., SASS B.M. and SCHMIDT R.L. (1986) – Geochemical behaviour of chromium species. *Interim Report EPRI EA-4544, E.P.R.I., Palo Alto, Calif.*
- RAI D., ZACHARRA J.M., SCHWAB A.P., SCHMIDT R.L., GIRVIN D.C. and ROGER J.E. (1984) – Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration, Vol. 1, A critical review. Final Report. *EPRI EA-3356, E.P.R.I., Palo Alto, Calif.*
- RASMUSSEN G. & ANDERSEN S. (1999) - Episodic release of arsenic, copper and chromium from a wood preservation site monitored by transplanted aquatic moss. *Water, Air and Soil Pollution, Vol. 109, pp. 41-52.*
- RAURET G. (1998) - Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta, Vol. 46, pp. 449-455.*
- RIBEIRO A.B. and NIELSEN A.A. (1997) - An application of discriminant analysis to pattern recognition of selected contaminated soil features in thin sections. *Geoderma, Vol. 25, pp. 253-262.*
- RICHARD F. and BOURG A. (1991) - Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Research, Vol. 25, No. 7, pp. 807-816.*
- RIMSTIDT J.D., BALOG A., WEBB J. (1998) - Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. cosmochim. acta., Vol. 62, pp. 1851-1863.*
- ROBBE D., MARCHANDISE P., THOME C. and RUBAN G. (1984) – Campagne 1981 de l'inventaire national du degré de pollution des eaux superficielles. Interprétation des résultats obtenus sur les sédiments. *Report of Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, Bourguenais, France.*
- ROBERT M. (1996) – Le sol : Interface dans l'environnement, ressource pour le développement. *Science de l'Environnement.*
- ROMKENS P., HOENDERBOOM G. and DOLFING J. (1999) - Copper solution geochemistry in arable soils: Field observation and model application. *Journal of Environmental Quality, Vol. 28, No. 3 pp. 776-783.*
- RUELLAN A. and DOSSO M. (1993) – Regards sur le sol. *Universités Francophones, eds. Foucher Aupelf.*
- SADIQ M. (1997) - Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution, Vol. 93, pp. 117-136.*
- SADIQ M., ZAIDI T.H. and MIAN A.A. (1983) - Environmental behaviour of arsenic in soils: Theoretical. *Water, Air and Soil Pollution, Vol. 20, pp. 369-377.*
- SANDERS J.R. and BLOOMFIELD C. (1980) – the use of adsorption equations to describe copper complexing by humified organic matter. *J. Soil Sci. Vol. 31, pp. 633-641.*
- SAS Institute, Inc. (1985) – SAS users guide, version 5. *SAS Institute, Cary, NC.*
- SASS B.M. and RAI D. (1987) – Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxyde solid solutions. *Inorganic Chemistry, Vol. 26, pp. 2228-2232.*
- SAUVE S., Mc BRIDE M.B., and HENDERSHOT W.H. (1997) – Copper solubility and speciation of in-situ contaminated soils: effect s of copper level, pH and organic matter. *Water, Air and Soil Pollution, Vol. 100, pp. 133-149.*
- SCHROEDER D.C. and LEE G.F. (1975) – Potential transformations of chromium in natural waters. *Wat. Air Soil Pollut., Vol. 4, pp. 355-365.*
- SEYFRIED M.S. and RAO P.S.C. (1987) - Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: Preferential flow effect. *Soil Science Society of American Journal, Vol. 51, pp. 1434-1444.*

- SHEEHAN P.J., MEYER D.M., SAUER M.M. and PAUSTENBACH (1991) – Assessment of the human health risks posed by exposure to chromium-contaminated soils. *J. Toxicol. Environ. Health*, Vol. 32, pp. 161-201.
- SHUMAN L.M. (1982) – Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Ssc. Soc. Am. J.*, Vol. 46, pp. 1099-1102.
- SINGH D., McLAREN R.G. and CAMERON K.C. (1997) – Desorption of native and added zinc from a range of New Zealand soils in relation to soil properties. *Aust. J. Soil Res.*, Vol. 35, pp. 1253-1266.
- SPOSITO G. (1989) - The chemistry of soils. *Oxford university press*.
- STEPHENS R.W. et al. (1994) – Value assessment of the Canadian Pressure Treated Wood Industry. *Préparé pour le Service canadien des forêts, Ressources naturelles Canada en vertu du contrat #4Y002-3-0187/01-SQ*.
- STEVENSON F.J. and FITCH A. (1981) – Reaction with organic matter. In LONEGRAN J.F. ROBSON A.D. and GRAHAM R.D. (eds.), *Copper in soils and palnts*, Academic Press, New York, pp. 69-95.
- STILWELL D.E. and GORNY K.D. (1997) – Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 58, pp. 22-29.
- STOLLENWERK K.G. and GROVE D.B. (1985) - Adsorption and desorption of hexavalent chromium in alluvial aquifer near Telluride, Colorado. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 14, No. 1, pp. 150-155.
- STONE J.E. and FORDERREUTHER C. (1956) – Studies of penetration and diffusion into wood. *Tappi Journal*, Vol. 39, No. 10, pp. 679-683.
- SYLVESTER E., CHARLET L. and MANCEAU A. (1995) – Mechanism of chromium(III) oxidation by Na-Buserite. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, pp. 16662-16669.
- TEISSIER D. (1991) – Behaviour and microstructure of clay minerals. *Soil colloids and their associations in aggregates*, pp 387-415.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G. and BISSON M. (1979) – Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, Vol. 51, pp. 844-851.
- TEVISSSEN E., MARGRITA R., NICOLAS-SIMONNOT M.O., SARDIN M. and SCHWEICH D. (1994) - Transport of chromium (VI) in saturated layer of sediment : column experiment and modelling. *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Dracos & Staufer (eds).
- U.S. EPA METHOD 3050B (1996) – Acid digestion of sediments, sludges, and soils.
- VAN DER LEE (1998) – Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. *Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France*.
- VAN DER SLOOT H.A., COMANS R.N. and HJELMAR O. (1996) – Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized wastes, construction materials and soils. *The Science of Total Environment*, Vol. 178, pp. 115-126.
- VAN DER SLOOT H.A., HEASMAN L. and QUEVAUVILLIER P. (1997) – Harmonization of leaching/extraction tests. *Studies in environmental studies* 70, Elsevier, 283p.
- VAN GENUCHTEN M.T. and WIERENGA P.J. (1976) - Mass transfert studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 40, No. 4, pp. 473-480.
- VINNING G.G. (1998) – Statistical methods for engineers. *Duxburg Press*.
- WARNER J.E. and SOLOMON K.R. (1990) - Acidity as a factor in leaching of copper, chromium and arsenic from CCA-treated dimension lumber. *Environmental Toxicology and chemistry*, Vol. 9, pp. 1331-1337.

- WEHRLI B., IBRIC S. and STUMM (1990) – Adsorption kinetics of vanadyl(IV) and chromium(III) to aluminum oxide: Evidence for a two-step mechanism. *Colloids and surface*, Vol. 51, pp. 77-88.
- WHALLEY C. and GRANT A. (1993) – Phase selectivity of the BCR sequential extraction procedure. In: *Heavy Metals in the Environment I* (ALLAN R.J., NRIAGU J.O. eds.), Toronto, pp. 289-299.
- WHEATER C.P. and COOK P.A. (2000) – Using statistics to understand the environment. *Routledge Introductions to Environment Series*.
- WILKIE J.A. and HERING J.G. (1997) – Rapid oxidation of geothermal arsenic III in streamwater of the eastern Sierra Nevada. *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, pp. 657-662.
- XIAO-QUAN S. and BIN C. (1993) – Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal Chem.*, Vol. 65, pp. 802-807.
- YANG-CHU H. (1994) - Arsenic distribution in soils. *Advance In Environmental Science And Technology*, Vol 26, 17-42.
- YEATES G.W., ORCHARD V.A., SPEIR T.W. and HUNT J.L. (1994) - Impact of pasture contamination by copper, chromium, arsenic timber preservative on soil biological activity. *Biol. Fertil. Soils*, Vol. 18, pp. 200-208.
- ZACHARA J.M. GIRVIN D.C., SCHMIDT R.L. and RESCH C.T. (1987) – Chromate adsorption on amorphous iron hydroxide in the presence of major groundwater ions. *Env. Sci. Technol.*, Vol. 21, pp. 589-594.

LISTES DES ABREVIATIONS, DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Liste des abréviations

Chapitre I

ADEME : Agence de L'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
BRGM : Bureau de Recherche Géologique et Minière
CCA : Chrome, Cuivre et Arsenic
CCB : Chrome, Cuivre et Bore
EDS : Energy Dispersive Spectrometer
EPA : Environmental Protection Agency
FVT : Facteurs de Variabilité des Teneurs (teneur max. / teneur min.)
ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
IFEN : Institut Français de l'Environnement
MEB : Microscope Electronique à Balayage

Chapitre III

Batch-Indus : Batch avec sol pollué industriellement (in-situ sur une longue période)
Batch-Labo : Batch avec sol pollué au laboratoire
Col-Intact-Indus : Colonnes de sol intact (non déstructuré) pollué industriellement (in-situ sur une longue période)
Col-Intact-Labo : Colonnes de sol intact (non déstructuré) pollué au laboratoire
Col-Remanié-Indus : Colonnes de sol remanié (déstructuré, séché, tamisé) pollué industriellement (in-situ sur une longue période)
Col-Remanié-Labo : Colonnes de sol remanié (déstructuré, séché, tamisé) pollué au laboratoire
Condbm : Conductivité moyenne mesurée à partir des batchs de sol pollué industriellement
Concdm : Conductivité moyenne mesurée à partir des colonnes de sol non déstructuré et pollué industriellement
CV : Coefficient de Variation
FVC : Facteurs de Variabilité des Concentrations (concentration max.. / concentration min.)
mc : moyenne centrée
pHbm : pH moyen mesuré à partir des batchs de sol pollué industriellement
pHcm : pH moyen mesuré à partir des colonnes de sol non déstructuré et pollué industriellement
pvt : pourcentage des variations totales
Vmax : Valeur maximale
Vmin : Valeur minimale
Vpt : Volume poral total d'une colonne de sol

Chapitre IV

>2mm : Proportion de la fraction granulométrique supérieure à 2 mm
Arg : Fraction granulométrique argileuse (< 2 μ m)
Chlo : Proportion en chlorite dans la fraction granulométrique inférieure à 2 μ m
Chlo : Proportion en chlorite dans la fraction granulométrique inférieure à 2 μ m
DIF_{max} : Différence relative DIF_{rel} maximum dans un échantillon
DIF_{moy} : Moyenne des DIF_{rel} maximum dans un échantillon

DIF_{rel} : Différence relative entre une valeur mesurée et une valeur calculée par l'équation de régression multiple
 Ech14B : Echantillon de 14 batchs
 Ech14C : Echantillons constitués de 14 colonnes de sol (une réplique de chaque colonne par échantillon (Ech14a, Ech14b, Ech14c, Ech14d))
 Ech30 : Echantillon constitué de 30 colonnes de sol
 H_0 : Hypothèse nulle à tester
 Illi : Proportion en illite dans la fraction granulométrique inférieure à 2 μm
 Illi : Proportion en illite dans la fraction granulométrique inférieure à 2 μm
 Kaol : Proportion de kaolinite dans la fraction granulométrique inférieure à 2 μm
 Kaol : Proportion de kaolinite dans la fraction granulométrique inférieure à 2 μm
 K_s : perméabilité hydraulique à saturation d'une colonne de sol
 Lim : Fraction granulométrique limoneuse (63 μm et 2 μm)
 M_{lixB} : Concentration d'un élément M d'un lixiviat de sol en batch
 M_{lixC} : Concentration d'un élément M d'un lixiviat de sol en colonne
 MO : Teneur en Matière Organique
 M_{tot} : Teneur totale en élément M d'un sol
 M_{ipB} : Teneur partielle en élément M d'un sol en batch
 M_{ipC} : Teneur partielle en élément M d'un sol en colonne
 OxM_{am} : Teneur en oxyde métallique (Fe, Al et Mn) amorphe dans un sol
 OxM_{tot} : Teneur totale en oxyde métallique (Fe, Al et Mn) dans un sol
 p : Probabilité
 PF_{105} : Perte au Feu à 105°C
 PF_{960} : Perte au Feu à 960°C
 P_{lix} : Volume poral accessible à la lixiviation du Br^-
 P_{source} : Volume poral accessible à la source de Br^-
 P_{test-t} : Probabilité de rejeter l'hypothèse H_0
 r : Coefficient de corrélation de Pearson
 R^2 : Coefficient de détermination de Pearson
 Sab : Fraction granulométrique sableuse (2mm – 63 μm)
 T_{hum} : Teneur en humidité d'une colonne sol
 XCO_3 : teneur en carbonate dans un sol

Liste des figures

Figure I.1 : Photo aérienne d'un site de traitement du bois [www.bois-ril.ch/index.htm].	5
Figure I.2 : Introduction de bois dans un autoclave [ADEME, 1998].	6
Figure I.3 : Scénarios de pollution aux CCA sur les sites de traitement [ADEME, 1998].	10
Figure I.4 : Représentation élémentaire molaire des formulations commerciales concentrées en CCA.	11
Figure I.5 : Représentation élémentaire molaire des CCA dans des bois traités et lixiviés à partir des bois traités.	12
Figure I.6 : Représentation élémentaire molaire des CCA dans des sols contaminés en surface.	17
Figure I.7 : Exemples de teneurs de CCA dans des profils de sol contaminés [Bergholm & Dryler, 1989].	18
Figure I.8 : Evolution des proportions des CCA entre différentes sources de contamination.	19
Figure I.9 : Schéma d'échantillonnage. a : Echantillonnage en surface ; b : Echantillonnage selon un profil ; c : Echantillonnage d'un agrégat intact.	27
Figure I.10 : Teneurs en CCA dans les 10 cm d'épaisseur des sols répartis sur les différentes zones des sites de traitement du bois.	29
Figure I.11 : FVT des CCA dans les 10 cm d'épaisseur des sols en fonction des zones.	30
Figure I.12 : Représentation élémentaire molaire des CCA dans différents milieux.	31
Figure I.13 : Exemple (B2) de teneurs en CCA, Ca, Mn et Al dans des profils de sols contaminés.	32
Figure I.14 : Schéma interprétatif de l'hétérogénéité des teneurs en CCA dans les sols.	33
Figure I.15 : Images MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) et spectres EDS d'un encroûtement vert autour de galets de calcaire de la zone C2.	34
Figure I.16 : Images MEB et spectres EDS de particules de la zone E1.	35
Figure I.17 : Images MEB et spectres EDS de copeaux de bois de la zone D1 (image du haut) et E1 (image du bas).	36
Figure II.1 : Schémas de structure de quelques argiles [Robert, 1996].	40
Figure II.2 : Schémas de structures de quelques oxydes [Sposito, 1989].	41
Figure II.3 : Schémas de structures de composés humiques [Andreux & Munier-Lamy, 1994].	43
Figure II.4 : Structure moléculaire du pentachlorophénol et pentachlorophénate de sodium.	44
Figure II.5 : Nature minéralogique des classes granulométriques [Ruellan, 1993].	46
Figure II.6 : Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cr dans la solution aqueuse du sol. Le domaine de précipitation de Cr_2O_3 est délimité pour une activité : $(\text{Cr}) = 10^{-6}$.	48
Figure II.7 : Diagramme de prédominance des espèces de Cr(VI) en fonction de l'activité en Cr(VI) et du pH dans le système Cr-O-H.	49
Figure II.8 : Représentation schématique d'une forme possible de complexe de citrate de Cr dans un système aqueux [James & Bartlett, 1983V].	50
Figure II.9 : Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces de Cu dans la solution aqueuse du sol. Les domaines de précipitation de CuO , Cu_2O et Cu sont délimités pour une activité : $(\text{Cu}) = 10^{-6}$.	51
Figure II.10 : Diagrammes de simulation de spéciation CHESS du système $\text{Cu(II)}_{\text{aq}} - \text{CO}_2(\text{g})$ en fonction du pH pour deux fugacités de CO_2 (les espèces dont les concentrations sont inférieures à 1 % ne sont pas représentées).	51
Figure II.11 : Diagramme Eh-pH de prédominance des espèces d'As dans la solution aqueuse du sol. Le domaine de précipitation d'As est délimité pour une activité : $(\text{As}) = 10^{-6}$.	52
Figure II.12 : Diagramme d'existence de précipités de Cr(III) en fonction du pH.	54
Figure II.13 : Diagramme Eh-pH de prédominance pour le système K-Fe-Cr-C-H ₂ O. Les lignes pointillées délimitent le domaine plus étendu de $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ lorsque le Fe(II) est considéré comme le seul réducteur du Cr(VI) [Baron & Palmer, 1996].	55
Figure II.14 : Domaine d'existence de précipités du Cu(II) en fonction du pH.	56
Figure II.15 : Adsorption du Cu par des constituants du sol en fonction du pH (1 g d'échantillon équilibré avec 200 ml d'une solution aqueuse à 5 mg/l de Cu et 0,05 M de CaCl_2). (Modifié à partir de McLaren & Crawford, 1973b).	57
Figure II.16 : Structure de la cellulose composée d'une chaîne de β -D-glucopyranose.	62

Figure II. 17 : Géochimie du Cr dans les sols.	67
Figure II.18 : Représentation des principaux processus de solubilisation/fixation du Cu(II).	68
Figure II.19 : Mode opératoire des expériences en batch pour la fixation des CCA.	71
Figure II.20 : Isothermes d'adsorption (figures de gauche) et fixation des CCA en fonction du pH (figures de droite) pour les deux sols A1nc et B4nc et l'illite.	73
Figure II.21 : Comparaison entre les données expérimentales et des simulations avec CHESS (base de donné Minteq) de la fixation du Cu et de l'As par formation de précipités ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et CuO) en fonction du pH.....	74
Figure II.22 : Photographie MEB de la fixation des CCA sous forme de nodules précipités au sein de particules d'illite.	75
Figure II.23 : Présentation des quantités de CCA fixés en fonction des formulations CCA et des sols.	77
Figure II.24 : Influence du pH et de la teneur en matière organique sur la fixation du Cr.....	78
Figure II.25 : Influence du pH et de la teneur en matière organique sur la fixation de l'As	79
Figure II.26 : Proportion de CCA lixiviés par rapport au teneurs fixées dans les sols.	80
Figure II.27 : Proportions de CCA extraits pour chaque fraction.....	84
Figure III.1 : Diagramme descriptif d'un gradient de vitesse d'eau dans un pore.....	89
Figure III.2 : Représentation schématique de l'effet de la tortuosité sur le transport.....	90
Figure III.3 : Modèle de circulation d'eau à deux régions dans les sols. a : Modèle réaliste ; b : modèle simplifié [Van Genuchten & Wierenga, 1976].....	91
Figure III.4 : Séquences du flux d'eaux dans un macropore [Beven & Germann, 1981].	92
Figure III.5 : Diagramme ternaire des concentrations en CCA lixiviés provenant de résultats tirés de la littérature (citée dans le texte).	94
Figure III.6 : Echantillonnage d'une colonne de sol intact	96
Figure III.7 : Schéma d'une colonne de sol pour les expérience de lixiviation.....	96
Figure III.8 : Concentrations en CCA des lixiviats obtenus sur les 4 Col-Intact-Indus-A1.....	101
Figure III.9 : Relation entre les concentrations en CCA lixiviés et les débits tout au long des cycles pour Col-Intact-Indus-2.....	102
Figure III.10 : Relation entre les concentrations en CCA lixiviés et les teneurs en CCA dans les sols.	102
Figure III.11 : Lixiviation des CCA à partir de Col-Intacte-Indus-A1. Les pointillés représentent les périodes entre 2 cycles de lixiviation.	105
Figure III.12 : Résultats de lixiviation des CCA par les 4 Col-Intact-Labo-A1.....	106
Figure III.13 : Résultats de lixiviation des CCA par les 4 Col-Remanié-Indus-A1.	107
Figure III.14 : Résultats de lixiviation des CCA par les 4 Col-Remanié-Labo-A1.....	109
Figure III.15 : Exemple montrant la différence des quantités de Cu lixivié par les Batches Pollués Industriellement (Batch-Indus).	110
Figure III.16 : Lixiviation des CCA en Batch-Indus.	111
Figure III.17 : Lixiviation des CCA par des sols en Batches Pollués aux Laboratoire (Batch-Labo).	111
Figure III.18 : Comparaison de la forme générale des courbes de lixiviation.....	112
Figure III.19 : Montage d'une colonne de sol non remanié pour les expériences de lixiviation.	115
Figure III.20 : Répartition des concentrations en CCA lixiviés en colonne en fonction des teneurs dans les sols (Les teneurs en Cu et As de B4, non détectés, ne sont pas représentées).....	119
Figure III.21 : Répartition des concentrations en CCA lixiviés en batch en fonction des teneurs dans les sols.	122
Figure III.22 : Proportion de CCA lixiviés par rapport aux quantités totales au cours d'un cycle représentatif de régime de lixiviation quasi-stationnaire.....	124
Figure III.23 : Durées hypothétiques de lixiviation totale. Les barres grises et noires représentent les échantillons pour lesquels les valeurs de constat d'impact à usage sensible et non sensible respectivement sont dépassées.....	126
Figure IV.1 : Corrélation entre les concentrations de Cu lixivié, mesurées et calculées à partir de différentes équations (Equ. IV-2-3, 2-4 et 2-5 pour SMH et IV-2-5 pour GVD). [McBride et al, 1997].	136

Figure IV.2 : Corrélation du Cu^{2+} soluble ($\mu\text{g/l}$) dans les sols avec la solubilité du Cu mesurée par l'équation (IV-I-6) avec les données de Minnich et al (Carrés vides mesures EIS et ronds pleins mesures DD).	138
Figure IV.3 : Exemple de diagrammes de fréquences des concentrations en Cr et Cu et de leurs transformées logarithmiques. Le Cr montre une bonne normalisation logarithmique alors que celle du Cu est moins bonne.	142
Figure IV.4 : Corrélation entre $\log(\text{Cr}_{\text{lixC}}+1)$ et $\log(\text{Cr}_{\text{tpC}})$.	144
Figure IV.5 : Corrélation entre $\log(\text{Cu}_{\text{lixC}}+1)$ et a : $\log(\text{Cu}_{\text{tpC}})$ et b : pH (La droite de régression du dessus est calculée en excluant les répliques de la zone B4 où les concentrations en Cu sont $< 1\mu\text{g/l}$, ce qui permet d'obtenir un meilleur coefficient de détermination encore très fortement significatif ($R^2 = 0,63$; $\text{Pr} < 0, 1 \%$)).	145
Figure IV.6 : Corrélation entre $\log(\text{As}_{\text{lixC}}+1)$ et a : $\log(\text{As}_{\text{tpC}})$ et b : $\log(\text{As}_{\text{tot}})$	146
Figure IV.7 : Corrélation entre $\log(\text{Cr}_{\text{lixB}}+1)$ et $\log(\text{Cr}_{\text{tpB}})$	147
Figure IV.8 : Corrélation entre $\log(\text{Cu}_{\text{lixB}}+1)$ et a : $\log(\text{Cu}_{\text{tpB}})$ et b : pH (la droite de régression du dessus est calculée en excluant B4).	147
Figure IV.9 : Corrélation entre $\log(\text{As}_{\text{lixC}}+1)$ et $\log(\text{As}_{\text{tpC}})$.	148
Figure IV.10 : Comparaison entre les valeurs de Cu_{lixC} des mesures et de celles de différents modèles. Les individus sont classés par Cu_{tpC} croissant. Les valeurs non détectées pour les mesures et nulles ou négatives calculées à partir des modèles, ne sont pas représentées.	151
Figure IV.11 : Comparaison entre Cu_{lixC} mesuré et calculé.	152
Figure IV.12 : Comparaison entre les valeurs de As_{lixC} des mesures et de celles de différents modèles. Les individus sont classés par As_{tpC} croissant. Les valeurs non détectées pour les mesures et nulles ou négatives calculées à partir des modèles, ne sont pas représentées.	155
Figure IV.13 : Comparaison des modèles pour le Cu lixivié en batch.	157
Figure IV.14 : Comparaison de la lixiviation du Cr entre batchs et colonnes.	158
Figure IV.15 : Comparaison des mesures de lixiviation du Cu en batch et en colonnes.	159
Figure IV.16 : Comparaison des mesures de lixiviation du Cu en batchs et en colonnes.	160
Figure IV.17 : Modèle correctif de calcul des concentrations de l'As lixivié en colonne à partir des mesures de l'As lixivié en batch.	161

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Sels et oxydes minéraux pour le traitement du bois [ADEME, 1998].....	7
Tableau I.2 : Production sous pression de bois traité chimiquement dans quelques pays industrialisés [Jermer, 1990].....	8
Tableau I.3 : Proportions des teneurs en oxydes de Cr, Cu et As [ADEME, 1998].....	11
Tableau I.4 : Teneurs naturelles indicatives des CCA dans les sols	13
Tableau I.5 : Exemples de valeurs guides de contamination des sols (en mg/kg).....	14
Tableau I.6 : Exemples de teneurs en CCA dans les premiers centimètres de sols contaminés sur des sites de traitement du bois (les valeurs sont arrondies pour faciliter la lecture)	16
Tableau I.7 : Identification des sites et des zones de prélèvement	21
Tableau I.8 : Comparaison des teneurs en CCA entre deux campagnes d'échantillonnage.....	26
 Tableau II.1 : Principaux constituants du sol interagissant avec les CCA.....	39
Tableau II.2 : Composants des créosotes classés par ordre alphabétique [ADEME, 1998].....	45
Tableau II.3 : Caractérisation de la solution CCA diluée à 3% à partir de la formulation concentrée Celcure type C6099.....	60
Tableau II.4 : Spéciation des CCA de SimuChess1	60
Tableau II.5 : Concentration des espèces de CCA de SimuChess2.....	61
Tableau II.6 : Diagramme schématisé de la fixation et de la spéciation des CCA dans les bois (adapté d'après Dahlgren et Hardford [Dahlgren & Hartford, 1972 III]).....	63
Tableau II.7 : Caractérisation simplifiée des sols non contaminés. Les teneurs en CCA et le pH des sols contaminés analogues sont donnés entre parenthèses	77
Tableau II.8 : Caractérisation de la solution de lixiviation	80
Tableau II.9 : Extractions séquentielles des CCA	83
 Tableau III.1 : Valeurs de toxicité des CCA dans les eaux souterraines [BRGM, 2001].....	87
Tableau III.2 : Moyennes et variations des concentrations en Cr des répliques 1, 3 et 4.....	103
Tableau III.3 : Moyennes et variations des concentrations en Cu des répliques 1,3 et 4	104
Tableau III.4 : Moyennes et variations des concentrations en As des répliques 1,3 et 4.....	104
Tableau III.5 : Comparaisons qualitatives des concentrations en CCA en fonction des techniques expérimentales	113
Tableau III.6 : Comparaisons quantitatives des concentrations en CCA (µg/l) en fonction des techniques expérimentales.....	113
 Tableau IV.1 : Corrélation entre les paramètres de Freundlich et les propriétés du sol.....	139
Tableau IV.2 : Variables sélectionnées pour les analyses de regression multiple.....	149
Tableau IV.3 : Comparaison des coefficients de régression entre différents échantillons	151
Tableau IV.4 : Perte de précision du modèle lié à la diminution de variables explicatives	153

ANNEXES

Listes des annexes

Chapitre I

Annexe A : Valeurs seuils en matière de pollution des eaux et des sols

Annexe B : Planches photographiques des sols échantillonnés

Annexe C : Variabilité des teneurs en CCA pour un même échantillon de sol

Annexe D : Teneurs partielles des CCA et de certains éléments majeurs dans les sols

Chapitre II

Annexe E : Constantes d'équilibre

Chapitre III

Annexe F : Incertitudes sur les mesures des concentrations en CCA dans les lixiviats

Annexe G : Résultats graphiques des concentrations en CCA dans les lixiviats

Chapitre IV

Annexe H : Caractérisation des sols

ABSTRACT

Copper, Chromium and Arsenic (CCA) leaching from soils contaminated at timber treatment sites

Aqueous solutions of copper, chromium and arsenic (CCA) are extensively used in the timber preservation industry, and soils at timber treatment site commonly become contaminated with these three elements. The potential mobility of CCA is of particular concern since downward leaching of the heavy metals may result in the contamination of groundwater. The aim of this study is to quantify the leaching of the CCA using laboratory column and batch experiments and to derive statistic models.

In order to conciliate the field conditions and the laboratory constraints, we have chosen to experiment the CCA leaching from long-term contaminated and non-destructured soils. In addition, destructured soils (easier to sample) have been used in batch experiment (easier to realise than column) in order to compare the results of these two different techniques.

From 5 timber treatment sites, 14 contaminated areas have been recognized and chosen to provide a wide range of physicochemical soil properties. Within each area, of about 800 cm², 4 soil core replicates (diameter 10 cm, depth 10 cm) were sampled.

The CCA soil contents vary from about 10 to several thousand mg/kg and generally show the predominance of Cu over Cr and As (Cu > Cr > As). High lateral variations and strong vertical attenuation of the signal (> 10 times) were observed. Such heterogeneities in the soil may result of an association of a fast fixation rate along the vertical direction in the macropores, and a slower diffusion in the micropores acting in all spatial directions.

Rain events were simulated experimentally by a series of leaching cycles in saturated condition. As CCA concentrations measured in each cycle quickly reach a quasi stationary state, average concentrations for each pollutant and for each soil have been estimated.

From the measured concentrations of the different CCA aqueous species (speciation), we have observed that the order of the CCA leachate concentrations is the following : Cr(VI) < Cu_{tot} / Cu²⁺ < As(V). The majority of the Cr(VI) concentrations are below the 50 µg/l toxicity level. The Cu²⁺ proportions are variable and may reach several mg/l from the soil with the highest Cu content. As(V) concentrations are high and exceed the critical values (50 µg/l) for the soil majority.

We have used statistical analysis with multiple linear regressions to link the CCA leaching concentrations with the most significant physico-chemical soil characteristics. The Cu and As concentrations are systematically correlated with the initial soil contents and with the soil pH. The best model was found for Cu, explaining 96 % of the common variations. The As model explains 94 % of the common variations but it presents some strong differences between measured values and modelled values. We could not modelise the Cr leaching. Relationships are also proposed to link batch with columns results. With care and verification, such models may be used to assess the CCA leachate concentrations by simple measures of few soil parameters.

Key words : Soil pollution, timber treatment, chromium, copper, arsenic, speciation, leaching, statistical modelisation.

RESUME

Les pratiques industrielles du traitement du bois aux CCA (Cr, Cu et As) conduisent souvent à une forte contamination des sols de ces sites industriels, et leur lixiviation naturelle par les eaux de pluie constitue un risque potentiel pour les nappes phréatiques et pour la chaîne alimentaire. Afin de contribuer à mieux évaluer ce risque, nous nous proposons de quantifier expérimentalement et de modéliser statistiquement les concentrations en CCA lixiviables à partir de ces sols.

Dans le but de concilier les conditions du terrain avec les contraintes du laboratoire, nous avons choisi d'expérimenter la lixiviation des CCA sur des colonnes de sols pollués et non déstructurés, prélevées sur des sites industriels ayant connu une longue activité. Toutefois, des prélèvements de sol déstructuré (plus simples) effectués simultanément, ont été expérimentés en batch (plus aisés à mettre en œuvre que les colonnes), afin d'évaluer la pertinence d'un diagnostic effectué en batch en lieu et place des colonnes. A partir de cinq sites préalablement reconnus, quatorze zones parmi les plus contaminées ont été sélectionnées, représentant quatorze sols différents. Sur chaque zone, nous avons délimité une surface d'environ 800 cm² pour y échantillonner 3 ou 4 répliques du sol conditionné en colonnes (10 cm de diamètre et de hauteur).

La gamme des teneurs initiales en CCA dans ces sols s'étend de quelques dizaines à plusieurs milliers de mg/kg de sol sec, et montre généralement la prépondérance du Cu devant le Cr et l'As (Cu > Cr > As). De fortes variations latérales des teneurs et une atténuation verticale très rapide du signal (> 10 fois) ont été observées. De telles hétérogénéités dans le sol peuvent résulter de l'association d'une fixation rapide le long d'une verticale dans les macropores, et d'une diffusion plus lente dans les micropores opérant dans toutes les directions du sol.

Les événements pluvieux ont été simulés en enchaînant plusieurs cycles de lixiviation en conditions de circulation saturée en eau. Les concentrations en CCA mesurées dans chacun de ces cycles atteignent rapidement un état quasi-stationnaire qui permet de proposer une moyenne des concentrations pour chaque élément, pour chacun des 14 sols.

En mesurant les concentrations de différentes espèces de CCA en solution aqueuse (spéciation), nous avons constaté que l'ordre des concentrations en CCA lixiviés est le suivant : Cr(VI) < Cu_{tot} / Cu²⁺ < As(V). La plupart des concentrations en Cr(VI) restent en dessous de la limite de la valeur-guide de 50 µg/l. Les proportions de Cu²⁺ restant variables suivant les sols (elles peuvent atteindre plusieurs mg/l pour les sols dont les teneurs sont les plus élevées). L'As(V) présente de fortes concentrations (> 50 µg/l) pour la majorité des sols.

L'analyse statistique par régressions linéaires multiples nous a permis de relier les concentrations en CCA lixiviés avec certaines des caractéristiques essentielles des sols. Les concentrations en Cu et en As lixiviés sont systématiquement corrélées aux teneurs initiales du sol et aux pH du sol. Le meilleur modèle a été établi pour le Cu, expliquant 96% des variations en commun, alors que le Cr n'a pu être modélisé. Le modèle de l'As explique quant-à lui 94 % des variations en commun avec néanmoins de fortes variations possibles entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées par le modèle. Des relations ont aussi pu être proposées pour relier les résultats des batchs à ceux des colonnes. Avec certaines précautions et vérifications, ces modèles pourraient être utilisés pour estimer les quantités de CCA lixiviés par la simple mesure de quelques paramètres du sol.

Mots-clés : Pollution des sols, traitement du bois, chrome, cuivre, arsenic, spéciation, lixiviation, modélisation statistique.